

液化プロパン + エタノールおよび液化プロパン + 2-プロパノール 混合系の誘電物性に対するアルコールアルキル鎖の影響

日大生産工 (院) ○小柴 侑輔, 日大生産工 保科 貴亮, 日大生産工 (研究員) 岡田 真紀,
マレーシア工科大 辻 智也, 日大生産工 日秋 俊彦

1. 緒言

液化ガス + アルコール混合溶媒は、溶媒組成を変化させることで極性と揮発性の制御が可能であり、薬理活性物質の分離・抽出溶媒としての利用が期待できる。当研究室ではこれまでに、ジメチルエーテルを含む混合系に関する研究¹⁾を報告しているが、本研究では液化ガスにプロパン、アルコールに直鎖のアルキル鎖を持つエタノール、または分岐アルキル鎖を持つ 2-プロパノールを用い、303.2 K、2 MPa における液化プロパン + エタノールおよび液化プロパン + 2-プロパノール混合系の複素誘電スペクトルを測定した。解析により得られた誘電物性と誘電物性に対する過剰量を求め、それらのプロパン組成依存性および混合系の誘電物性に対するアルコールアルキル鎖の影響について報告する。

2. 実験

本実験で用いた実験装置は既報²⁾の通りである。複素誘電スペクトルは周波数変化法を用いて測定し、周波数範囲を 0.5 ~ 18 GHz とした。温度は 303.2 (± 0.1) K、圧力は完全液相状態を保つため 2.0 (± 0.1) MPa とした。同軸プローブの校正には、誘電物性値 (静誘電率 ϵ_0 、誘電緩和時間 τ_d) が既知である空気、メタノール (99.8 wt%, 試薬特級, 関東化学株式会社製)、エタノール (99.5 wt%, 試薬特級, 関東化学株式会社製) を用い、校正に用いた物性値を Table 1 に示した。周波数無限大における誘電率 ϵ_∞ は Eq. (1) に示す Lorentz-Lorenz 式によって推算した。

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N_A \alpha}{3} \quad (1)$$

この式における M はモル質量 [kg mol^{-1}]、 ρ は密度 [kg m^{-3}]、 N_A はアボガドロ数 [mol^{-1}]、 α は分極率体積 [m^3] を表す。試料は容積 100 cm^3 の全面可視型ガラスセルを用いて、重量法により調製した。プロパン (99.9 wt%, 高千穂化学工業株式会社製) は、ガラスセルを液体窒素で冷却しながら充填した。配管内を脱気後高圧シリンジポンプ (ISCO 社製, 260D) にガラスセル

Table 1 Dielectric properties for calibration at 303.2 K.

	ϵ_0 [-]	ϵ_∞ [-]	τ_d [ps]
Air	1	1	0
Methanol	31.8 ^{a)}	1.76	45.93 ^{b)}
Ethanol	23.8 ^{a)}	1.90	143 ^{b)}

a) Ref. 4, b) Ref. 5

を接続し、高圧容器内に試料を送液しながら測定圧力に調圧した。高圧容器内の圧力はひずみゲージ (KYOWA 社製, PG-100KU) を用いて測定し、圧力および温度が安定してから 30 分以上放置したのち、ネットワークアナライザを用いて複素誘電スペクトルを 5 分間隔で 6 回測定した。

複素誘電スペクトル $\epsilon(\omega)$ [-] は Eq. (2) に示す単相 Debye 式に回帰し、静誘電率 ϵ_0 [-]、誘電緩和時間 τ_d [ps] をパラメータとして非線形最小二乗法により求めた。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau_d} \quad (2)$$

この式における ω は角周波数 [rad s^{-1}]、 $j (= \sqrt{-1})$ は虚数である。

3. 結果および考察

303.2 K、2 MPa におけるプロパン + エタノールおよびプロパン + 2-プロパノール混合系の静誘電率 ϵ_0 と誘電緩和時間 τ_d のプロパン組成依存性をそれぞれ Fig. 1 に示した。いずれの混合系においても ϵ_0 はプロパンの組成の増加に伴って単調に減少し、プロパン組成が 0.8 より大きい組成での ϵ_0 はほとんど同じ値となった。一方、 τ_d はプロパン + エタノール混合系においてはプロパン組成 0.2 付近に極大を持ち、プロパンの増加に伴って減少するのに対し、プロパン + 2-プロパノール混合系においては、プロパン組成の増加に伴い単調に減少する傾向を示した。

一般に ϵ_0 は溶液中の双極子モーメントの配向性を、 $1/\tau_d$ は溶液中の双極子モーメントの運動性を表す指標となる。本研究によって得られた 303.2 K、2 MPa に

Effect of Alcohol Alkyl Chains on the Dielectric Properties
for Propane + Ethanol and Propane + 2-Propanol Liquid Mixtures
Yusuke KOSHIBA, Taka-aki HOSHINA, Masaki OKADA,
Tomoya TSUJI, and Toshihiko HIAKI

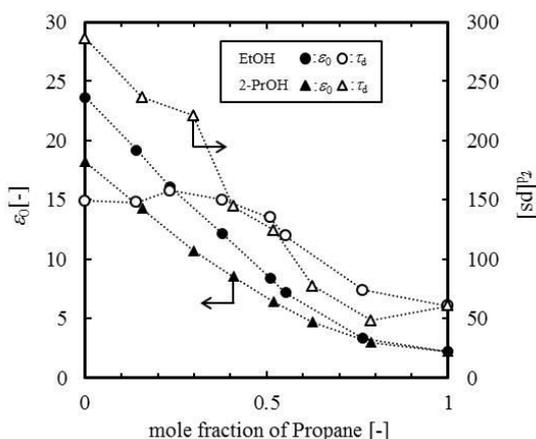


Fig. 1. Propane composition dependence of the static dielectric constants and dielectric relaxation times for propane + alcohol mixtures at 303.2 K and 2 MPa.

におけるプロパン + エタノールおよびプロパン + 2-プロパノール混合系の過剰誘電率 ϵ^E と誘電緩和時間の逆数に対する過剰量 $(1/\tau_d)^E$ を算出し、理想混合からの偏倚と溶液中の双極子-双極子相互作用について調べた。303.2 K、2 MPa におけるプロパン + エタノールおよびプロパン + 2-プロパノール混合系の ϵ^E と $(1/\tau_d)^E$ のプロパン組成依存性を Fig. 2 および Fig. 3 に示した。 ϵ^E はいずれの混合系も全組成において負に偏倚したことから、溶液中の双極子モーメントの配向性は減少することが示唆された。 $(1/\tau_d)^E$ はプロパン + エタノール混合系では全組成において負に偏倚したが、プロパン + 2-プロパノール混合系では、プロパン高組成側で正に偏倚する傾向を示した。プロパン低組成側では、アルコールにプロパンが混合することによって、アルコール分子間の水素結合構造の形成が阻害され、配向性が減少すると考えられる。また、アルコールのアルキル鎖周りにプロパンが集まりやすく、アルキル鎖がかさ高くなることで、運動性が減少したと考えられる。プロパン高組成側では、アルコール分子同士の双極子-双極子相互作用が減少し、双極子モーメントの配向性は減少すると考えられ、プロパンとアルコール分子間での斥力的な相互作用の寄与が増大するため、運動性が増加または減少すると考えられる。アルコールアルキル鎖は、アルコールとプロパンの親和性に大きく影響しており、 ϵ^E が示す双極子モーメントの配向性の減少は、いずれの組成でも水素結合性が小さい 2-プロパノールのほうが小さくなった。また、プロパン低組成側では、直鎖のアルキル鎖を持ち、2-プロパノールよりも水素結合性が強いエタノールのほうが運動性は大きく減少し、プロパン高組成側では、分岐アルキル鎖を持ち、プロパンとの親和性がエタノールよりも高い 2-プロパノールのほうが運動性は増加することが示唆された。

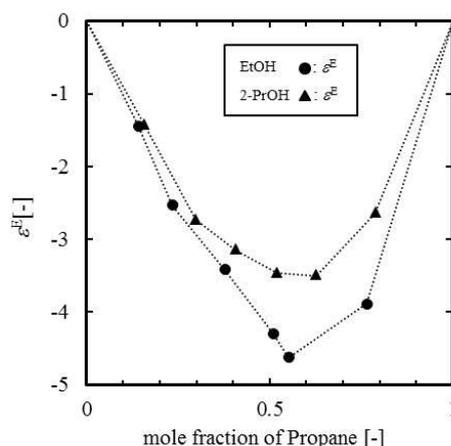


Fig. 2. Propane composition dependence of the excess dielectric constants for propane + alcohol mixtures at 303.2 K and 2 MPa.

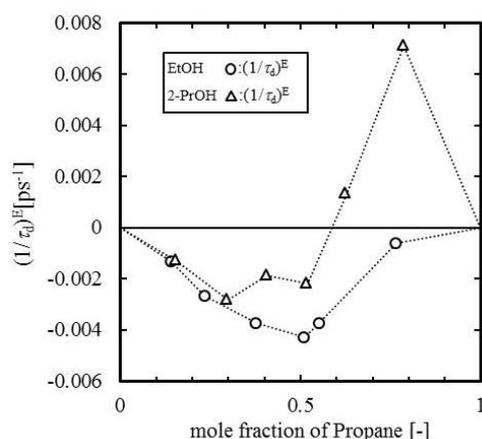


Fig. 3. Propane composition dependence of the excess inverse dielectric relaxation times for propane + alcohol mixtures at 303.2 K and 2 MPa.

4. 結言

本研究では 303.2 K、2 MPa におけるプロパン + エタノールおよびプロパン + 2-プロパノール混合系の静誘電率 ϵ_0 と誘電緩和時間 τ_d のプロパン組成依存性を調べた。誘電物性に対する過剰量より、溶液中の双極子モーメントの配向性と運動性の変化には、プロパンとアルコールの親和性が大きく影響することが示唆された。特に、エタノールよりもアルキル基の表面積が大きくなる 2-プロパノールのほうが、双極子モーメントの運動性は増加することが示唆された。

参考文献

- 1) K. Sato et al., 第 47 回学術講演会, P-60 (2014).
- 2) T. Hoshina et al., *Kagakukougakuronbunshu*, **39**, 267-271 (2013).
- 3) W. Dannhauser et al., *J. Chem. Phys.*, **40**, 3058-3066 (1964).
- 4) K. Claus et al., *J. Chem. Thermodynamics.*, **37**, 1294-1304 (2005).