

303.2 Kにおける液化ジメチルエーテル + 1-プロパノールおよび 液化ジメチルエーテル + 2-プロパノール混合系の誘電物性

日大生産工(院) ○小泉 翔平, 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

薬理活性物質などの天然有機物に対する抽出・分離溶媒として液化ガスとアルコールの混合溶媒を提案しており、この混合溶媒は組成の変化に応じて極性と揮発性の制御が可能である。当研究室では、これまでにジメチルエーテル(以後 DME と記す。) + エタノール混合系の誘電物性に関する研究¹⁾を報告しており、本研究ではエタノールに比べてアルキル鎖が一つ長い 1-プロパノール、または分岐アルキル鎖を有する 2-プロパノールを用いて、303.2 K、1 MPa における液化 DME + 1-プロパノールおよび液化 DME + 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それに対する過剰量を求め、それらの DME 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効果について報告する。

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 1.0 (±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 [m³] を表す。試料は容積 100

cm³ 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。DME (99.8 wt%, 小池化学株式会社製) 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 5 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。

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. 3, b) Ref. 4

3. 結果および考察

303.2 K、1 MPa における DME + 1-プロパノールおよび DME + 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 DME 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 および τ_d は DME の組成の増加に伴って単調に減少した。一般に ϵ_0 は溶液中の双極子モーメントの配向性を、

Dielectric properties of dimethyl ether + 1-propanol and
dimethyl ether + 2-propanol liquid mixtures at 303.2 K
Shohei KOIZUMI, Taka-aki HOSHINA, Masaki OKADA,
Tomoya TSUJI, and Toshihiko HIAKI

$1/\tau_d$ 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, 1 MPa における DME + 1-プロパノールおよび DME + 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, 1 MPa における DME + 1-プロパノールおよび DME + 2-プロパノール混合系の ϵ^E と $(1/\tau_d)^E$ の DME 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、DME + 1-プロパノールと DME + 2-プロパノール混合系では、DME 低組成側では負、DME 高組成側では正に偏倚する傾向を示した。DME 低組成側では、アルコールに DME 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、アルコールと DME が水素結合することによって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。DME 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、DME 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、運動性が増加すると考えられる。

4. 結言

本研究では、303.2 K における DME + 1-プロパノールおよび DME + 2-プロパノール混合系の静誘電率と誘電緩和時間に対する DME 組成依存性を調べた。誘電物性の過剰量から、溶液中の双極子モーメントの配向性と運動性は、DME とアルコールの水素結合に影響されるということが示唆された。

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., *Kagakukougakuron bunsyu*, **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).

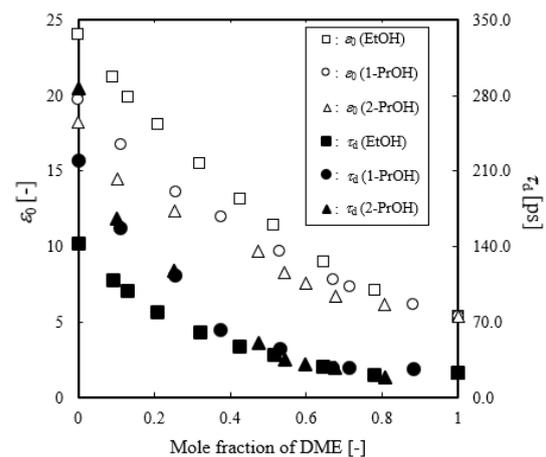


Fig. 1. DME composition dependence of the static dielectric constants and dielectric relaxation times for DME + alcohol mixtures at 303.2 K.

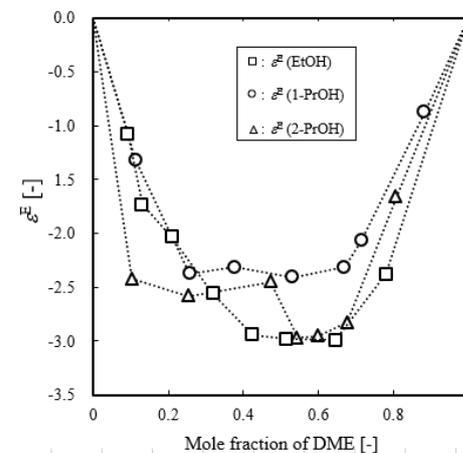


Fig. 2. DME composition dependence of the excess dielectric constants for DME + alcohol mixtures at 303.2 K.

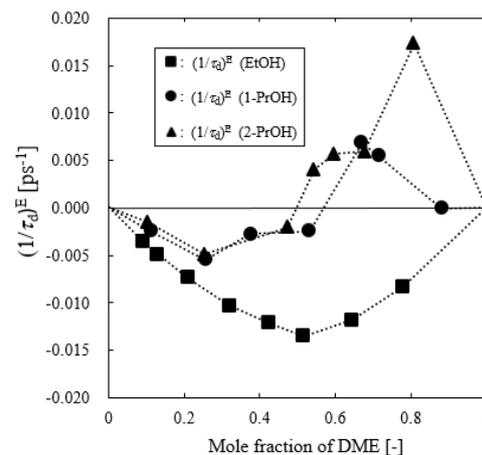


Fig. 3. DME composition dependence of the excess inverse dielectric relaxation times for DME + alcohol mixtures at 303.2 K.