

解 説

フッ素系有機溶媒を含む2成分溶液の熱力学的性質

南朴木孝至, 小川英生, 村上幸夫

(受取日: 2008年3月31日, 受理日: 2008年4月23日)

**Thermodynamic Properties of Binary Mixtures Containing
Several Kinds of Organic Fluorine Compounds**

Takashi Minamihonoki, Hideo Ogawa, and Sachio Murakami

(Received March 31, 2008; Accepted April 23, 2008)

A number of fluorinated organic compounds has been synthesized and utilized as the alternative solvent to the chlorofluorocarbons. In order to discuss the solvent performance of hydrofluoroether (HFE) and trifluoroethanol (TFE) in aspect of the thermodynamic properties, excess molar enthalpies (H_m^E) and volumes (V_m^E) have been determined for binary mixtures containing them at 298.15 K using a home-made twin conduction type of flow microcalorimeter equipped with a pair of precision cylinder pumps and Anton-Paar vibrating tube densimeter. The first component liquid of HFE-356mec ($\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_3$), HFE-347pc-f ($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$) and HFE-449 ($\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$) and TFE, and the second component liquid of several different types of organic solvents were distilled with 1m packed column.

The H_m^E and V_m^E results for the binary mixtures containing HFE were in positive, except for the H_m^E of HFE + MEK system. H_m^E value for the TFE + water system showed endothermic mixing, except for the low TFE concentration range. On the other hand, V_m^E values for this system were negative over the whole range of concentration. H_m^E values for all the TFE + alcohol systems were exothermic and V_m^E values of these systems were in positive over the whole range of concentration. Excess partial molar enthalpy ($H_{m,i}^{E,\infty}$) and volume ($V_{m,i}^{E,\infty}$) at infinite dilution were also estimated. These results were discussed qualitatively from the viewpoint of the difference in intermolecular interactions between the pure component liquids and the mixtures. HFE and TFE are expected to be a good solvent especially for the polar solvent materials in the cleaning technology of electronic industries.

Keywords: Hydrofluoroether; Nonfluorobutylmethylether; 2,2,2-Trifluoroethanol;
Excess molar enthalpy; Excess molar volume

1. はじめに

フッ素系の有機溶媒といえば, 従来はフロンを思い浮かべる方が非常に多かったと思う。このフロンは正式にはク

ロロフルオロカーボン類 (CFCs) のことで, 炭素, 水素, 塩素, フッ素などからなる一連の化合物の総称である。このCFCsの中でも特にCFC-113は適度な沸点を有し, 且つ不燃性であることから, 電子工業や金属加工の分野では洗

浄剤や蒸気乾燥剤として多用されてきた。しかし、塩素原子を含むCFCsはオゾン層を破壊するために、モントリオール議定書に基づいて我が国を含む先進国では既に1995年末でその新たな使用や製造が全廃されている。その後も更に地球温暖化問題等の対策によって、他の有害な化学物質もその使用に対する規制が順次課せられているところである。このような状況により、現在ではハイドロフルオロエーテル類（HFEs）やフルオロアルコール類等のフッ素系有機溶媒への転換が進められている。これらの物質は塩素原子を含まないためオゾン層破壊係数が零で、地球温暖化係数も低いことが知られているが、これらの物質を含む溶液の物性についてはあまり知られていない。

フッ素系有機溶媒の一般的性質と工業利用

高価であるにもかかわらず工業現場でハロゲン置換有機溶媒が用いられるのは、引火性が低く中毒を起こしにくい事、溶剤や反応溶媒として用いても分解しにくい事、蒸留により回収や精製が容易な事等による。フッ素置換有機溶媒はフッ素の置換割合が高いほど不燃性が増し、フッ素置換炭化水素は同じ炭素数の炭化水素とくらべ沸点に大きな差がなく、分子量の割に沸点が低い。また、フッ素置換有機溶媒は一般に塩素置換有機溶媒と余り変わらない大きな密度 $d=1.1\sim1.4\text{ g cm}^{-3}$ を示す。

フッ素置換液体のこのような性質はフッ素が最も大きな電気陰性度 χ を示す元素であることによる。フッ素は陰性元素とは共有結合し、結合元素間の大きな電気陰性度の差によりイオン結合性が大きくなる。そのため結合は更に安定となり、炭素とフッ素の結合エネルギーは $B(\text{C-F})=484\text{ kJ mol}^{-1}$ となり、炭素と酸素との結合エネルギー $B(\text{C-O})=360\text{ kJ mol}^{-1}$ より大きい。したがって、フッ素は結合した元素を酸素との結合以上に大きく酸化させており、その化合物は燃焼性を失う。また、フッ素は最も小さなハロゲン元素であり、ポーリングの提唱した結合のイオン性は $Z(\text{C-F})=40\%$ とヒドロキシル基の $Z(\text{O-H})=20\%$ の倍もあり、完全にフッ素置換した炭化水素鎖の分子表面は閉殻した小さな希ガスのネオンが並んでいるような状態と考えるとわかりやすい。この構造は分子全体の分散力を低下させ、かつ表面間では静電反発が生じ易いと考えられる。したがって、完全フッ素置換化合物の分子間ポテンシャルは小さく分子量の割に低い沸点を示す。更にフッ素は原子量19と塩素の35.5より軽く小さいため、フッ素原子周囲の体積はそれほど小さくなく密度が高くなると考えられる。

溶剤として用いる場合、あまり沸点が低い（＝蒸気圧が高い）と使いにくいので、炭化水素のフッ素置換体ではなく、酸素原子を有する有機液体であるエーテル、ケトンやアルコール類など双極子-双極子相互作用や水素結合が働

き、沸点が高いものを部分的にフッ素置換した化合物のうち、100℃前後の沸点を示すものが使用されている。不完全にフッ素置換されたハイドロフルオロエーテルやハイドロフルオロアルコールは部分的に強い極性が働くため、元の非フッ素置換化合物の示す分子間相互作用の要素のうち極性相互作用部分を大きく変化させる事が予想されることから熱力学的性質がかなり食い違う事が予想される。事実、これらのフッ素置換溶媒は無極性物質より極性物質を良く溶解する傾向がある。これらのフッ素置換有機液体の溶液が示す性質を明らかにする目的で、我々はフッ素置換溶媒と様々な有機液体からなる2成分溶液の過剰熱力学関数を測定してきた。

2. 熱力学量とその測定方法

2.1 試料の精製

溶液の熱力学量を正確に求めるためには、実験に用いられる試料は高純度のものでなければならない。したがって、実験に用いた試料はすべてヘリバックを充填剤とした理論段数90段以上の各種精留塔を用いて精製するとともに、水分量の多い試料については蒸留前にモレキュラーシーブ4Aで脱水を行った。これらの精製操作により、すべての試料の純度は99.99%以上であることをガスクロマトグラフ（島津製作所、GC-17A）とカールフィッシャー水分計（京都電子工業、MKC-210）によって確認した。

2.2 過剰モルエンタルピー

過剰モルエンタルピーは、自作のフロー型熱量計^{1,2)}を用いて混合熱の測定結果から求めた。混合熱は成分1と成分2とを定温、定圧下で混合するときに、系によって吸収もしくは発生する熱量と定義される。熱力学第1法則から、圧力一定下では $dH=d'Q$ となる。混合熱の測定は一定圧力下で行われることから、混合前後の系のエンタルピー変化($\Delta_{\text{mix}} H$)を測定していることになる。また、過剰エンタルピー(H^E)は混合エンタルピーと理想混合エンタルピーとの差($H^E=\Delta_{\text{mix}} H-\Delta_{\text{mix}} H^{\text{id}}$)によって定義されるが、理想混合エンタルピー項($\Delta_{\text{mix}} H^{\text{id}}$)が零であることから、純液体同士の混合エンタルピーは過剰エンタルピーと等しい。そして、溶液1モル当たりのその値を過剰モルエンタルピー(H_m^E)という。この H_m^E 値は結局のところ、溶液状態と混合前の純粋な液体状態との熱エネルギーの差を表し、混合による溶液の熱的な安定化の指標となる。例えば、 H_m^E が負の大きな値をとるほど、溶液は熱的に安定化していると判断される。

混合熱の測定に用いられる熱量計は、これまでにそれぞれの研究目的に応じて多種多様のものが開発されている。これらの熱量計を混合方法の違いによって分類すると、フ

ロー型、連続希釈型（または滴定型）およびバッチ形に分類される。それぞれの形式について長所と短所があるが、有機溶媒同士の混合熱測定にはフロー型が適している。例えば、ポンプの流速を変えることで多くの濃度の混合熱を迅速に測定できることや、試料液体の気相が存在しない状態で測定が可能であることが挙げられる。したがって、本研究の混合熱測定には、フロー型熱量計を用いた。この熱量計の構造や測定方法の詳細については解説書³⁾に詳しく紹介されている。

2.3 過剰モル体積

過剰モル体積 (V_m^E) は、 $V_m^E = V_m - V_m^{id}$ によって定義される。 V_m^E の値は実在溶液のモル体積 (V_m) と理想混合における溶液のモル体積 (V_m^{id}) との差であり、その差は混合によって溶液を構成する成分分子のパッキングがどのように変化したかを表している。例えば、 V_m^E が負の値であれば、平均分子間距離は短くなり、溶液の成分分子は純粋状態よりも密に配置されたことが分かる。

液体の体積は密度測定結果から間接的に求められることが多い。しかし、本研究のように多数の試料液体について密度測定を行う場合、一般的なピクノメータを用いた方法では非常に長い時間と多くの試料を必要とする。したがって、本研究では迅速、且つ精密な密度測定が可能なデジタル振動型密度計 (Anton Paar, DMA-602 and 5000) を用いた。尚、これらの密度計は測定精度を向上させるために、装置の測定温度に対する制御精度を ± 0.001 °C 以内になるように改良して実験に用いた。また、試料溶液の調製は正確な濃度の溶液を調製することが可能なオニオンセルを用いて行われた。試料の調製方法や測定方法の詳細については、竹中ら⁴⁾によって報告されている。

3. ハイドロフルオロエーテル (HFE) 溶液の測定結果と考察

3.1 2種類のHFEと代表的有機溶媒との2成分系

初めに (財) 地球環境産業技術研究機構・新規冷媒等プロジェクト室から試料の提供と研究費の助成を受けて行った。2種類のハイドロフルオロエーテル (HFE) と代表的有機溶媒との2成分溶液の H_m^E と V_m^E の測定結果から述べる。これはハイドロフルオロエーテルの溶液の通性を明らかにするため行ったもので、HFEとして用いたのはHFE-347pc-f($\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$) とHFE-356mec($\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$) である。それぞれの結果をFigs.1,2に示した。⁵⁾

H_m^E の結果よりHFEの熱的性質として、以下のような一般的傾向が示唆される。

- ① ヘキサンとの系は、大きな吸熱を示し、大きく熱的に不安定化している。

- ② HFE-347pc-fとヘキサンとの系の、 H_m^E 値は頭打ちの濃度依存性を示している。25 °Cではこの系に相分離領域がないことが確認されているので、相分離に近い極めて大きな溶液濃度揺らぎにより熱的不安定化が大きくなることを示唆している。HFE-356mecとの系では、吸熱の不安定化がHFE-347pc-fとの系よりも値が小さい為か、濃度揺らぎが大きい濃度依存性は示していない。
- ③ ベンゼンとの系は、単純な濃度依存性を示している。また、絶対値はHFEの違いによる差がほとんどない。
- ④ エタノールおよび1-プロパノールとの系は、HFEの濃度が高くなるにつれて、発熱またはほとんど無熱から吸熱に転じている。この様な複雑な濃度依存性はアルコール溶液のような会合性液体に多く見受けられる。これは異種分子間会合による発熱と同種分子間会合の破壊による吸熱が起きることによる溶液内の会合数と溶液構造の局所濃度ゆらぎ (会合構造) の大きな濃度依存性が原因であると考えられている。
- ⑤ 2-ブタノンとの系は、大きな発熱を示しており、HFEとケトンは熱的親和性がよく安定化される。

- ⑥ HFE-356mec系とHFE-347pc-f系の結果は、ほぼ同様の傾向を示しているが、HFE-347pc-fの方が発熱量は大きくなる傾向にある。

次に V_m^E の結果から次のことがわかる。

- ① V_m^E の結果はすべて正 (膨張) を示し、HFEの違いにより絶対値の差はあるが各第2成分の違いに対する変化の割合はほぼ同一である。
- ② ほぼ H_m^E の順に、 V_m^E も正の値が小さくなっている。したがって、 H_m^E と V_m^E は良い相関関係にある。
- ③ ベンゼンとの系では H_m^E はHFEの違いによる差が見られなかったが、 V_m^E はHFE-347pc-f系の値がHFE-356mec系よりも1.5倍程大きい。
- ④ 一般に大きな吸熱系 (熱的不安定化) では、大きな正の V_m^E (膨張) を示すが、ヘキサンとの系はこの傾向と一致する。
- ⑤ 2-ブタノンとの系は発熱および小さな膨張を示すことから、強い異種分子間相互作用が働き、そのとき溶液構造形成のため、かさ高くなると考えられる。

H_m^E が吸熱系になりがちなのは、HFEの純粋状態のフッ素原子部分とフッ素原子部分との相互作用が混合により形成されるフッ素原子部分と炭化水素原子団との間の相互作用とあまり大きな差がない小さな相互作用となるため、混合後の異種分子間の分散力的な熱的相互作用は混合前の純液体状態の炭化水素同士の相互作用と比べ小さくなることを反映している。その上で上記の結果をまとめると、HFEと2-ブタノンとの混合では異種分子間に双極子-双極子相

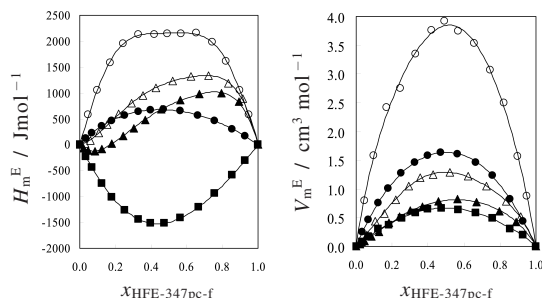


Fig.1 H_m^E and V_m^E for the (HFE-347pc-f + several kinds solvent) systems at $T = 298.15$ K: ●, (HFE-347pc-f + C_6H_6); ○, (HFE-347pc-f + C_6H_{14}); ▲, (HFE-347pc-f + C_2H_5OH); △, (HFE-347pc-f + C_3H_7OH); ■, (HFE-347pc-f + $CH_3COCH_2CH_3$).

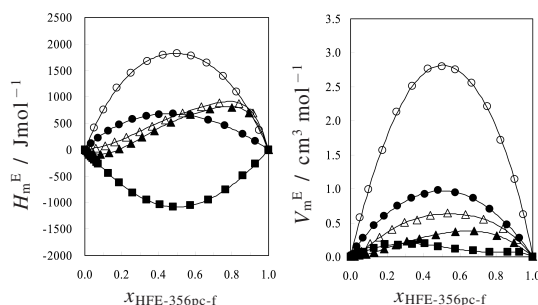


Fig.2 H_m^E and V_m^E for the (HFE-356mec + several kinds solvent) systems at $T = 298.15$ K: ●, (HFE-356mec + C_6H_6); ○, (HFE-356mec + C_6H_{14}); ▲, (HFE-356mec + C_2H_5OH); △, (HFE-356mec + C_3H_7OH); ■, (HFE-356mec + $CH_3COCH_2CH_3$).

相互作用が働き、溶液はより安定化し、やや、かさ高い構造をとる。それ以外の物質との混合では次の順に熱的に不安定化する。

2-ブタノン < ベンゼン < エタノール < 1-プロパノール < ヘキサン

また、HFEが有機溶媒同士の相互作用を弱め熱的不安定化を生じると平均分子間距離が伸びることにより溶液は膨張する。アルコールとの系ではこの不安定化に加えHFEが高濃度になるに従いアルコール同士の会合が弱められるため濃度依存性が複雑となる。二つのHFEによる違いはHFE-347pc-fの方が構造および高い沸点から極性が強いことが示唆され、このような傾向が顕著となっているようである。

3.2 HFE-449 ($C_4F_9OCH_3$) 溶液⁶⁻⁹⁾

工業的には前に述べた二つよりHFE-449が用いられる。

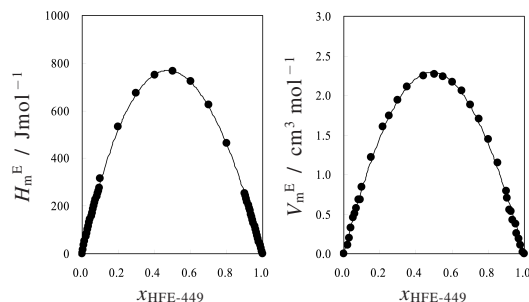


Fig.3 H_m^E and V_m^E for the (HFE-449 + $C_4H_9OCH_3$) system at $T = 298.15$ K.

HFE-449は無極性物質、非会合性あるいは自己会合性の極性物質との系統的な2成分溶液について熱力学量を測定し、それに対するエーテル型炭化水素分子中のアルキル基へのフッ素原子置換効果や溶質分子中の炭素数依存性等を検討した。

3.2.1 熱力学量に対するエーテル分子中のアルキル基におけるフッ素原子の置換効果

Fig.3にHFE-449と分子構造が類似するブチルメチルエーテル (BME) を含むHFE-449溶液の H_m^E と V_m^E の値に対する濃度依存性を示した。その結果、 H_m^E と V_m^E の値は全濃度範囲で正の値を示し、その $H_m^E(\max)$ は 769.0 J mol^{-1} 、 $V_m^E(\max)$ は $2.29 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であった。

これらの結果から、溶液は熱的に不安定で、溶液の体積は純粋状態よりも増大することが確認された。これはBME分子中のブチル基の水素をすべてフッ素原子置換したこと (HFE-449に相当) により、溶液状態では純粋状態よりも弱い異種分子間双極子-双極子相互作用が形成されるために、溶液は熱的に不安定になったと推察される。また、溶液の体積は純粋状態よりも弱い異種分子間相互作用の形成を反映し、成分分子の分子間距離が伸びたために増大したと考えられる。したがって、エーテル分子中のアルキル基に対する完全なフッ素置換は溶液を熱的に不安定化させ、溶液の体積は純粋状態よりも増大させる効果があることが明らかになった。

Fig.4には無極性物質 (アルカン)、非会合性あるいは自己会合性の極性物質 (ケトン、アルコール、エチレングリコールモノアルキルエーテル) を含むHFE-449溶液の H_m^E 値と V_m^E 値の濃度依存性を示した。これらの結果から第二成分の異なりにより H_m^E と V_m^E の最大値が大きく異なることがわかる。無極性物質であるアルカンとの混合系では、他の極性物質との混合系に比べて熱的不安定化と体積の増大が非常に大きい。これは無極性物質のアルカンとHFE-449との間では、新たに静電的な相互作用が形成されな

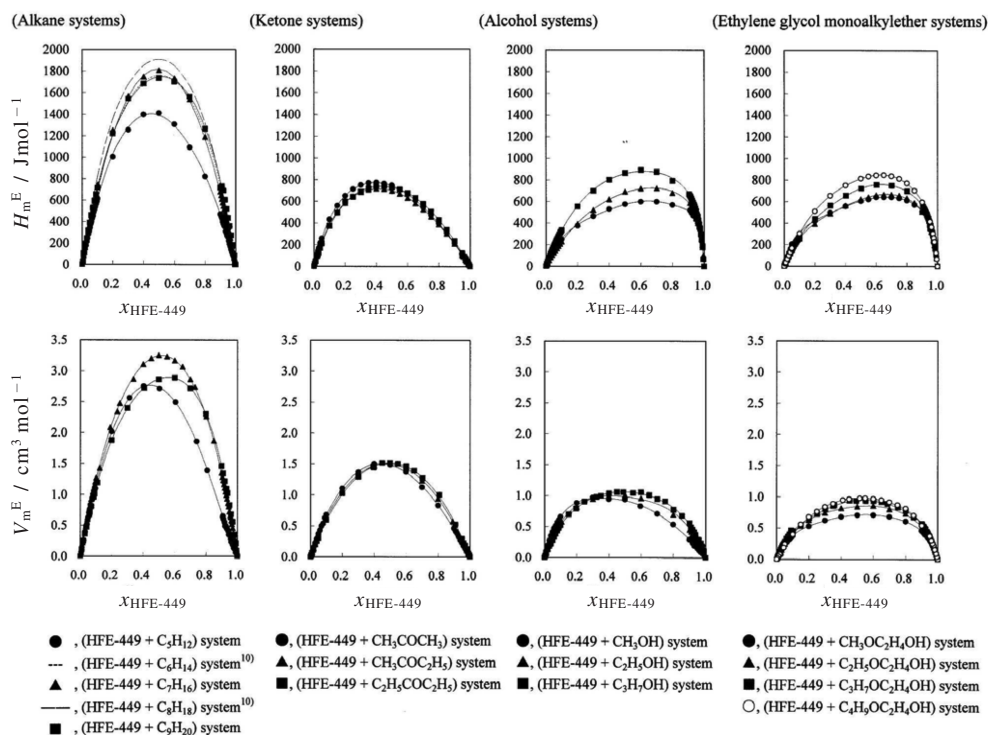


Fig.4 H_m^E and V_m^E for the (HFE-449+several kinds solvent) systems at $T=298.15$ K.

Table 1 Maximum values of H_m^E and V_m^E on the HFE-449 systems and BME systems.

Second components	n_c	HFE-449 systems		BME systems (Literature values) ^{11,12)}	
		$H_m^E(\text{max})$	$V_m^E(\text{max})$	$H_m^E(\text{max})$	$V_m^E(\text{max})$
		Jmol ⁻¹	cm ³ mol ⁻¹	Jmol ⁻¹	cm ³ mol ⁻¹
<i>n</i> -Pentane	5	1392.3	2.77		
<i>n</i> -Hexane	6	1760.0 ⁽¹⁰⁾			
<i>n</i> -Heptane	7	1820.3	3.24	307.0	0.35
<i>n</i> -Octane	8	1909.3 ⁽¹⁰⁾			
<i>n</i> -Nonane	9	1745.8	2.89		
<i>n</i> -Decane	10	phase separation	382.4	0.30	

いたためである。一方、極性物質との混合系では異種分子間で双極子-双極子相互作用や水素結合のような静電的な相互作用が形成される。この静電的な相互作用が、溶液の熱的不安定化を緩和させるために、極性物質との混合系ではアルカンとの混合系よりも熱的不安定化は小さくなり、それに起因して溶液体積の増大も小さくなったと推察される。

これらのHFE-449溶液の $H_m^E(\text{max})$ と $V_m^E(\text{max})$ の値をBME溶液の文献値^{11,12)}と比較を行った。Table 1に示したように、アルカンを含むHFE-449溶液の $H_m^E(\text{max})$ と

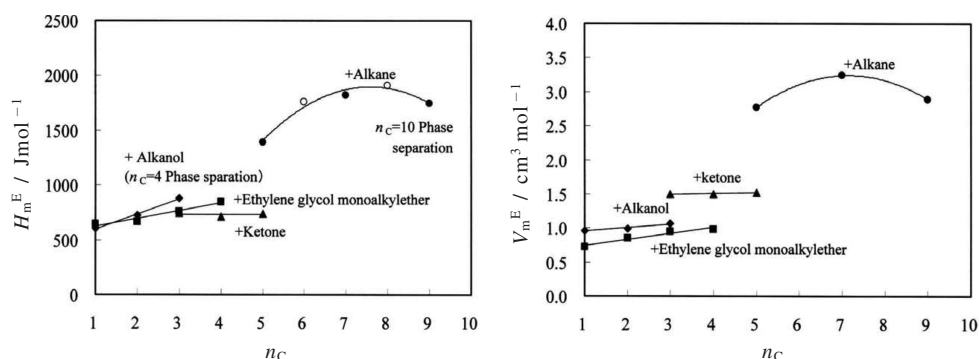
$V_m^E(\text{max})$ の値はBME溶液よりも高い値を示している。また、アルコールを含む溶液の比較でも、アルコール分子中のアルキル基の炭素数(n_c)が $n_c \geq 3$ でBME溶液よりもHFE-449溶液の方が大きくなることも確認された。

これらの比較結果からエーテル分子中のアルキル基に対する完全なフッ素置換は、溶液の熱的不安定化と体積増大をさらに大きくさせる効果があることが確認された。

一方、エーテル分子中のアルキル基に対する不完全なフッ素置換効果を確認するために、ケトンを含むHFE-449溶液の $H_m^E(\text{max or min})$ と $V_m^E(\text{max})$ の値とHFE-356mec

Table 2 Maximum and minimum values of H_m^E and V_m^E on the HFE-449 systems and HFE-356mec system.

Second components	n_C	HFE-449 systems		HFE-356 systems	
		$H_m^E(\max)$	$V_m^E(\max)$	$H_m^E(\min)$	$V_m^E(\max)$
		Jmol^{-1}	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	Jmol^{-1}	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
2-Propanone	3	774.1	1.50		
2-Butanone	4	715.0	1.50	-1083.7	1.80
2-Pentanone	5	739.0	1.52		

**Fig.5** Dependence of $H_m^E(\max)$, $V_m^E(\max)$ on the number of carbon atom n_C contained in the second component molecule. ●, ▲, ■, Experimental values; ○, Literature values.¹⁰⁾

溶液のそれを比較した結果を **Table 2** に示した。HFE-356mec は HFE-449 と分子構造が非常に類似するが、エーテル分子中のアルキル基が不完全にフッ素置換されている点で異なる。**Table 2** から明らかのように、2-ブタノンを含む HFE-449 溶液の $H_m^E(\max)$ は正の値（吸熱混合）で 715.0 Jmol^{-1} を示し、溶液は熱的に不安定化している。一方、HFE-356mec 溶液の $H_m^E(\min)$ は負の値（発熱混合）で $-1083.7 \text{ Jmol}^{-1}$ を示し、溶液は熱的に安定化している。 $V_m^E(\max)$ の値については二種類の溶液間で殆ど差は無い。したがって、エーテル分子中のアルキル基に対する不完全なフッ素置換は、溶液を安定させる効果があることが分かった。アルキル基の不完全なフッ素置換により、HFE-356mec 分子中の 2 番炭素に結合する水素原子が正に荷電 (δ^+) する。このことで HFE-356mec 分子はケトンに対してプロトン供与体として作用する。その結果、HFE-356mec とケトンとの間では、純粋状態になかった異種分子間水素結合が形成され、溶液は熱的に安定化すると推察される。

3.2.2 熱力学量に対する溶質の炭素数および構造依存性

Fig.4 に示した H_m^E と V_m^E の最大値を溶質分子（第 2 成分）の全炭素数またはアルキル基の炭素数 (n_C) に対して **Fig.5** へプロットした。その結果、殆どの溶液は溶質分子中の炭素数が増加するにつれて、 $H_m^E(\max)$ と $V_m^E(\max)$ の値も大きくなる傾向を示した。しかし、アルカンを含む

HFE-449 溶液の $H_m^E(\max)$ は $n_C=8$ のオクタンで極大を示し、 $n_C=9$ のノナンでは逆に値が低下し、 $n_C=10$ のデカンでは相分離が生じた。 $V_m^E(\max)$ の値についても同様の傾向を示した。一方、ケトンを含む HFE-449 溶液では、ケトンの炭素数が増加しても $H_m^E(\max)$ と $V_m^E(\max)$ の値は殆ど変化しなかった。

このアルカン系とケトン系が異なる傾向を示す原因を調べるために、無限希釈における部分モル過剰エンタルピー ($H_{m,i}^{E,\infty}$) と部分モル過剰体積 ($V_{m,i}^{E,\infty}$) を次式で決定した。

$$X_{m,i}^E = X_m^E - x_j \left(\frac{\partial X_m^E}{\partial x_j} \right)_{x_i}, \quad X_{m,i}^{E,\infty} = \lim_{x_i \rightarrow 0} X_{m,i}^E \quad (1)$$

ここで、 X は H または V を意味し、 $X_{m,i}^E$ および $X_{m,i}^{E,\infty}$ は過剰熱力学量 X^E の i 成分の部分モル量とその無限希釈時の値を示す。無限希釈部分モル過剰量は溶質同士の相互作用とその濃度依存性を含まないため異種分子中に溶媒和した溶質周囲の過剰な相互作用を考察するのに適している。部分モル量の濃度依存性は、さらに詳細な溶液情報をもたらすが、説明が長くなるので、ここでは等モル混合溶液の過剰量と部分モル過剰量の無限希釈量を比較して溶質同士の相互作用がある場合とない場合を比較することにした。

アルカンとの系の過剰エンタルピーと過剰体積の無限希釈部分モル量 $H_{m,i}^{E,\infty}$ と $V_{m,i}^{E,\infty}$ をアルカンの炭素数に対して

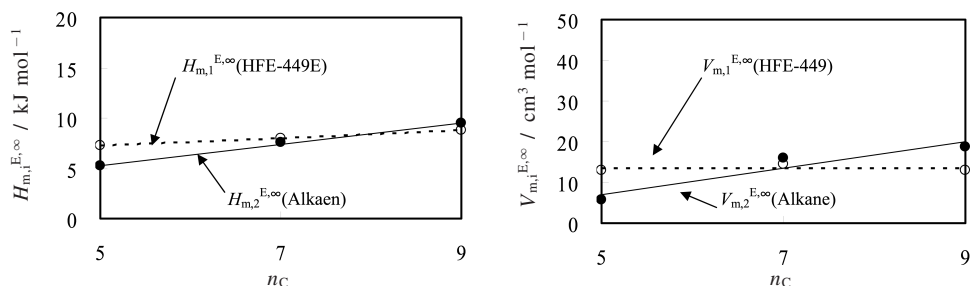


Fig.6 Dependence of $H_{m,i}^{E,\infty}$ and $V_{m,i}^{E,\infty}$ on the number of carbon atoms in the alkane molecule, n_C .

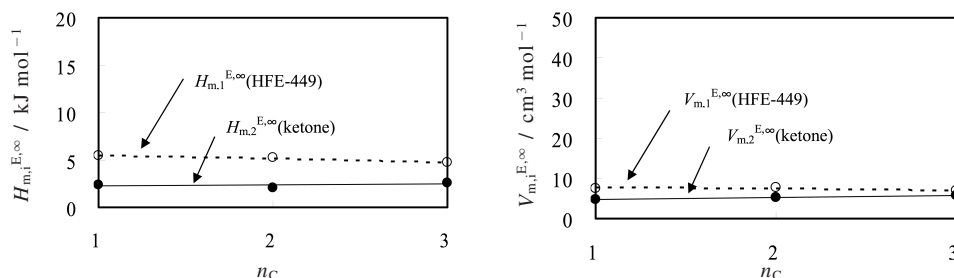


Fig.7 Dependence of $H_{m,i}^{E,\infty}$ and $V_{m,i}^{E,\infty}$ on the number of carbon atoms in the ketone molecule, n_C .

Fig.6にプロットした。HFE-449分子の $H_{m,i}^{E,\infty}$ の炭素数依存性は、アルカンの炭素数増加と共に直線的に大きくなる傾向を示した。

したがって、アルカンの炭素数増加は H_m^E 値を大きくさせる効果があるはずである。しかし、 $H_m^E(\max)$ の値が $n_C = 8$ で極大を示し、 $n_C = 9$ で値が低下するのは、エンタルピー的な不安定化が大きくなるのを防ぐために、濃度の揺らぎが増大していると考えられる。即ち、アルカンとHFE-449との混合において、2種類の分子は完全にランダム混合していない。一部のHFE-449分子同士の相互作用はアルカンとの混合によっても壊れないので、溶液の局所組成は溶液全体の組成と異なり濃度の揺らぎが生じている。その濃度の揺らぎはアルカンの炭素数が大きくなると共に増大している。そして、 $n_C = 10$ では濃度の揺らぎが大きくなりすぎるために、溶液は相分離したと推察される。 V_m^E 値についても同様の原因である。

ケトンを含むHFE-449溶液については、Fig.7に示したように $H_{m,i}^{E,\infty}$ と $V_{m,i}^{E,\infty}$ の値に対するケトンの炭素数依存性は、 H_m^E と V_m^E の傾向と同様で、炭素数が増加しても殆ど変化しなかった。

したがって、ケトンの炭素数の増加によって $H_m^E(\max)$ と $V_m^E(\max)$ の値が変化しないのは、アルキル基による分散力の相互作用の及ぼす効果にくらべ、異種分子間極性効果(双極子-双極子、双極子-誘起双極子相互作用)がよ

り大きいとと考えられる。

次に、熱力学量に対するエチレングリコールエーテル分子中のエチレンオキサイド基の数(n_{EO})、および分子末端基(R)の違いによる依存性を検討した。エチレングリコールエーテルは一般式： $C_{n_C}H_{2n_C+1}-(OCH_2CH_2)_{n_{EO}}-R$ で示される。その結果、 $n_{EO} = 1$ から $n_{EO} = 2$ への増加は溶液をミクロ的な相分離に導き、分子末端基の水酸基(OH)からメトキシル基(OCH_3)への置換については、純粋状態で水素結合が存在しないため、溶液の熱的な不安定化を小さくさせる効果があることが分かった。またジエチレングリコールジメチルエーテルを含むHFE-449溶液は、本研究で熱力学量を測定した溶液の中では最も熱的な不安定化が小さい系 $\{H_m^E(\max) = 385.1 \text{ Jmol}^{-1}\}$ であることが明らかになった。

4. 2.2.2- トリフルオロエタノール (TFE) 溶液の測定結果と考察²⁾

水またはアルコールを含むTFE溶液に関する熱力学量の測定結果をFig.8に示した。その結果、水を含むTFE溶液ではTFE濃度が高い領域で熱的に不安定化 $\{H_m^E(\max) = 708.2 \text{ Jmol}^{-1}\}$ するが、濃度の低い領域では逆に小さな安定化 $\{H_m^E(\min) = -102.1 \text{ Jmol}^{-1}\}$ を示した。その溶液の体積変化は全濃度領域で減少 $\{V_m^E(\min) = -0.66 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}\}$ した。これは水とTFEとが混合することによって、純粋状態

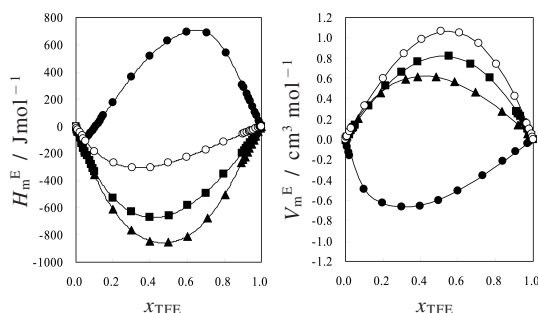


Fig.8 H_m^E and V_m^E for the TFE systems at $T = 298.15$ K: ●, (TFE + H_2O); ▲, (TFE + CH_3OH); ■, (TFE + CH_3CH_2OH); ○, {TFE + $CH_3(CH_2)_2OH$ }.

における水のかさ高い構造が破壊されるためである。したがって、成分分子は密に充填され、溶液の体積は全濃度で減少したと推察される。

一方、アルコールを含むTFE溶液では、純粋状態よりも強い異種分子間水素結合が形成されるので熱的に安定になる。その熱的な安定性はメタノールから1-プロパノールに炭素数が増加するにつれて低くなる傾向を示した。溶液の体積は純粋状態よりも増大し、アルコールの炭素数の増加に伴って更に大きくなる傾向を示した。自己会合性の強い成分液体からなる2成分溶液の場合、異種分子間でエンタルピー的に強く相互作用していても、それに伴って溶液の体積は単純に減少しない。即ち、純粋状態で成分分子はそれぞれ構造化しており、溶液状態でも同様に構造化していると推測される。したがって、溶液状態では純粋状態よりもかさ高い溶液構造をとるために体積は増大したと考えられる。

さらに、エタノールを含むTFE溶液の $H_m^E(\min)$ と $V_m^E(\max)$ の値($H_m^E = -672.3 \text{ J mol}^{-1}$, $V_m^E = 0.82 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)から、アルコール分子中のアルキル基への不完全なフッ素原子置換は溶液を熱的に安定化させる効果がある。

5. フッ素系有機溶媒の特徴的な性質

フッ素置換溶媒に見られる特徴的な性質は、以下の通りである。エーテル分子中のアルキル基に対するフッ素置換は、溶液を熱的に不安定にさせる効果がある。したがって、通常のエーテルのように溶脂性が期待されたHFEsは、無極性物質のアルカンとの混合においては大きなエンタルピー的不安定化をもたらすために積極的な溶解はしない。即ち、かろうじて混合のエントロピー効果によって溶解している程度である。HFEsは、むしろ極性物質の方が良く溶解する。それは異種分子間で静電的な相互作用が形成されることによって、熱的不安定化を緩和するためである。特にエーテル分子中のアルキル基が不完全にフッ素置換され

ているHFE-356mecやHFE-347pc-fとケトンとの混合においては、逆に溶液を熱的に安定化させる効果がある。これはアルコール分子中のアルキル基が不完全にフッ素置換されているTFEとアルコールとの溶液についても共通の性質である。したがって、TFEは通常アルコールよりも極性物質を積極的に溶解する。このようなフッ素置換溶媒の性質は、フッ素原子の大きな電気陰性度によって、フッ素原子と結合した炭素原子、およびその周囲の隣接原子との間でも大きな分極を生じること起因する。

6. 工業洗浄分野への応用

本研究の工業技術への応用についても参考に検討した。工業用洗浄・乾燥技術の分野ではHFE-449を蒸気乾燥剤と置換剤に用いた場合、乾燥シミが発生しやすいという問題がある。その問題の対策を本研究の知見を応用して実施した。

金属加工部品は加工の際、切削油を塗布するため加工後油を適当な洗剤や溶剤で洗浄（脱脂洗浄）し、洗浄剤を純溶媒に置換してその溶剤を完全に乾燥させる必要がある。その脱脂洗浄・乾燥処理における一般的な処理フローは次の通りである。

デカンで洗浄 → ヘプタンでリンス → HFE-449への置換 → HFE-449で蒸気乾燥

このフローによって金属加工部品を処理した場合のシミ発生率は10～25%であり、発生率は洗浄剤等の繰り返し使用回数によって異なる。そして、このシミはHFE-449に置換されにくいものをリンス剤として用いた場合に多発しやすく、それは金属加工部品によって洗浄槽へ持ち込まれた不揮発性の不純物（加工油、金属粉等）の影響で発生することが既に明らかになっている。このため、本研究によって得た知見から、HFE-449との熱的不安定化が大きいジエチレングリコールジメチルエーテルをリンス剤として適用した。その結果、洗浄剤の繰り返し使用によって洗浄剤中の不純物濃度が10 w/v %に上昇するまではシミが発生せず、シミの多発を抑制することに成功した。このように新規溶媒の性質を溶液論と熱力学的な観点で正確に把握した上で工業的な技術改良を行えば、その効果は確実に得られることが明らかになった。

7. おわりに

ここで取りあげた以外にもハイドロフルオロケトンやフルオロシクロアルカンなど、重要なフッ素置換化合物が合成され使用されている。これらについては研究が進んだ後、別の機会に報告したい。工業現場では溶媒を選ぶ際、技術者の勘と経験式に頼る事が多いが、本研究の場合のようにフッ素置換によって元の物質と大きくかけ離れた性質を示すものではそのような経験則は通用しない。新規物質の効果的な利用

に際し、正確な熱力学データを得ることが有効であることがここでも示された。また、相互溶解性を検討するときの性質としては過剰ギブス自由エネルギーが適しているが、溶液の精密蒸気圧測定が簡単ではないため余り行われていないのが現状であり、この点は課題である。しかし、溶液が正則溶液と見なされる場合、熱的相互作用を検討できる過剰エンタルピーおよび局所エントロピーと関連のある過剰体積は溶液の溶解性を検討する上で良い熱力学量である。

謝 辞

これらの研究を進めるに際し、多くの有益なご指導、ご助言を頂いた野村浩康名古屋大学名誉教授に感謝申し上げます。また、一連の研究は(財)地球環境産業技術研究機構・新規冷媒等プロジェクト室から試料提供と研究費の助成、住友スリーエム(株)および東邦化学工業(株)からは試料の提供、東京電機大学フロンティア共同研究センターからも研究費の補助を受けて行われたものである。

文 献

- 1) H. Ogawa and M. Kojima, *J. Thermal Anal.* **38**, 1873 (1992).
- 2) T. Minamihonoki, H. Ogawa, H. Nomura, and S. Murakami, *Thermochim. Acta* **459**, 80 (2007).
- 3) 日本化学会編「第5版実験化学講座」6巻「温度・熱・圧力」丸善, p.89 (2005).
- 4) M. Takenaka, R. Tanaka, and S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* **12**, 849 (1980).
- 5) H. Ogawa, S. Karashima, T. Takigawa, and S. Murakami, *J. Chem. Thermodynamics* **35**, 763 (2003).
- 6) T. Minamihonoki, T. Takigawa, K. Tamura, and S. Murakami, *J. Chem. Thermodynamics* **33**, 189 (2001).
- 7) T. Takigawa, T. Minamihonoki, and K. Tamura, *J. Chem. Thermodynamics* **34**, 841 (2002).
- 8) T. Minamihonoki, H. Ogawa, S. Murakami, and H. Nomura, *J. Chem. Thermodynamics* **37**, 1186 (2005).
- 9) T. Minamihonoki, H. Ogawa, S. Murakami, and H. Nomura, *J. Chem. Thermodynamics* **38**, 1254 (2006).
- 10) M. M. Elsa F. de R. Holgado, M. M. Mato, M. M. Piñeiro, E. L. Arancibia, J. L. Legido, and M. I. P. Andrade, *Fluid Phase Equilibria* **218**, 41 (2004).
- 11) L. Wang, G. C. Benson, and B. C.-Y. Lu, *J. Chem. Eng. Data* **35**, 242 (1990).
- 12) L. Wang, G. C. Benson, and B. C.-Y. Lu, *J. Chem. Thermodynamics* **22**, 173 (1990).

要 旨

環境負荷の低いフッ素系有機溶媒を含む31種類の2成分溶液について、過剰モルエンタルピーと過剰モル体積を測定した。それらの結果からフッ素系有機溶媒の熱力学的性質を明らかにした。その結果、ハイドロフルオロエーテルはアルカンのような無極性物質との溶解においては、熱的な不安定化が大きくなるために混合のエントロピー効果によってかろうじて溶解している程度である。むしろ、ハイドロフルオロエーテルは極性物質の方がよく溶解する。また、フルオロアルコールについても同様にアルコールのような極性物質を積極的に溶解することが明らかになった。

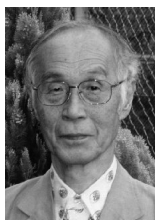
さらに、この研究の知見を応用し、工業技術的な課題である洗浄・乾燥技術の分野におけるシミ発生の防止対策を試みた結果についても参考に述べた。



南朴木孝至 Takashi Minamihonoki
東京電機大学大学院先端科学技術研究科,
Graduate School of Advanced Science
and Technology, Tokyo Denki Univ.;
シャープマニファクチャリングシステム,
Sharp Manufacturing Systems Corp.,
TEL. 072-991-0694, FAX. 072-991-
0821, e-mail: minamihonoki.takashi@
sharp.co.jp
研究テーマ：フッ素系有機溶媒を含む2
成分溶液の熱力学的研究, 半導体用精密
洗浄装置の開発
趣味：日曜大工, テニス



小川英生 Hideo Ogawa
東京電機大学理工学部サイエンス学系,
Division of Science, School of Science
and Engineering, Tokyo Denki Univ.,
TEL. 049-296-5079, FAX. 049-296-
2960, e-mail : ogawa@u.dendai.ac.jp
研究テーマ：溶液の熱力学的性質
趣味：読書, 散歩



村上幸夫 Sachio Murakami
大阪市立大学名誉教授, Osaka City
Univ., e-mail: mura1933@mve.biglobe.
ne.jp
研究テーマ：溶液の熱力学的性質
趣味：ドライブ, 海外旅行