

ジメチルエーテル+エタノール混合系の誘電物性測定と相関手法の検討

日大生産工 (院) ○佐藤 和範, 日大生産工 保科 貴亮, 辻 智也, 日秋 俊彦
 東北大・工 佐藤 善之, 猪股 宏

1 緒言

エタノール は、静誘電率が 24.3³⁾ と極性溶媒とみなされ、両親媒性を示すことから、アルカロイドなどの薬理活性物質の抽出や精製に用いられる。Dimethyl ether (以後DMEと記す。) は 25 °C における蒸気圧が約 0.6 MPa¹⁾ であり揮発性を示し、液化 DME の静誘電率は 5.02²⁾ とエタノールより小さく低極性溶媒である。DME とエタノ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 + エタノ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 293.2K ~ 303.2 K, 1 MPa の液相における 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。さらに、組成変化で高度に極性を制御するという観点から、測定温度毎に DME + エタノール系の誘電率データの相関を修正CNIBS/R-K (the combined nearly ideal binary solvent/Redlich-Kister equation) モデル⁷⁾ で試みた。

2 実験

本実験で用いた実験装置は既報⁸⁾の通りである。誘電スペクトルの測定には周波数変化法を用いた。特性インピーダンス 50 Ω の同軸プローブをネットワークアナライザ (Hewlett Packard 社製, HP8720C) 、に接続して測定した。同軸プローブの校正には、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、メタノールを用いた。校正に用いた誘電物性を Table 1 に示した。 ϵ_∞ は Lorentz-Lorenz 式によって求めた。

測定温度は、293.2 ~ 313.2 ± 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の測定周波数は 0.5 ~ 20 GHz の範囲である。得られた複素誘電スペクトル $\epsilon(\omega)$ を、Eq. (1) 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 をパラメータとして非線形の最小二乗法により求めた。

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

試料はジメチルエーテル (99.8 wt %, 小池化学株式会社製) 、エタノール (99.5 wt%, 試薬特級, 関東化学株式会社製) 、メタノール(99.8 wt%, 試薬特級, 関東化学株式会社製) を用いた。

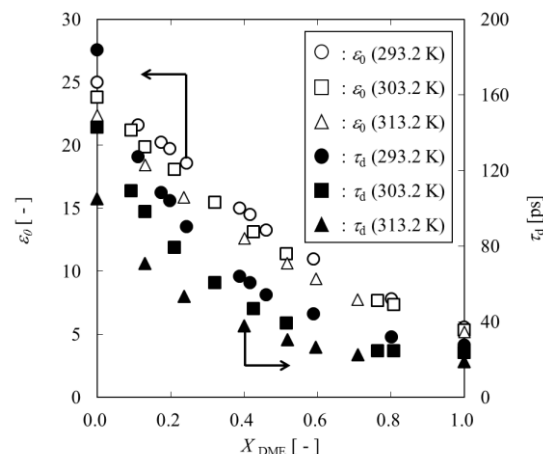


Fig. 1. DME composition dependence of static dielectric constants and the dielectric relaxation times for DME + alcohol liquid mixtures at 293.2 - 313.2 K.

Table 1 Dielectric properties for probe calibration at 293.2~313.2 K

293.2 K			
	ϵ_0 [-]	ϵ_∞ [-]	τ_d [ps]
Air	1	1	0
Methanol	33.7 ¹⁰⁾	1.77 ⁵⁾	55.8 ¹⁰⁾
Ethanol	25.0 ¹¹⁾	1.89 ¹⁴⁾	184 ¹²⁾
303.2 K			
	ϵ_0 [-]	ϵ_∞ [-]	τ_d [ps]
Air	1	1	0
Methanol	31.8 ³⁾	1.76 ⁵⁾	45.93 ¹³⁾
Ethanol	23.8 ³⁾	1.90 ⁵⁾	143 ¹³⁾
313.2 K			
	ϵ_0 [-]	ϵ_∞ [-]	τ_d [ps]
Air	1	1	0
Methanol	30.0 ³⁾	1.75 ⁵⁾	34.4 ¹³⁾
Ethanol	22.4 ³⁾	1.92 ⁵⁾	105 ¹³⁾

3 結果および考察

293.2 ~ 313.2 K における 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. 1 に示した。DME + エタノール系の ϵ_0 と τ_d は、DME の増加に伴って単調に減少し、温度が高いほどその組成依存性は小さくなった。

Measurement and deliberation of correlation method
 for dielectric properties of dimethyl ether + ethanol mixtures

Kazunori SATO, Taka-aki Hoshina, Tomoya TSUJI, Toshihiko HIAKI,
 Yoshiyuki SATO, Hiroshi INOMATA

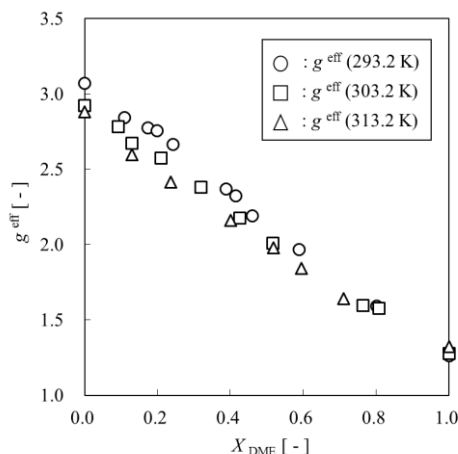


Fig. 2. DME composition dependence of Effective g -factor g^{eff} for DME + Ethanol liquid mixtures at 293.2 – 313.2 K

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⁶⁾を用いて、混合系の有効 g -factor g^{eff} を Eq. (3) より求めた。

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

ここで k_{B} [J K⁻¹] はボルツマン定数、 T [K] は測定温度、 N_{A} [mol⁻¹] はアボガドロ数、 μ [C m] は双極子モーメント、 ϕ [-] は体積分率、 M [kg mol⁻¹] はモル質量である。添え字の DME, EtOH はそれぞれ DME, エタノールを表す。DME + エタノール混合系の g^{eff} の組成依存性を Fig. 2 に示した。本系では、いずれの温度でも全組成領域において $g^{\text{eff}} > 1$ となり、DMEの組成の増加に伴い単調減少した。エタノール分子はヒドロキシ基が水素結合に関与し、エタノ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、エタノ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 エタノ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、 g^{eff} が低下したと考えられる。

293.2 ~ 313.2 K における DME + エタノール混合系の静誘電率 ε_0 を相関するために、各温度について修正 CNIBS/R-K モデル Eq. (3) 式を用いた。

$$\ln \varepsilon_{m,T} = \phi_{\text{DME}} \ln \varepsilon_{\text{DME},T} + \phi_{\text{EtOH}} \ln \varepsilon_{\text{EtOH},T} + \phi_{\text{DME}} \phi_{\text{EtOH}} \sum_{j=0}^2 \left[\frac{A_j (\phi_{\text{DME}} - \phi_{\text{EtOH}})^j}{T} \right] \quad (3)$$

ここで $\varepsilon_{m,T}$, $\varepsilon_{\text{DME},T}$, $\varepsilon_{\text{EtOH},T}$ [-] は、DME + エタノール混合系、DME, エタノールの静誘電率、 ϕ_{DME} , ϕ_{EtOH} [-] は DME と エタノールの体積分率、 T [K] は測定温度、 A_j [K] はモデル定数である。特に A_j は、Eq. (3) においてパラメータとし、非線形の最小二乗法により決定した。293.2 ~ 313.2 K, 1 MPa における DME + エタノール混合系の誘電率の DME 組成依存性を相関し

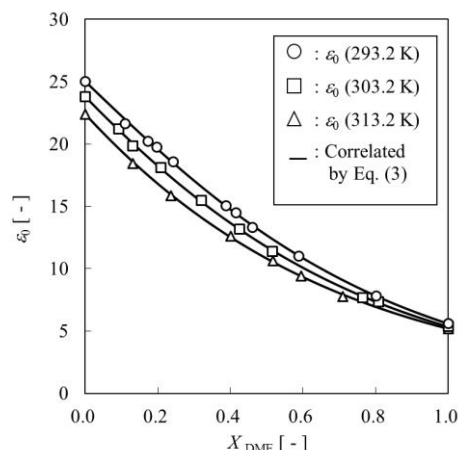


Fig. 3. Correlation of DME composition dependence of static dielectric constants and the dielectric relaxation times for DME + Ethanol liquid mixtures at 293.2 – 313.2 K.

Table 2 Correlation Coefficient A_j and AAD for DME+EtOH at 293~313.2K and 1MPa.

T [K]	A_1 [K]	A_2 [K]	A_3 [K]	AAD [%]
293.2	172.8	-	-	0.630
303.2	142.8	-	-	0.710
313.2	98.2	-	-	0.900

た結果を Fig. 3 に示し、各温度におけるパラメータ A_j を Table 2 に示した。いずれの温度も AAD は 1% 以内であり、実験値を良好に相関することができた。

4 結言

本研究では、293.2 ~ 313.2 K における 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 に対する DME 組成依存性を調べた。すべての温度において ε_0 と τ_d は、DME の増加に伴って減少した。DME + エタノール 混合系の有効 g -factor より DME - エタノール分子間の水素結合形成により溶液中の分子間配向が低下することが示唆された。また、修正 CNIBS/R-K モデルにより、293.2 ~ 313.2 K における DME + エタノール混合系の静誘電率を良好に相関できることが示された。

【参考文献】

- 1) Holldorff, H. and H. Knapp, *Fluid Phase Equilibria.*, **40**, 113-125 (1988).
- 2) Burkley, F. and A. A. Maryott, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **53**, 229-244 (1954).
- 3) Dannhauser, W. and J. W. Bahe, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3058-3066 (1964).
- 4) 保科 貴亮ら, 化学工学論文集, **39-3**, 267-271 (2013).
- 5) Vargaftik, N. B., "Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases: Pure substances and Mixtures" 2nd Ed. Hemisphere Publishing Corp., U. S. 412 (1983).
- 6) Kumbarkhane, A. C et al. *J. Solution. Chem.*, **22**, 219 (1993).
- 7) A. Jouyban et al., *Int. J. Pharmaceutics.*, **264**, 353-360 (2004).
- 8) 佐藤和範ら, 日本大学生産工学部 46 回 学術講演会概要, 949-950 (2013).
- 9) R. H. Fattipur et al., *J. Physics.*, **44**, 33-44 (1995).
- 10) M. Mohsen - Nia et al., *J. Sol. Chem.*, **39**, 701-708 (2010).
- 11) P. Petong et al., *J. Phys. Chem.*, **103**, 6114-6121, (1999).
- 12) Y. Hiejima and M. Yao, *J. Chem. Phys.*, **119**, 7931-7942, (2003).
- 13) K. Claus et al., *J. Chem. Thermodynamics.*, **37**, 1294-1304 (2005).