310~420 K, 200 MPa までの 領域におけるトリフルオロエタノール水溶液の 熱力学性質の組成依存性*

加 幡 安 雄^{*1}, 上 松 公 彦^{*2}

Composition Dependence of Thermodynamic Properties for Aqueous Mixtures of 2, 2, 2-Trifluoroethanol in the Temperature Range from 310 K to 420 K at Pressures up to 200 MPa

Yasuo KABATA and Masahiko UEMATSU

The vapor-liquid-equilibrium and thermodynamic properties of aqueous mixtures of 2, 2, 2-trifluoroethanol have been studied as a function of composition based on the experimental results of bubble pressures, saturated liquid densities and PVTX properties for seven mixtures in the temperature range from 310 K to 420 K at pressures up to 200 MPa. The composition dependence of bubble pressures, saturated liquid densities, excess molar volumes, isothermal compressibilities and isobaric expansivities is reported. The behavior of these properties is discussed on the basis of the inter-molecular forces.

Key Words: Thermodynamics, Thermophysical Properties, Thermodynamic Properties, Aqueous Mixtures, Trifluoroethanol, Bubble Pressure, Saturated Liquid Density, Working Fluid

1. は じ め に

2, 2, 2-トリフルオロエタノール(CF₃CH₂OH, 以下 TFE と略記する)およびその水溶液は, 300°Cを超える高温でも熱安定性に優れ, 臨界温度, 標準沸点が高く, 蒸発潜熱も比較的大きいため, 高い温度条件で稼働する有機流体ランキンサイクルや圧縮式および吸収式ヒートポンプの作動流体として広く期待を集めている。しかしながら, TFE 水溶液の熱物性値は, 十分に解明されておらず, また TFE および水ともに極性が大きく, 分子中に水酸基を含むため, 分子間相互作用が複雑であり, その熱物性値を推算法により求めることも困難である。本研究では, 310~420 K, 200 MPa までの広い温度・圧力範囲で TFE 水溶液の沸点圧力, 飽和液体密度および液相における PVTX 性質を系統的に高精度で測定し, その気液平衡および熱力学性質の組成依存性を実験的に明らかにした。測定装置・方法および測定結果についてはすでに詳しく報告した^{(1)~(8)} ので, 本報では, それらの測定結果から明らか

となった TFE 水溶液の気液平衡および各種熱力学性質の組成依存性について報告する。

記 号

k_{ij} : 2 成分定数
 P : 圧力
 T : 温度
 V : モル体積
 V^E : 過剰モル体積
 x : TFE のモル分率
 α : 体膨張係数
 $\Delta\alpha$: 混合による体膨張係数の変化量
 κ_T : 等温圧縮率
 $\Delta\kappa_T$: 混合による等温圧縮率の変化量
 ρ : 密度
 添 字
 1: TFE の状態量
 2: H₂O の状態量
 m : TFE 水溶液の状態量

2. 測 定 結 果

本研究では, TFE 水溶液の熱力学性質の組成依存性を解明するにあたって, 金属ベローズ変容法による

* 原稿受付 平成 5 年 4 月 8 日。

^{*1} 正員, (株)東芝 (〒230 横浜市鶴見区末広町 2-4)。^{*2} 正員, 慶応義塾大学理工学部 (〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1)。

測定装置を設計・製作した⁽¹⁾⁽²⁾。変容法は、内容積が可変である試料容器を用いて、所定の温度・圧力における所定の組成をもつ混合流体の密度を測定する方法であり、1回の試料充てんで広い温度・圧力範囲の密度測定を行うことができる⁽³⁾⁽⁴⁾。測定は、310~420 K, 沸点圧力~200 MPaの温度・圧力範囲において2, 5, 15, 30, 50, 65, 85, 100 mol% TFEの純成分を含む8組成について行った。TFE純成分のPVT性質⁽³⁾、飽和蒸気圧⁽²⁾⁽⁵⁾、飽和液体密度⁽²⁾、各混合物の沸点圧力および飽和液体密度⁽⁶⁾、PVT性質⁽⁴⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾の測定結果ならびにそれらの測定結果に基づいて得られた過剰モル体積、等温圧縮率および体膨張係数⁽⁴⁾⁽⁷⁾については、それぞれ詳しく報告した。

3. 沸点圧力および飽和液体密度

TFE水溶液の沸点圧力・飽和液体密度に関しては、7組成の混合物に対して、沸点圧力については340, 360, 380, 400, 420 Kの5温度、飽和液体密度については310, 320 Kを加え7温度において測定結果を得た。

3・1 文献値との比較 TFE水溶液の等温気液平衡に関する測定は、Rochesterら⁽⁹⁾が308 Kにおいて、Cooneyら⁽¹⁰⁾が298.15 Kにおいて、大輪ら⁽¹¹⁾が379.2, 399.2, 423.2 Kの3温度において行い、その結果を公表している。図1に本研究で得られた400 Kの沸点圧力の測定結果と、399.2 Kにおける大輪らの露点および沸点圧力の測定結果を示す。大輪らのTFE純成分の測定結果は、本測定結果より約2%高い値を示している。さらに、彼らの沸点圧力の測定結果は、温度が0.8 K低いにもかかわらず本測定結果よりも高い圧力である。しかし、図1に示したように両者の組成依存性はほぼ一致している。また、Peng-Robinson式を介して比較した本研究の沸点圧力の組成依存性は、上記文献値⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾のそれとよく一致している。なお、本研究で文献検索した限りでは、TFE水溶液の飽和液体密度に関する従来の報告例はなかった。

3・2 組成依存性 TFE水溶液の沸点圧力は、測定したすべての温度で約20~100 mol% TFEの組成域においてモル分率に対しほぼ直線的に変化する。しかし、水の飽和蒸気圧はこの傾向よりもはるかに小さい値である。

飽和液体密度の組成依存性は、380 Kの温度領域では、質量分率に対してほぼ直線的に変化しているが、温度が上昇するにしたがいTFE高組成域で線形性は失われ、この傾向よりも小さい密度の値を示している。これは、TFEの臨界温度(498.53 K)との差が小さ

図1 400 Kにおける気液平衡線図

くなり、TFEの飽和液体密度の温度依存性が大きくなるためであり、400 K以上のTFEの高組成域でその影響が現れている。

3・3 沸点圧力のRaoultの法則からの偏奇

TFE水溶液の沸点圧力の本測定結果とRaoultの法則に従う理想溶液の沸点圧力との差(以下「Raoultの法則からの偏奇」と記す)は、すでに報告⁽⁶⁾したように、正であり、10 mol% TFE付近で極大を示す。この極大を示す組成における偏奇量の沸点圧力に対する比は、温度の低下とともに増大し、本研究で測定した最も低い温度である340 Kにおいて約80%に達する。本測定結果より低温域のRochesterらおよびCooneyらの測定値の傾向は、本測定結果のそれと一致している。

3・4 三次状態式による気液平衡の推算 混合流体の気液平衡の推算には三次状態式が広く用いられている。本研究では、代表的な三次状態式であるPeng-Robinson式、Soave-Redlich-Kwong式、Patel-Teja式の3式を用いて気液平衡計算を行い、本測定結果と比較した。図1に一例として、400 Kにおける計算結果を示す。ここで、各式の物質定数は臨界定数などから推算し、 k_{ij} は-0.155を用いた。露点・沸点圧力の計算結果は式により異なるが、いずれの式でも水を多く含む領域で液液気三相平衡状態が計算された。

本測定結果からは、液液気三相平衡が存在しないことは明らかであり、また、Cooney ら、大輪らも全組成域で三相平衡が存在しない気液平衡のみの結果を報告している。したがって、一般的な三次状態式を用いた通常の推算方法では TFE 水溶液の気液平衡を十分に再現することはできないものと考えられる。

本研究では、さらに、Peng-Robinson 式の物質定数および k_{ij} を本測定結果に基づいて最適化した。その結果、420 K 以上の温度では全組成域で気液平衡のみが算出されるようになったが、400 K 以下の温度では TFE の低組成域で液液気三相平衡が算出され、温度が低くなるにしたがって液液平衡の領域が広がる計算結果を得た。この液液平衡が算出される組成域は、Raoult の法則からの偏奇が極大を示す領域と一致した。また、その領域が低温ほど広がる傾向は沸点圧力の非理想性が低温ほど強くなる傾向と一致している。三次状態式で通常用いられる混合則は、異種分子間相互作用のみを考慮した単純なものであり、TFE 水溶液の気液平衡の計算にはより複雑な分子間相互作用を考慮した混合則を適用する必要があるものと考えている。

3.5 TFE 水溶液の気液平衡の特徴 TFE 水溶液は、TFE の低組成域では露点圧力と沸点圧力の差が大きく、混合物特有の性質を示すが、TFE の高組成域ではそれらの差は小さくなり、共沸混合物に近い性質を示す。TFE 水溶液の沸点圧力が Raoult の法則から正の偏奇を示すことから、TFE-TFE および H_2O - H_2O の同種分子間の分子間力は、TFE- H_2O の異種分子間の分子間力より強いと考えられる。また、TFE の飽和蒸気圧が水のそれより高いことから、 H_2O - H_2O 分子間の分子間力は、TFE-TFE 分子間の分子間力より強いと考えられる。TFE 分子は水分子に比べ大きいため、TFE 低組成域では TFE 分子は水分子に囲まれ、TFE-TFE 分子間の結合は少なく、 H_2O - H_2O 分子間および TFE- H_2O 分子間の結合が主であると予想される。したがって、TFE 分子は H_2O - H_2O 分子間の分子間力が強いにより多く気相に放出され、沸点曲線と露点曲線の差が大きくなる。TFE の組成が増加すると、 H_2O - H_2O 分子間の結合が減るため、液相と気相の組成の差は急激に小さくなる。さらに、TFE 高組成域では、TFE-TFE 分子間と TFE- H_2O 分子間の結合が主体となり、気相と液相の組成の差はほとんどなくなる。このことから、TFE-TFE 分子間と TFE- H_2O 分子間の分子間力には大きな差異はないものと考えられ、沸点圧力が示す非理想性は、おもに H_2O - H_2O 分子間の結合力が他に比べ非常に強いことに起

因していると考えられる。

4. PVTX 性質

TFE 水溶液の PVTX 性質に関しては、7 組成の混合物に対して、310 K と 320~420 K の 20 K おきの 7 本の等温線と、24~27 本の等圧線との格子点で測定を行った。TFE 水溶液の密度の測定は、大気圧下における報告が 3 報^{(12)~(14)} があるが、その圧力依存性に関して松尾ら⁽¹⁵⁾ が 298 K と 323 K において 40 MPa までの範囲で測定しているのみである。

TFE 水溶液の各組成の密度は、いずれも、圧力の上昇とともに単調に増加し、温度の上昇とともに単調に減少する。360 K 以下の低温域では各組成の等温線の傾きの変化は小さいが、それ以上の温度では TFE の組成が大きくなるのにしたがって、50 MPa 以下の低圧域で圧力に対する密度変化が大きくなる。これは、温度の上昇とともに TFE の臨界温度との差が小さくなるためと考えられる。一方、100 MPa 以上の圧力では、一定組成の各等温線の傾きは温度によらずほぼ一定となる。

5. 過剰モル体積

実在溶液の理想溶液からの偏奇の尺度として、式(1)で定義される過剰モル体積が用いられる。本研究で得られた各組成の測定温度・圧力における密度の値をモル体積に換算し、本研究で得られている TFE 純成分のモル体積と、Haar らの状態式⁽¹⁶⁾ より算出した

図 2 0.1 MPa における過剰モル体積の組成依存性

図3 測定した各温度における過剰モル体積の圧力・組成依存性

水のモル体積の値を用いて、式(1)より各測定点における過剰モル体積を算出した。得られた過剰モル体積の精度は、TFEの組成の増加にしたがって悪化するが、 $0.02 \sim 0.11 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 程度であろうと推定した。

$$V^E(T, P) = V_m(T, P) - \{xV_1(T, P) + (1-x)V_2(T, P)\} \dots\dots\dots (1)$$

図2に、本測定結果および Murto ら⁽¹²⁾, Rochester ら⁽¹³⁾, 松尾ら⁽¹⁵⁾の測定値より求めた0.1 MPaにおける過剰モル体積の組成依存性を示した。本測定結果は、全組成域で負の値を示し、その絶対値は低温ほど大きな値を示している。また、その温度・組成依存性は、文献値の傾向とよく一致している。なお、Palepu ら⁽¹⁴⁾も大気圧下における TFE 水溶液の密度を298~313 Kの4温度で測定しているが、その測定値から求めた過剰モル体積のばらつきが大きいため図2には示さなかった。

過剰モル体積の各測定温度における圧力・組成依存性を図3に示す。TFE水溶液の過剰モル体積は、340 K, 40 MPa以下の温度・圧力においてすべての組成域で負の値を示す。この結果は298 Kおよび323 Kの温度における松尾らの結果と一致した。図3に示したように各温度における過剰モル体積は、圧力の増加に伴って負の値が小さくなり、組成・温度によっては高压域で正の値になる。低压域における各組成の過剰モル体積の圧力依存性は大きい、100 MPa以上の高压で

は一定値となる傾向を示す。320 K以下の過剰モル体積は、全圧力で負の値を示し、等圧線は下に凸の形状を示す。圧力が上昇すると、過剰モル体積の絶対値は小さくなり理想溶液に近づく。340 K以上では、高压域で正の値を示す組成が現れ、等圧線は極小と極大をもつS字形となる。さらに高温になると高压域の過剰モル体積は全組成域で正の値を示し、等圧線は上に凸の形状になる。極小を示す組成は、各温度とも30 mol%付近であり、圧力の上昇とともにその組成は水側に移動する。この傾向は298 Kおよび323 Kにおける松尾らの結果と一致した。340 K以上で現れる極大を示す組成も、温度・圧力の上昇とともに水側に移動する。また、過剰モル体積のモル体積に対する比、 V^E/V は、いずれの温度・圧力でも15 mol%付近で極小を示す。

一定組成・一定圧力の過剰モル体積は、340 Kまでは温度の上昇とともに増加する。高压域の過剰モル体積は引き続き温度の上昇とともに増加するが、20 MPa以下の低压域の過剰モル体積は、360 Kから急激に減少し非理想性を増す。この傾向も、TFEの臨界温度との差が小さくなり、混合物の密度の温度・圧力依存性が大きくなることに起因しているものと考えられる。

6. 等温圧縮率

本研究で得られた各組成における密度の測定結果に基づき、等温線に沿った測定値間の階差をとることにより、TFE 水溶液の等温圧縮率を式(2)から求めた。得られた等温圧縮率の精度は $\pm 2\%$ 程度であろうと考えている。図4に各温度における式(3)で求めた混合による等温圧縮率の変化量と等温圧縮率との比、 $\Delta x_T/x_T$ 、の圧力・組成依存性を示す。

$$x_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta P} \right)_T \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta x_T(T, P) = x_{Tm}(T, P) - \{x x_{T1}(T, P) + (1-x) x_{T2}(T, P)\} \quad \dots\dots\dots (3)$$

TFE 水溶液の等温圧縮率に関する報告例は、298 K と 323 K の温度における 40 MPa までの圧力域での松尾ら⁽¹⁵⁾ による報告のみである。

水の等温圧縮率は温度・圧力による変化が小さく、大気圧下では 319 K 付近で極小値をとる。これに対して、TFE の等温圧縮率は、低圧において温度・圧力の変化に対して大きく変化し、水の値の 3~9 倍となるが、高圧ではその変化は小さく、水の値の 1.4~1.7 倍である。したがって、TFE 水溶液の等温圧縮率は TFE の組成が増えるとともにその圧力依存性は大きくなる。特に TFE 高組成域では、50 MPa 以下の圧力でその圧力依存性は急激に大きくなり、温度依存性も

増大する。一方、100 MPa 以上の圧力では、すべての組成でその圧力依存性は小さくなり、温度による変化量も小さい。特に、50~100 mol% TFE の組成域における 100 MPa 以上の圧力での等温圧縮率は、各温度・圧力における 100 mol% TFE の値と 10% 以内で一致している。

310 K における TFE 水溶液の等温圧縮率は、各等圧線が 5 mol% TFE 付近の組成で小さな極小をもつ。また、320 K においても 50 MPa 以上の圧力で 5 mol% TFE の等温圧縮率は水の値より小さい値を示している。340 K 以上の温度では等圧線の極小組成は存在しないが、340 K までは、5 mol% TFE 付近で等圧線が変曲点をもつ挙動を示す。これらの結果から判断すると、等温圧縮率が極小を示す組成は、圧力が低くなるのにしたがって水側に移る。この挙動は松尾ら⁽¹⁵⁾ が指摘した挙動と一致した。

等圧における水の等温圧縮率の温度に対する変化は、320 K 付近で極小をもつ異常性を示すが、本研究で測定した範囲では、TFE 水溶液の等温圧縮率はすべての圧力・組成で温度の上昇とともに単調に増加する。

混合による等温圧縮率の変化量、 Δx_T は、340 K 以下の低温における 10 mol% TFE 以下の低組成域および 380 K 以上の高温域における沸点圧力付近を除いた温度・組成域で正の値を示す。低温における Δx_T が

図4 測定した各温度における混合による等温圧縮率の変化量と等温圧縮率の比の圧力・組成依存性

負の領域は、等温圧縮率が極小を示す領域を含む。380 K以上の温度における各組成の Δx_T は、20 MPa付近の圧力で極大となり、低圧域では沸点圧力に近づくにしたがってその値は急激に減少する。図4に示したように、1 MPaの等圧線は、420 Kの全組成域で負の値を示す。この挙動も、TFEの臨界温度との差が小さくなり、その等温圧縮率が急激に大きくなるためである。

TFE溶液の過剰モルエンタルピーは、低温・TFE高組成域では正の値を示すが、低組成域では負の値となる⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。低組成域で過剰モルエンタルピーが極小を示す挙動は338 Kまで現れるが、それ以上の温度では全組成域で正の値を示す⁽¹⁰⁾。過剰モルエンタルピーが極小を示す組成は、298 Kでは5 mol% TFE付近であり⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、温度の上昇とともに水側に移動することが報告されている⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾。このような過剰モルエンタルピーの挙動は、混合による等温圧縮率の変化量が示す挙動と一致している。

7. 体膨張係数

本研究で得られた各組成における密度の測定結果に基づき、等圧線に沿った測定値間の階差をとることにより、TFE水溶液の体膨張係数を式(4)から求めた。得られた体膨張係数の精度は±2%程度であろうと考えている。図5に、1, 10, 25, 50, 100, 200 MPaの等

圧における体膨張係数の温度・組成依存性を示す。なお、本研究で調査した限りではTFE水溶液の体膨張係数の報告例はなかった。

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \doteq -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta T} \right)_P \dots\dots\dots (4)$$

水の体膨張係数は、323 K以下の温度では圧力の増加とともに増加するが、323 K以上では減少する。これに対して、TFEの体膨張係数は、本研究で測定した範囲では、各温度において圧力の増加とともに減少する⁽³⁾。また、低圧においては温度・圧力の変化に対して高圧におけるよりも大きく変化する。水の値と比較して、低圧では3倍程度であるが、高圧では1.5倍以下となる。したがって、TFE水溶液の体膨張係数は、50 MPa以下の低圧域においてTFEの組成が増えるとともに、その温度・圧力依存性は大きくなる。一方、100 MPa以上の圧力では、各組成の体膨張係数の圧力依存性は小さく、温度による変化量も小さい。2 mol% TFEの組成の体膨張係数は、320 Kにおいて圧力が1 MPaから200 MPaに増加するのに伴い、その値が約15%減少する。水の場合は、同じ条件で約3%の増加であり、0~2 mol% TFEの組成域において体膨張係数の圧力依存性が逆転しているものと思われる。

TFE水溶液の体膨張係数の組成依存性は、320, 340 Kの全測定圧力で極大組成を示す。この極大を示す挙動は、360 Kにおいても50 MPa以上の圧力で現れ

図5 等圧における体膨張係数の温度・組成依存性

る。それ以上の温度では極大組成を示す挙動ははっきりしなくなるが、100 MPa 以上の高压域では 30~100 mol% TFE の組成で体膨張係数がほぼ一定値を示す。400 K, 200 MPa では、TFE と水の体膨張係数の差は 18% であり、15~100 mol% TFE の組成域では、各組成の体膨張係数の値は $\pm 3\%$ 以内で一致している。

式(5)で計算される混合による体膨張係数の変化量は、全測定温度・圧力範囲で正の値を示し、30 mol% 付近で極大を示す。その値は、50 MPa 以下の各温度で $0.2 \sim 0.4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 程度の値であり、高压になるほどその値は減少し、200 MPa で $0.1 \sim 0.15 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 程度の値である。

$$\Delta\alpha(T, P) = \alpha_m(T, P) - \{x\alpha_1(T, P) + (1-x)\alpha_2(T, P)\} \dots\dots\dots (5)$$

8. トリフルオロエタノール水溶液の熱力学性質の特徴

TFE の分子量は、水の分子量の 5.5 倍であり、また、TFE 分子は直鎖構造のため、水分子に比べてかなり大きく、縦長の分子である。加えて、TFE 分子中の水酸基は、水分子と水素結合しやすい親水性を示し、逆に、エチル基は疎水性を示すため、TFE-H₂O 分子間の分子間力には方向性があり、TFE 分子と水分子の配置によってその強さは大きく変化すると考えられる。

TFE に水を少量混合させた場合、TFE 分子間に水分子が入り込むため、TFE-TFE 分子間の結合が TFE-H₂O 分子間の結合に置き変わる。TFE-H₂O 分子間の分子間力は同種分子間の分子間力より弱いため、TFE 水溶液の沸点圧力は、Raoult の法則から正の偏奇を示し、混合による等温圧縮率および体膨張係数の変化量も正の値を示す。この TFE 高組成域の液体構造は、TFE 純物質がもつ液体構造が部分的に水分子に置き変わったものと考えられ、TFE に近い構造をもつ。そのため、圧力が上昇し、分子間距離が短くなると、TFE 高組成域の等温圧縮率や体膨張係数は TFE とほぼ同じ値を示すようになる。

TFE の低組成域では TFE 分子の周りの水分子の数が多くなるため、TFE-TFE 分子間の結合は少なくなり、H₂O-H₂O 分子間および TFE-H₂O 分子間の結合が増える。TFE は、その分子中に疎水基を含むため TFE-H₂O 分子間の結合よりも H₂O-H₂O 分子間の結合がより多く形成され、また、H₂O-H₂O 分子間の分子間力は、TFE-H₂O 分子間の分子間内比べてかなり大きいので、TFE の低組成域では水の性質が強く影響する。このため、沸点圧力の Raoult の法則からの

偏奇は、TFE の低組成域で極大を示し、気液共存域では TFE が多く蒸気相に放出されるため、露点曲線と沸点曲線の差が大きくなる。より水を多く含む組成では、水が示す等温圧縮率や、体膨張係数の異常性により、TFE 水溶液の等温圧縮率の組成依存性が極小を示し、体膨張係数の圧力依存性が逆転すると考えられる。

TFE 水溶液の過剰モル体積が負の値を示すのは、TFE と水の分子の大きさが大きく異なるため、TFE-TFE 分子間の間げきを水分子が埋め、分子がより密な状態になるためと考えられる。圧力を上昇させると分子間の距離が縮まり、より安定な分子配列をとる。このため、過剰モル体積の絶対値は小さくなり、理想溶液に近づく。100 MPa 以上の高压域では、分子間距離が十分に縮まり、過剰モル体積・等温圧縮率・体膨張係数の温度・圧力・組成による変化が小さくなる。

9. おわりに

本研究では、2, 2, 2-トリフルオロエタノール水溶液の沸点圧力、飽和液体密度および液相域の PVTX 性質を 310~420 K, 200 MPa までの温度・圧力範囲において測定し、その気液平衡および熱力学性質の組成依存性を明らかにした。測定結果についてはすでに報告した^{(2)~(8)} ので、本報では沸点圧力、飽和液体密度、過剰モル体積、等温圧縮率、体膨張係数の組成依存性について報告し、さらに分子レベルの性質からそれらの特徴を検討した。

本研究で得られた測定結果は、研究室に在籍した坂部威、遠藤武実、片塩一吉、横溝祐司、山口重夫、荒井大、高田政治、杉浦一郎、園部亮二の各氏のご助力によるものであり、ここに記して深い感謝の意を表す。また、TFE の試料をご提供いただき、組成分析をお願いした旭硝子株式会社、温度計および圧力計の検定をお願いした計量研究所、装置の開発・製作にあたりご協力いただいた光高压機器株式会社 小泉光男氏に深い感謝の意を表す。

本研究は、平成 1~2 年度文部省科学研究費補助金[一般研究 B(01460120)、奨励研究(特)(01790617)]の助成を受けた。記して感謝の意を表す。

文 献

- (1) Kabata, Y. and Uematsu, M. (Lloyd, J. R. and Kurosaki, Y., eds.), *Proc. ASME/JSME Thermal Eng. Joint Conf. 1991*, ASME, 3 (1991), 457.
- (2) Kabata, Y., Yamaguchi, S., Takada, M. and Uematsu, M., *J. Chem. Thermodyn.*, 24-10 (1992), 1019.
- (3) Kabata, Y., Yamaguchi, S., Takada, M. and Uematsu,

- M., *J. Chem. Thermodyn.*, **24**-8 (1992), 785.
- (4) Kabata, Y., Takada, M. and Uematsu, M., *J. Chem. Thermodyn.*, **25**-7 (1993), 881.
- (5) Kabata, Y., Yamaguchi, S., Takiguchi, Y. and Uematsu, M., *J. Chem. Thermodyn.*, **23**-7 (1991), 671.
- (6) Kabata, Y., Takada, M., Sonobe, R., Sugiura, I. and Uematsu, M., *J. Chem. Thermodyn.*, **25**-5 (1993), 649.
- (7) Kabata, Y., Sonobe, R., Sugiura, I. and Uematsu, M., *J. Chem. Thermodyn.*, **25**-8 (1993), 1005.
- (8) Kabata, Y., Takada, M., Sonobe, R., Sugiura, I. and Uematsu, M., *J. Chem. Thermodyn.*, **25**-9 (1993), 1145.
- (9) Rochester, C. H. and Symonds, J. R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, **69** (1973), 1574.
- (10) Cooney, A. and Morcom, K. W., *J. Chem. Thermodyn.*, **20** (1988), 735.
- (11) 大輪・中岩・秋谷・川崎・白田・並木, 化技研報告書, **85**-9 (1990), 303.
- (12) Murto, J. and Heino, E. L., *Suomen Kemistilehti*, **B 39**-12 (1966), 263.
- (13) Rochester, C. H. and Symonds, J. R., *J. Fluorine Chem.*, **4** (1974), 141.
- (14) Palepu, R. and Clarke, J., *Thermochim. Acta*, **156** (1989), 359.
- (15) 松尾・田中・久保田, 材料, **41**-462 (1992), 323.
- (16) Haar, L., Gallagher, J. S. and Kell, G. S., *NBS/NRC Steam Table*, (1984), Hemisphere.
- (17) Krumbeck, M. and Schulz, S., *Thermochimica Acta*, **151** (1989), 109.
- (18) Denda, M., Touhara, H. and Nakanishi, K., *J. Chem. Thermodyn.*, **19** (1987), 539.
-