

303.2 K の液相における ジメチルエーテル+アルコール混合系の誘電物性

日大生産工（学部）○佐藤 和範, 日大生産工 保科 貴亮, 辻 智也, 日秋 俊彦

1 緒言

ジメチルエーテル（以後 DME と記す。）とアルコールは互いに完全相溶性を示すが物理的性質は大きく異なる。DME は 25 °C における蒸気圧が約 0.6 MPa¹⁾であり揮発性を示す。液化 DME の静誘電率は 5.02²⁾と小さく低極性溶媒とみなされるが、DME 分子の双極子モーメントは水の約 70 %程度（約 1.3 Debye¹⁾）と比較的大きい。メタノールとエタノールの静誘電率は 32.6, 24.1 であり³⁾、DME よりも極性が大きく、常温常圧下において液体である。アルコール分子は疎水性のアルキル基と親水基かつ水素結合性を示すヒドロキシ基を有する両親媒性分子である。DME とアルコールを混合することにより、組成の変化に応じて揮発性と極性を高度に制御した分離溶媒としての利用が期待できる。液相における DME +アルコール混合系の誘電物性は、293.2 K の沸点線近傍の DME +エタノール混合系⁴⁾のみであり、さらなるデータの蓄積と誘電物性の把握が必要不可欠である。本研究では 303.2 K, 1 MPa の液相における DME +メタノールおよび DME +エタノール混合系の複素誘電スペクトルを測定し、解析により得られた混合系の静誘電率および誘電緩和時間の DME 組成依存性を調べた。

2 実験

本実験で用いた実験装置と概略図を Fig. 1 に示した。装置は送液部・調圧部・誘電スペクトル測定部から構成されている。高圧容器（o.d. 38 mm, i.d. 12 mm）は SUS304 製であり、200 °C、20 MPa までの測定が可能である。高圧容器本体を取り囲むアルミニウム製ジャケット（厚さ11.5 mm）に2本のカートリッジヒーターを内装し、温度調節計（理化学工業株式会社製 REX-G9）により制御し、高圧容器内の温度は白金測温抵抗体を用いて測定した。複素誘電スペクトルを測定するために、特性インピーダンス 50 Ω の同軸プローブ（京セラ特注：o.d. 6.8 mm, length 150 mm）をグラウンドに固定し、グラウンドの先端に O リング（1種A）を付け高圧容器に装着した。同軸プローブは同軸ケーブルを介してネットワークアナライザ（Hewlett Packard 社製, HP8720C）に接続した。

同軸ケーブルの校正は、誘電物性値（静誘電率 ϵ_0 、高周波での誘電率 ϵ_∞ 、誘電緩和時間 τ_d ）が既知である空気、エタノール（99.5 wt%, 試薬特級, 関東化学株式会社製）、メタノール（99.8 wt%, 試薬特級, 関東化学株式会社製）を用い、物性値を Table 1 に示した。アルコールの高周波での誘電率 ϵ_∞ は Eq. (1) に示す Lorentz-Lorenz 式を用いて求めた。

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

Table 1. Dielectric properties for probe calibration at 303.2 K

	ϵ_0 [-]	ϵ_∞ [-]	τ_d [ps]
Air	1	1	0
Methanol	31.8 ^{a)}	1.76 ^{b)}	45.93 ^{c)}
Ethanol	23.8 ^{a)}	1.9 ^{b)}	143 ^{c)}

a) Ref. 5, b) Calculated by Lorentz-Lorenz Equation, c) Ref. 6

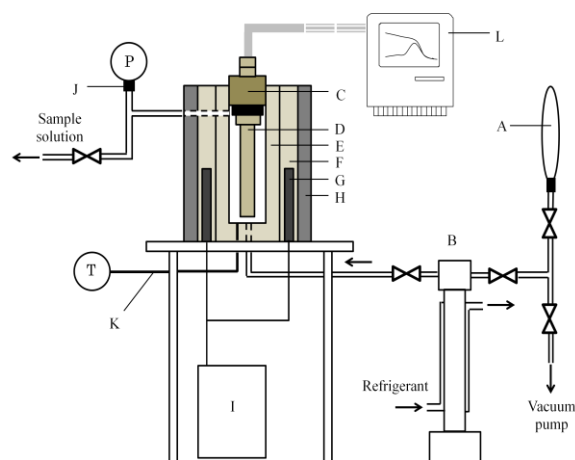


Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus for dielectric spectra measurement ;

A : Glass Cell, B : Syringe Pump, C : Head Plug, D : Coaxial Probe, E : High Pressure Vessel, F : Heating Jacket, G : Cartridge Heater, H : Heat Insulator, I : Temperature Control Unit, K : Pt Resistance, L : Network Analyzer

ここで M [kg mol⁻¹] はモル質量、 ρ [kg m⁻³] は密度、 N_A [mol⁻¹] はアボガドロ数、 α [m³] は体積分極率を表す。

試料は容積約 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蒸留して充填した。配管内を脱気後、高圧シリンジポンプ (ISCO社製, 260 D) にガラスセルを接続した。試料をシリンジポンプに導入し、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・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 7 回測定した。

測定温度は、303.2 ± 0.1 K、圧力は完全液相状態を維持するため 1 ± 0.1 MPa とした。複素誘電スペクトルは周波数変化法より 0.5 ~ 20 GHz の範囲で測定した。得られ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、 $\epsilon(\omega)$ は、静誘電率 ϵ_0 、誘電

Dielectric properties for dimethyl ether + alcohol liquid mixtures at 303.2 K
Kazunori SATO, Taka-aki HOSHINA, Tomoya TSUJI and Toshihiko HIAKI

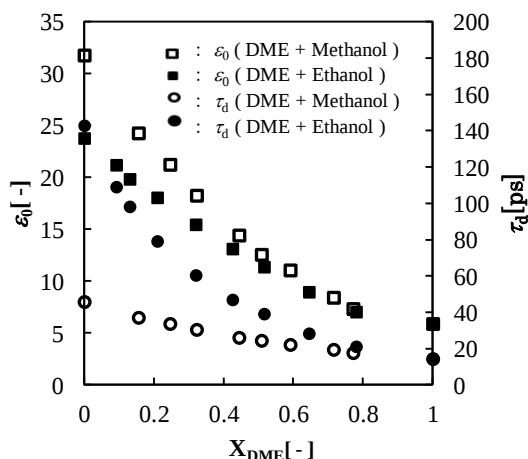


Fig. 2. DME composition dependence of static dielectric constants and the dielectric relaxation times for DME + alcohol liquid mixtures at 303.2K

緩和時間 τ_d をパラメータとして非線形最小二乗法により求めた。

$$\varepsilon_{\infty}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau_d} \quad (2)$$

3 結果および考察

303.2 K における DME + メタノールおよび DME + エタ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 Fig. 2 に示した。いずれの混合系においても ε_0 は DME の増加に伴って単調に減少し、DME + メタノール混合系の ε_0 は DME + エタノール混合系のそれよりも大きかった。 τ_d はいずれの混合系においても DME の増加に伴って単調に減少するが、DME + エタノール混合系の τ_d の減少の割合は DME + メタノール混合系のそれより大きかった。303.2 K 常圧下におけるメタノールおよびエタノールの粘度は 0.51 mPa s^2 , 0.99 mPa s^2 であり、液化 DME の粘度は 0.12 mPa s^4 である。DME + アルコール混合系の粘度のデータは報告されていないが、双極子モーメントの運動は粘度に大きく依存していると考えられる。

次に、隣接する分子間の双極子モーメントの配向を調べるため、Kumbarkhane らのモデル⁷⁾を用いて、混合系の有効 g-factor g^{eff} を Eq. (3) より求めた。

$$g^{\text{eff}} = \frac{9k_B T}{4\pi N_A} \left[\frac{\mu_{\text{DME}}^2 \rho_{\text{DME}}}{M_{\text{DME}}} \phi_{\text{DME}} + \frac{\mu_{\text{ALC}}^2 \rho_{\text{ALC}}}{M_{\text{ALC}}} \phi_{\text{ALC}} \right]^{-1} \times \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})(2\varepsilon_0 + \varepsilon_{\infty})}{\varepsilon_0(\varepsilon_{\infty} + 2)^2} \quad (3)$$

ここで $k_B [\text{J K}^{-1}]$ はボルツマン定数、 $T [\text{K}]$ は測定温度、 $N_A [\text{mol}^{-1}]$ はアボガドロ数、 $\mu [\text{C m}]$ は双極子モーメント、 $\phi [-]$ は体積分率、 $M [\text{kg mol}^{-1}]$ はモル質量である。添え字の DME, ALC はそれぞれ DME, アルコールを表す。303.2 K の DME + メタノールおよび DME + エタノール混合系の g^{eff} に対する DME 組成依存性を Fig. 3 に示した。いずれの溶液も全組成領域において $g^{\text{eff}} > 1$ となり、 $X_{\text{DME}} = 0.8$ に極小を持ち、

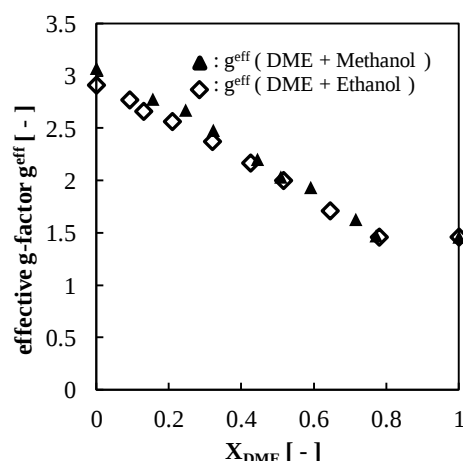


Fig. 3. DME composition dependence of the effective Kirkwood g-factor for DME + alcohol liquid mixtures at 303.2 K

DME の増加に伴って g^{eff} の大きさはほぼ同じになることが分かった。アルコール分子はヒドロキシ基が水素結合に関与し、アルコール分子同士で鎖状の水素結合構造をとる。DME を添加することにより、アルコール分子のヒドロキシ基が DME 分子中の酸素原子と水素結合し、水素結合サイトが DME 分子のメチル基やアルコール分子のアルキル鎖に囲まれるため、溶液中の分子間の配向性が低下し、 $X_{\text{DME}} < 0.8$ において混合系の g^{eff} が低下したと考えられる。さらに DME を加えることにより、混合系の静誘電率が小さくなるため双極子-双極子間の相互作用の影響が大きくなり、DME 分子同士の双極子モーメントの配向の効果が大きくなり g^{eff} が緩やかに増加したと考えられる。

4 結言

本研究では、303.2 K の液相における DME + メタノールおよび DME + エタノール混合系の複素誘電スペクトルを測定し、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。いずれの混合系についても静誘電率と誘電緩和時間は DME の増加に伴って減少した。DME + アルコール系の有効 g-factor より分子間配向と溶液構造との関係を調べた。DME の増加に伴って、DME-アルコール分子間の水素結合の形成により溶液中の分子間の配向性が低下するが、高 DME 組成では DME 分子間の双極子モーメントによる配向の効果が大きくなることが示唆された。

「参考文献」

- 1) W. M. Haynes, CRC Handbook, CRC PRESS, (2011-2012), Chap 9, p 51 - 59
- 2) N. B. Vargaftik, Handbook of physical properties of liquid and gases, Hemisphere publishing Corp., (1983), p 405 - 413
- 3) X. Meng et al, "Experimental Measurement and Modeling of the Viscosity of Dimethyl ether", *J. Chem. Eng. Data*, (2012), 57, p 988 - 997
- 4) 保科貴亮, 笠原鉄市, 辻智也, 佐藤善之, 猪股宏, "293.2Kにおけるジメチルエーテル+エタノール混合系の誘電物性", 化学工学論文集, 第39巻, 第3号, (2013), p 267-271
- 5) W. Danhauser, and J. W. Bahe, "Dielectric Constants of Hydrogen Bonded Liquids. III. Superheated Alcohols," *J. Chem. Phys.*, **40**, (1964), p 3058-3064
- 6) Y. Hiejima and M. Yao, "Dielectric Relaxation of Lower Alcohols in the Whole Fluid Phase," *J. Chem. Phys.*, **119**, (2003), p 7931-7942
- 7) A. C. Kumbarkhane, S. M. Purianik, and S. C. Mehrotra, "Dielectric Relaxation Studies of Aqueous N,N-Dimethylformamide Using a Picosecond Time Domain Technique", *J. Solution Chem.*, **22**, pp 219