

液相領域における HFO-1234ze(E)+アルコール混合系の

誘電物性と溶液構造の解析

日大生産工(院) ○近藤 絢心 日大理工 岡田 真紀
日大生産工 高橋 智輝 保科 貴亮 マレーシア工大 辻 智也

1 緒言

ハイドロフルオロオレフィン (HFO) はハイドロフルオロカーボン類 (HFC) に代表される代替フロンと同様、オゾン層破壊係数は 0 であるが、地球温暖化係数が HFC よりも遥かに低い。本研究では、HFO の中でも特定不活性ガスに分類され、プロパンやジメチルエーテル (DME) よりも燃焼性が低い (E)-1,3,3,3-Tetrafluoropropene (HFO-1234ze(E) と記す。) に着目した。HFO-1234ze(E) を民生用エアゾルスプレートの噴射剤として利用することを考えた場合、溶剤となる有機溶媒との混合系での物性データの蓄積が必須である。これまで、DME¹⁾ やプロパン²⁾ とアルコールを混合した系での誘電物性のデータの蓄積をしてきた。本研究では、303.2 K, 1 MPa 下における HFO-1234ze(E) + メタノール混合系および HFO-1234ze(E) + エタノール混合系の複素スペクトルを測定し、解析により得られた静誘電率および誘電緩和時間に対する組成依存性について調べた。さらに、溶液構造をより深く理解するために分子動力学 (MD) シミュレーションを行った。

2 実験

本実験で用いた実験装置および実験手法の詳細は既報^{1), 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、0.5 ~ 20 GHz の範囲で測定した。測定温度は、303.2 ± 0.1 K, 圧力は 1.0 ± 0.1 MPa とした。得られた複素誘電スペクトルは、単相 Debye 式に回帰し、静誘電率 ϵ_0 と誘電緩和時間 τ_d をフィッティングパラメータとし非線形最小二乗法により求めた。

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

MD シミュレーションは GROMACS パッケージを用いて行った。3次元周期境界条件下で合計 1000 個の分子からなる立体ボックスに対して、温度変化させ、系の平衡化をした。その後、各組成において 303 K, 1 MPa の条件で合計 50 ps のシミュレーションを行った。

3 結果および考察

303.2 K, 1 MPa における HFO-1234ze(E) + ア

ルコール混合系の静誘電率 ϵ_0 および誘電緩和時間 τ_d の HFO-1234ze(E) 組成依存性を Fig. 1 に示した。いずれの混合系においても HFO-1234ze(E) 組成の増加に伴って ϵ_0 は減少した。 τ_d の組成依存性は、エタノール混合系において HFO-1234ze(E) 組成の増加に伴って減少するのに対し、メタノール混合系の τ_d は HFO-1234ze(E) の組成が 40 mol% 付近で極大を示した。

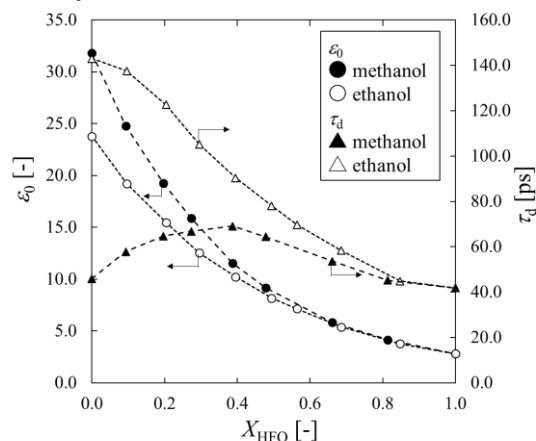


Fig. 1. HFO-1234ze(E) composition dependence of dielectric constants ϵ_0 and dielectric relaxation times τ_d for HFO-1234ze(E) + alcohol (methanol or ethanol) mixtures at 303.2 K and 1.0 MPa.

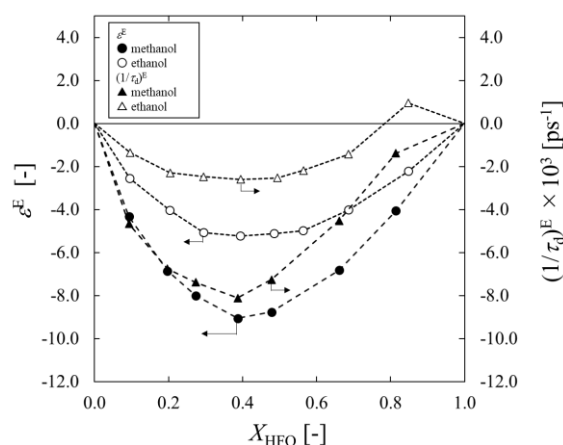


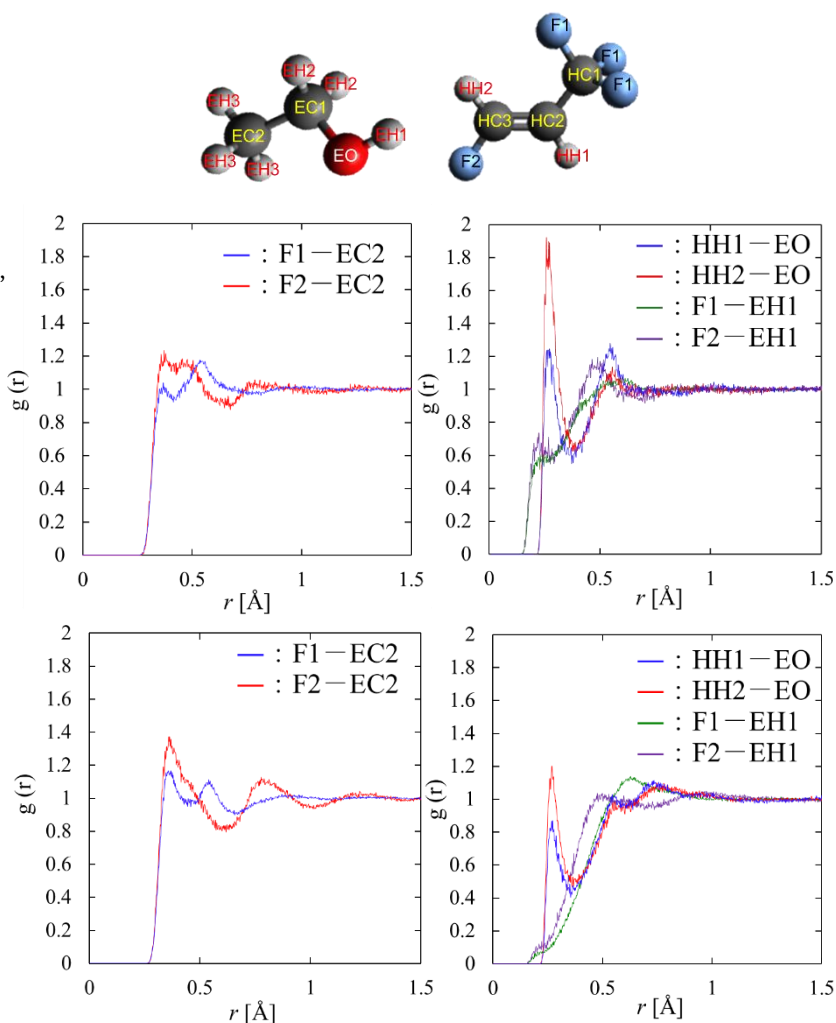
Fig. 2. HFO-1234ze(E) composition dependence of excess dielectric constants ϵ^E and inversed dielectric relaxation times $(1/\tau_d)^E$ for HFO-1234ze(E) + alcohol (methanol or ethanol) mixtures at 303.2 K and 1.0 MPa.

303.2 K, 1 MPa における HFO-1234ze(E) + アルコール混合系の誘電物性の混合系の溶液構造に対する寄与について考察するために、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、それらの HFO-1234ze(E) 組成依存性を Fig. 2 に示した。 ϵ^E はいずれの系においても全組成において負の値を示したことから、混合系内の双極子モーメントの配向性は減少していることが示唆された。 $(1/\tau_d)^E$ はメタノール混合系では全組成で負の値となり、運動性が減少していることを示した。エタノール混合系の $(1/\tau_d)^E$ は、HFO-1234ze(E) 高組成において正に偏倚し、運動性が増加する傾向を示した。アルコールの分子間の相互作用が HFO-1234ze(E) の添加によって小さくなっているためと考えられる。また、HFO-1234ze(E) + エタノール混合系において HFO-1234ze(E) 高組成側では HFO-1234ze(E) とエタノールのエチル基による斥力的な相互作用が寄与しており、運動性が増加するのではないかと考えられる。

4 MD シミュレーションによる解析結果

誘電物性の過剰量に正負の変化があった HFO-1234ze(E) + エタノール混合系の MD シミュレーションを行い、分子間の動径分布関数 (RDF) を計算した。

Fig.3 に HFO-1234ze(E) + エタノール混合系の無限希釈下における分子内の各原子間の動径分布関数の算出結果を示した。



5 結言

本研究では 303.2 K, 1 MPa における HFO-1234ze(E) + アルコール混合系の静誘電率 ϵ_0 と誘電緩和時間 τ_d の HFO-1234ze(E) 組成依存性を調べた。

参考文献

- 1) K. Sato, et al., *Proceedings of 10th ICSST*, **AP-16** (2014).
- 2) Y. Koshiba, et al., *Kagakukogaku Ronbunshu*, **44**, 223-228 (2018).