

ヘテロ原子を含むフッ素系のフロン代替物の開発

Development of CFC Alternatives Containing Fluorine and Hetero Atoms

関屋 章*・三崎 進**

Akira Sekiya Susumu Misaki

1. はじめに

人間の活動が地球という大きな器にさえ多大な影響を与えることが明かとなるにつれて、地球環境を人間活動のために破壊してはならないと言う考え方が定着し、世界的な規模での取り組みが行われつつある。

フロンによるオゾン層の破壊問題は地球環境問題のトップバッターとして検討されてきたことから、地球環境改善のためのモデルケースともなっている。国際的な同意の元にどこまで地球環境を守れるのかが注目されている。

オゾン層を守るための対策技術の中で最も重要な課題の一つが「より優れた代替化合物の開発」にあることは言うまでもない。代替化合物の選択には地球環境維持のための基本的な考え方を反映すべきであるし、このような考え方を判断基準とすることで、将来にわたり安心して使用できる優れた代替品が選択されることになる。

ヘテロ原子を含むフッ素系フロン代替物は第三世代フロンとも国内では呼ばれ、特性などの推定から、新規の代替物候補として期待されている。しかし、これらの化合物のフロン代替物としての基本的な性質は殆ど実測されておらず、未知の候補化合物となっているのが現状である。

将来にわたり安心して使用できるフロン代替化合物を確立するためには、これらヘテロ原子を含むフッ素系フロン代替物の可能性と、将来の代替物としての位置づけを明確にしておく必要がある。この様な立場から、また、より優れた代替化合物の探索研究として、ヘテロ原子を含むフッ素系の代替化合物の開発研究が

進められている。

2. これから的新規代替物

フロンの推移は図-1のようになっている。

一般にフロンという言葉はCFC：クロロフルオロカーボン、HCFC：ヒドロクロロフルオロカーボン、HFC：ヒドロフルオロカーボンをまとめた言葉である。しかし、規制される以前まで使用されてきたCFCのみを“フロン”と呼ぶ場合が現状では多くなっている。この“フロン（CFC）”に代わるフッ素系代替物としてHCFC、HFCが最初に検討された。

CFCは物性、安定性、安全性、低毒性等より最も優れた化合物として冷媒、発泡剤、洗浄剤等に使用されてきた。しかし、大気寿命が長く成層圏にまで到達して、オゾン層破壊の主原因である塩素原子を放出することから1995年末までに全廃することが決められている。

CFCに替わる代替物¹⁾は水素原子を含むことで大気寿命を短くしたHCFCとHFCであり、これらに非フロン系の代替物が加わっている。HCFC、HFCはフッ素を残すことで特性をCFCに近づけ、水素原子の導入でオゾン層の破壊、温室効果を抑えようとした化合物である。多くの種類のHCFC、HFCが開発されており、CFCよりも環境影響が非常に少ないと評価され使用されてきている。また、これらフッ素系の代替物以外にも水洗浄技術などが開発され、代替技術として普及している。

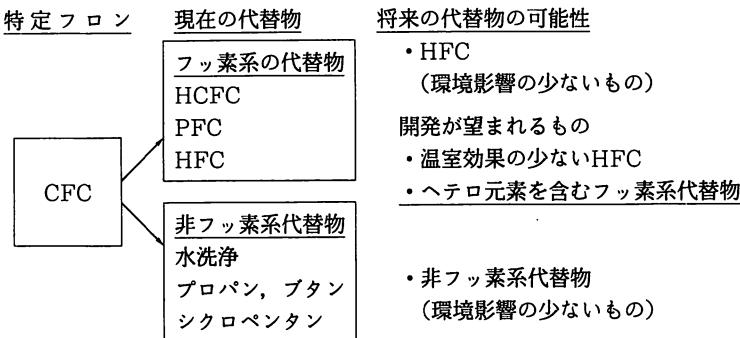
では、これでフロンの代替物は完了したのかというとそうでもない。2030年頃にはHCFCは規制されて生産できなくなり、HCFCの代替化合物の開発が望まれている。

また、HFCの中でも大気寿命の比較的長い化合物は、大気中への化合物の放出による温暖化の扱いが、地球温暖化の主要な原因である炭酸ガス対策等との関係で、今後どの様に扱われるかが未確定である。

* 通商産業省工業技術院 物質工学工業技術研究所
有機合成化学部フッ素化学研究室研究室長

〒305 茨城県つくば市東1-1

** (財) 地球環境産業技術研究機構 新世代冷媒プロジェクト室長
〒619-02 京都府相楽郡木津町木津川台9-2



CFC : クロロフルオロカーボン, HFC : ヒドロフルオロカーボン
HCFC : ヒドロクロロフルオロカーボン, PFC : ペルフルオロカーボン

図-1 CFC代替物の移り変わり

更に、代替技術については大気中への放出による温暖化は少ないととも、場合によっては機器のランニング等によるエネルギー消費量の増大による温暖化効果が問われることになるだろう。

これらの状況から、新規の代替化合物の開発はまだ必要であり、科学的な知見からまだ検討の余地のあるフッ素系の化合物は、温室効果の少ないHFCと検討が十分に行われていないヘテロ原子を含む代替物候補であろう。

また、種々の代替方法でのエネルギー消費量の変化についても今後比較し、将来にわたり安心して使用できる代替品を見極める必要がある。更に、これら代替品を用いた最終の代替システムを構築し、将来的にはこのシステムを普及する必要があるのでないだろうか。この様な位置づけの中の一点として、新規代替物として期待される化合物の一つであるヘテロ原子を含むフッ素系代替物の開発研究状況を探ってみる。

3. 研究開発

3.1 研究開発の流れ

1985年の「オゾン層保護のためのウィーン条約」の採択、「モントリオール議定書」の最初の規制である1987年の規制スケジュール等が決められる中で、民間企業を中心に代替物の開発研究が盛んに行われた。その主な研究対象はHCFCやHFCであるが、ヘテロ原子を含む代替物についても検討が開始された。ダイキン工業株式会社では酸素を含む化合物として、5フッ化プロパノール(5FP)を洗浄剤としてサンプル提供を行った。また、住友スリーエム株式会社ではペルフルオロ化合物として市販しているフロリナートを代替フロンとしても考えており、この中にフッ素化された三級アミンが含まれている。これらは何れも元々企業にあったポテンシャルに基づいて開発された化合物であろう。

表1 アドコック教授(テネシー大学)で合成し、
検討した含フッ素エーテル化合物^{a)}

化合物の構造	分子量	沸点 T _b (K)	臨界温度 T _c (K)
CF ₃ OCF ₂ CF ₂ H	186.0	270.05K	387.80K
cyclo-CF ₂ CF ₂ CF ₂ -O-	166.0	244.76K	361.55K
CF ₃ -O-CF ₂ -O-CF ₃	220.0	263.48K	372.08K
cyclo-CF ₂ -O-CF ₂ -O-CF ₂ -	182.0	251.04K	368.07K
CF ₃ -O-CF ₂ H	136.0	231.18K	353.85K
CF ₃ -O-CH ₃	100.0	249.35K	378.02K

a) International CFC and Halon Alternatives Conference,
Baltimore, Maryland, December, 1991, p. 386.

表2 EPAで絞り込まれた11個の代替物候補^{a)}

化 学 構 造 式	化合物コード	沸点 (°C)	代替CFC	備 考
CF ₂ HCF ₂ CFH ₂	HFC - 245ca	24.96	CFC - 11	
CF ₃ CH ₂ CF ₂ H	HFC - 245fa	15.3	CFC - 11	
CF ₃ CHFCF ₃	HFC - 227ea	-18.3	CFC - 12	
CF ₃ CF ₂ CF ₂ H	HFC - 227ca	-16.3	CFC - 12	
CF ₃ CF ₂ CH ₃	HFC - 245cb	-18.3	CFC - 12	
CF ₃ -O-CH ₃	HFE - 143a	-24.1	CFC - 12	エーテル
CF ₃ CHFCF ₂ H	HFC - 236ea	6.5	CFC - 114	
CF ₃ CH ₂ CF ₃	HFC - 236fa	-1.1	CFC - 114	
CF ₃ CF ₂ CFH ₂	HFC - 236cb	-1.44	CFC - 114	
CF ₂ HCF ₂ CH ₃	HFC - 254cb	-0.78	CFC - 114	
CF ₃ -O-CF ₂ H	HFE - 125	-34.6	CFC - 115	エーテル

a) EPA - 600/F - 92 - 012, march 24, 1992.

表3 海外企業での含フッ素エーテルの検討

会 社 名	状 態 況
BASF ^{a)}	発泡剤として検討 HFE - 245 : CF ₃ CH ₂ OCF ₂ H HFE - 356 : CF ₃ CHFCF ₂ OCH ₃
ICI	例えばCFC - 11の代替物として CF ₃ CF ₂ CF ₂ OCH ₃
DuPont ^{b)}	将来の冷媒候補として7種のエーテル CF ₃ OCHF ₂ , CF ₃ OCH ₂ F, CHF ₂ OCHF ₂ , CF ₃ OCH ₃ , CF ₃ OCH ₂ CF ₃ , CHF ₂ OCF ₂ CHF ₂ , CHF ₂ OCHFCF ₃
3 M ^{c)}	洗浄剤として2種のエーテルを市販予定 C ₄ F ₉ OCH ₃ , C ₄ F ₉ OC ₂ H ₅

a) T. L. Fishback et al., Proceedings of the SPI Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference, Oct. 1992, New Orleans, La., p. 23.

b) D. B. Bivens, RITE NOW, 13, 12 (1994).

c) Precision meeting Chicago, May 1995; 化学工業日報, 1995. 6. 21.

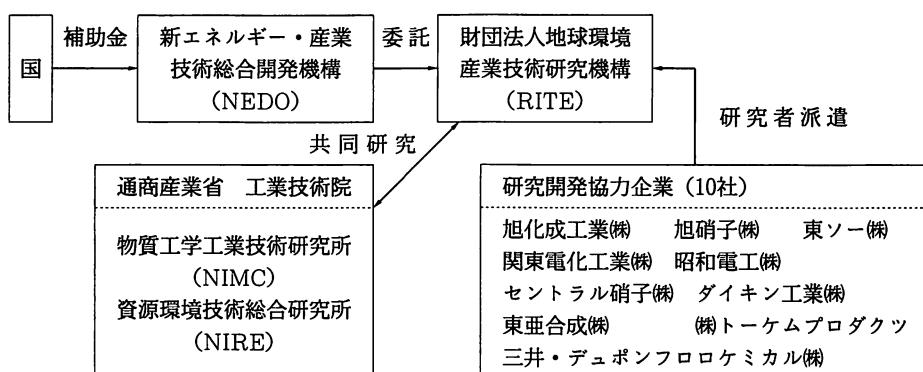


図2 「圧縮式ヒートポンプ用新規冷媒開発」の研究体制

新たに研究開発を開始した場合もある。米国ではEPA(米国環境保護庁)から1989年に委託を受けたテンシード大学のアドコック教授がエアロゾルフルオリネーションを用いて直鎖及び環状の含フッ素エーテルの合成を行った。アドコック教授が合成した化合物を表1に示す。含フッ素ジメチルエーテル類とすべてがフッ素置換された環状エーテル等が合成された。また、これらの熱特性についても報告されている²⁾。

これら化合物の熱物性や環境影響評価等を踏まえて、FPAでは含フッ素エーテル13化合物を含む代替物候補37化合物の中から11の化合物に絞り込み、この中に含フッ素エーテル2化合物が含まれている。絞り込まれた11化合物を表2に示す。

また、BASF社等の海外企業でも、含フッ素ヘテロ化合物がCFC代替物として検討されている。また、最近(1995年、5月)、アライド・シグナル社/スリーエム(3M)社が含フッ素エーテルを市販することを発表や報道している。これらの化合物の構造式等を表3に記す。

一方国内でも、米国と同様に1989年度から「フロン代替物質の開発に関する基礎的研究」が物質工学工業技術研究所(当時の化学技術研究所)で含フッ素ヘテロ化合物の合成法の開始等を目的として開始された³⁾。その後、1990年度より5年間で、国家プロジェクト「圧縮式ヒートポンプ用新規冷媒研究開発」として、含フッ素ヘテロ化合物をターゲットとした研究開発が開始された。この研究開発は国からの補助金を新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)が受け、財団法人地球環境産業技術研究機構(RITE)に委託し、RITEに民間10社が研究者を派遣し、物質工学工業技術研究所(NIMC)で、NIMCとRITEとの集中共同研究として開始した。2年後に、資源環境技術総合研究所(NIRE)が地球の新しい温暖化評価技術の開発のために環境影響評価部門に参画し、最終的には図2に示す研究体制で実施された。

更に、このプロジェクトの第2期的な位置づけを持って、1994年度より同様の国家プロジェクト「エネルギー使用合理化新規冷媒等研究開発」が含フッ素ヘテロ化合物の新規な冷媒、発泡剤、洗浄剤の開発を目的として開始されている。

国家プロジェクト「圧縮式ヒートポンプ用新規冷媒研究開発」では、含フッ素ヘテロ化合物を広く検証したので、以下この国家プロジェクトを中心に、含フッ素ヘテロ化合物の開発状況を述べる。

3.2 「圧縮式ヒートポンプ用新規冷媒研究開発」

3.2.1 研究の範囲

本研究は、オゾン層の破壊や地球の温暖化という環境問題に配慮したCFCに代わる新規冷媒の開発が目標であり、化合物としては分子中に酸素、窒素、ケイ素を含むフッ素化合物の可能性の追求にある。

これら化合物のCFCの代替物としての要求特性を次に示す。

- 1) オゾン層を破壊しない。
- 2) 物性がCFCに近い。
- 3) 大気寿命が必要以上に長くない。
- 4) 不燃性が望ましい。
- 5) 安定な化合物。

これらの特性を満たすことを考慮すると、化合物の化学構造はかなり限定される。オゾン層を破壊しない化合物であるためには塩素原子やヨウ素原子を含まない化合物となる。CFCに物性を近づけるためにはフッ素化合物であるべきだし、大気寿命を必要以上に長くしないためには水素原子の導入が不可欠である。しかし、多くの水素原子の導入は不燃性からはずれることになる。なお、フッ素原子の導入はオゾン層の破壊に影響しないことが知られている⁴⁾。

また、ヘテロ原子を有する安定な化合物としては、エーテル、アルコール、三級アミン、6価の硫黄化合物、ケイ素化合物が考えられる⁵⁾ことから、このプロジェクトでもこれらの化合物を検討した。しかし、候補化合物としての可能性から、エーテル化合物に重点をおいた。

3.2.2 研究開発内容

研究開発は、新規冷媒の設計研究、新規冷媒の合成及び特性の測定・評価、新規冷媒の安全性及び環境影響評価、総合評価に分けて行った。

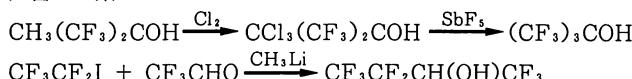
新規冷媒の設計研究では文献調査、データベースの構築や、地球の温暖化係数算出に必要な赤外吸収量の計算等、計算機を用いて分子設計を行った。これらの結果を基に、化合物の合成、合成化合物の実測による物性評価、安全性評価、環境影響評価、実測値を利用した精度の高い熱力学物性推算法の開発等を行い、総合評価に結びつけた。以下にこれらの概要を項目に分けて記す。

(1) 冷媒候補の合成

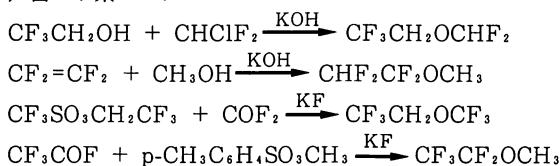
設計研究から選定した約500化合物中の約70化合物を合成した。

合成は直接フッ素化法、電解フッ素化法、金属フッ

1) 含フッ素アルコール



2) 含フッ素エーテル



3) 含フッ素アミン



4) 含フッ素アルコキシラン



図-3 含フッ素ヘテロ化合物の合成例

表4 検討化合物の特性

化 合 物	沸点 °C	粘度 cP	密度 g/cm³	表面張力 dyn/cm	熱伝導性 Kcal/m·hr·°C	蒸発潜熱 cal/g·°C	熱安定性*)
$\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$	31.62	0.339	1.141	15.84	0.0931	0.3805	
$\text{CHF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$	29.00	0.460	1.391	15.18	0.0906	0.3269	×
$\text{CHF}_2\text{OCHFCF}_3$	23.31	0.426	1.454	13.16	0.0816	0.3073	○
$\text{CH}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$	29.35	0.463	1.420	11.86	0.0671	0.2886	○
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$	27.76	0.444	1.448	10.88	0.0689	0.2863	○
$(\text{CF}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$	33.29	0.407	1.291	12.55	0.0755	0.3030	○
$(\text{CF}_3)_2\text{NCH}_2\text{CF}_2\text{H}$	51.35	0.707	1.528	15.09	0.0843	0.2872	○
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	93.28	0.613	1.102	15.20	0.0776	0.3460	
$(\text{CF}_3)_2\text{CHOSi}(\text{CH}_3)_3$	89.43	0.687	1.168	14.81	0.0685	0.3372	

注) 23°Cで測定

*) ガラス中でSUSの存在下、120°C、3日間測定した。安定は○、不安定は×

表5 沸点がCFC114付近の含フッ素エーテルの臨界値の例

化 合 物	T _b K	T _c K	P _c MPa	V _c m ³ /mol
$\text{CHF}_2\text{OCHF}_2$	277.85	414.55	3.626	226×10^{-6}
$\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CF}_3$	278.84	401.95	2.744	308×10^{-6}
$\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$	279.15	417.45	3.428	265×10^{-6}
$\text{CHF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$	273.15	389.85	2.590	320×10^{-6}
$\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CF}_3$	279.11	409.95	2.959	290×10^{-6}
$\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	279.95	384.75	2.008	414×10^{-6}
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$	278.15	382.25	2.008	414×10^{-6}
$\text{CClF}_2\text{CClF}_2$	276.92	418.85	3.158	293×10^{-6}

注) T_b: 沸点; T_c: 臨界温度; P_c: 臨界圧力; V_c: 臨界体積T_cとP_cはライダーセン式で計算。V_cはジョバック式で計算。

表 6 検討化合物の安全性試験の例

化 合 物	皮膚刺激性 (rabbit)	急性経口毒性 (rat)	急性吸入毒性 (rat, 4 h)	変異原性 Ames Test
CH ₃ OCF ₂ CH ₂ F		×	×	○
CH ₃ OCF ₂ CHF ₂	○	○	○	○
CH ₃ OCF ₂ CF ₂ CF ₃	○	○	○	○
CH ₃ OCF(CF ₃) ₂	○	○	○	○
CF ₃ CH ₂ OCF ₂ CHF ₂	○	○	○	○
(CF ₃) ₂ NCH ₂ CH ₃			(○)	
(CF ₃) ₂ NCH ₂ CF ₂ H			○	
CF ₃ CF ₂ CH ₂ OSi(CH ₃) ₃	○	○		○
(CF ₃) ₂ CHOSi(CH ₃) ₃	○	○		○

注) 評価基準

- 皮膚刺激性 : ○ 不活性, × 活性
 急性経口毒性 (LD₅₀) : ○ >300mg/Kg, × <30mg/Kg
 急性吸入毒性 (LC₅₀) : ○ >20mg/1, × <0.5~2.0mg/1
 変異原性 : ○ 不活性, × 活性

化物を用いる合成反応、既にフッ素化された化合物をビルディングブロックとしてフッ素化合物を合成する方法などを用いて行った。これらの合成例を図-3に示す。

(2) 特性の測定・推算と評価

冷媒候補となる沸点域のヘテロ原子を含むフッ素化合物は、基本的な物性値が文献には殆ど知られていない。従って、合成化合物等の以下に示す物性値を測定し、特性を明らかにした。

- a) 沸点
- b) 蒸気圧
- c) 蒸発潜熱
- d) 比熱
- e) 粘度
- f) 密度
- g) 表面張力
- h) 熱伝導率
- i) 誘電率
- j) 臨界定数
- k) 溶解度パラメーター
- l) 引火点
- m) 水への溶解度等

得られた結果の一部を表4に示す。

物性値の推算にも取り組んだ。その結果、P-Tデータハンドリング、臨界定数の推算、状態方程式によるモーリエ線図の作成、サイクル計算による加熱・冷凍能力、成績係数の算出等の物性計算が行えるようになった。表5に含フッ素エーテルの計算による臨界値の一部を示す。

(3) 安全性の評価

候補化合物の毒性の評価は、化合物の選択にきわめて重要である。評価対象化合物の内、毒性試験に必要な量と純度を満たす幾つかの化合物について急性吸入毒性試験、急性経口毒性、変異原性、皮膚刺激性等の試験を初期の安全性評価として行った。これらの結果の一部を表6に示す。

(4) 環境影響評価

先の分子設計で述べたように、本課題の対象化合物は塩素やヨウ素原子を含まないために、オゾン層の破壊効果は殆どない。しかし、代替化合物を考えるとき、地球の温暖化を抑えられる化合物を選択することが重要と考えられる。

地球の温暖化は、ある化合物が大気中に放出され、大気中で地球からの輻射エネルギーを吸収しておこる地球温暖化（この温暖化係数は Global Warming Potential : GWPで表される）や、フロンなどを使用した機器類の性能からくる消費エネルギーに起因する温暖化をも考慮する考え方（Total Equivalent Warming Impact : TEWI）がある。本来はこの両方の温暖化を考慮すべきであるが、探索段階の化合物ではTEWIの算出は難しい。従って、大気中に放出されたときの温暖化の目安となるGWPの評価について検討した。

温室効果はその化合物の大気寿命と赤外エネルギーの吸収量より計算される。また、大気寿命は対流圏のヒドロキシルラジカルとの反応速度で寿命の短い化合物はほぼ決定される。

本プロジェクトではヒドロキシルラジカルとの反応速度の実測、推算、及び赤外吸収量の実測と推算を行い、その結果、新規の推算法の開発も含め、大気寿命について多くの知見を得た⁶⁾。また、これらの結果を用いて温暖化係数の推定も行った。この結果の中で、米国AER社に委託して行った環境影響評価の結果を表7に記す。

表7 検討化合物の環境影響評価

化 合 物	大 気 寿 命 (年)	温暖化係数 (HGWP ³⁾)
CH ₃ OCF ₂ CHF ₂	0.49 ¹⁾	0.01
CHF ₂ OCH ₂ CF ₃	4.9 ¹⁾	0.15
CHF ₂ OCHFCF ₃	4.2 ¹⁾	0.13
CH ₃ OCF ₂ CF ₂ CF ₃	1.6 ¹⁾	0.03
CH ₃ CH ₂ OCF ₂ CF ₃	0.31 ¹⁾	0.01
(CF ₃) ₂ NCF ₂ CF ₂ H	3.1 ²⁾	0.06
(CF ₃) ₂ NCF ₂ H	2.2 ²⁾	0.01
(CF ₃) ₂ NCH ₂ CF ₃	1.2 ²⁾	0.02
(CF ₃) ₂ NCH ₂ CH ₃	0.1 ²⁾	< 0.01
CFCl ₃	50	1.00

1) 不確定さ : 1, 2) 不確定さ : 2

3) 大気中に放出された化合物の、CFC-11を基準(1.0)とした、重量当たりの温暖化係数。

海外においても含フッ素ヘテロ化合物の環境影響評価には関心が高く、NIST⁷⁾ やリバプール大学⁸⁾でも温暖化関連の研究が行われている。

(5) 総合評価

以上の科学的知見から、ヘテロ原子を含むフッ素化合物はCFCほどの熱安定性等はないにしても、大気寿命が5年以内と短く、環境影響の抑えられた化合物の存在が明かとなってきている。

これらの結果は、先に述べた平成6年度からの新規プロジェクト「エネルギー使用合理化新規冷媒等研究開発」の中で生かされている。

NIMCではRITEとの集中共同研究として新規プロジェクトにも参加し、研究開発を継続して行っている。

4. おわりに

より優れたCFCの代替化合物の開発を目的として、多くの研究者が取り組んでいる。ヘテロ原子を含む含フッ素化合物もその一つである。たしかに研究開発により、環境影響の少ない化合物が開発されていくであろうが、全く環境影響のない化合物や代替システムはあり得ない。代替化合物だけで環境問題を片づけるのではなく、化学物質の大部分を回収・再利用できる社会システムを作ることや、一人一人の環境への取り組

み等、自然との対話の中で、科学的な知見の基に環境問題を解決して行きたい。その中で、研究開発される代替物が少しでも役に立つことを望んでいる。

参 考 文 献

- 1) 関屋 章, 化学, 47(6), 380 (1992).
- 2) M. Salivi-narkhede, B. Wang, L. Adcock, and W. A. V. Hook, J. Chem. Thermodynamics, 1992(24), 1065.
- 3) a) A. Sekiya, K. Ueda, Chem. Lett., 1990(4), 609.
b) A. Sekiya, K. Ueda, Chem. Lett., 1991(8), 1421.
- 4) A. R. Ravishankara, et al., Science, 263, 71 (1994).
- 5) 関屋 章, 石川延男, 季刊化学総説, 「フロンの環境化學と対策技術」, 1991(11), p. 88, 学会出版センター.
- 6) a) A. Suga, Y. Mochizuki, Y. Gotoh, H. Ito, M. Takahashi, S. Yamashita, M. Aoyagi, A. Sekiya, S. Kondo, T. Hakuta, Chem. Express, 8(4), 205 (1993).
b) A. Suga, Y. Mochizuki, N. Nagasaki, Y. Gotoh, H. Ito, S. Yamashita, T. Uchimaru, M. Sugie, A. Sekiya, S. Kondo, M. Aoyagi, Chem. Lett., 1994 (12), 2365.
- 7) Z. Zhang, R. D. Saini, M. J. Kurylo, and R. E. Huie, J. Phys. Chem., 96(23), 9301 (1992).
- 8) D. L. Cooper, T. P. Cunningham, N. L. Allan, and A. McCulloch, Atmospheric Environment, 27A(1), 117 (1993).