2 成分よりなる有機混合溶液の比誘電率[†]

新 井 智 一

静岡大学工学部 浜松市城北 3-5-1

(昭和 46 年 3 月 10 日 受付)

Dielectric Constant of Mixtures of Two Organic-Compound Liquids Having Different Dielectric Constants

Tomokazu ARAI

(Faculty of Engineering, Shizuoka University, Hamamatsu)

(Received March 10, 1971)

Values of dielectric constants were measured with mixtures of two organic-compound liquids. Sixty-seven combinations of two out of thirty different organic-compound liquids whose dielectric constants were ranging from about 2 to 40 were subjected to the measurement. Results of the measurement show that the dependence of the dielectric constant of the mixture liquid on its volume percent of the component liquid can be divided into six groups that can be expressed by six known theoretical relations. This will provide a guide for selecting appropriate combinations that have an acceptable linearity from application point of view over the entire range of the volume percent of composition. The temperature dependence of the dielectric constant ranging 5 to 10 at the room temperature was measured with thirty-one mixture liquids. The results are presented in a chart. This chart can be conveniently used in selecting an appropriate mixture liquid when the values of the dielectric constant and its temperature coefficient are specified.

It is intended that the data presented in this paper will provide useful information for the liquid-immersion method of measuring the dielectric constant of powder and grain materials.

1. ま え が き

粉、粒体などのように小さく、任意の形状をもっている固体の真の比誘電率を求める方法の1つとして液浸法¹⁾が行なわれている。この液浸法を簡単に述べると次のようである。まず2種類の液体(一般に有機溶媒)を適当な比率で混合して比誘電率のわずかず異なる標準液を作る。このようにすれば任意の比誘電率の値をもつ標準液を作ることが可能である。これらの混合溶液中に測定しようとする粉、粒体を浸して静電容量の測定を行なって静電容量-比誘電率曲線を描き、これと標準溶液のみの静電容量-比誘電率直線との交点を求めれば、その点より粉、粒体の比誘電率を知ることができる。かように液浸法は標準溶液が粉、

粒体などを溶解したり、化学反応をしないという条件を必要とするが、粉、粒体を液体中に浸すだけで、測定電極の縁効果や電極と粉、粒体との間の空隙の影響や粉、粒体の形状、大きさなどに無関係に測定することができる利点がある。そのため比較的古くから行なわれている方法²⁾であるが、標準液を作るための2液の選定、混合溶液の比誘電率の値および溶媒や溶液の比誘電率-温度特性などが明らかでないので、実験によってこれらの点を明確にしようとしたものである。

2. 実 験 方 法

2.1 測定電極および測定装置

液体の比誘電率を測定するための電極は、筆者が以前本誌に発表した論文³⁾に書かれているものと同じである。所要の液体量は約 20 ml であり、シールド板が取り付けられているので、この板のおかれている高さ以

[†] 電気四学会連合大会(昭 45-4)、電気四学会東海支部連合大会(昭 45-10)で発表

Table 1 Dielectric characteristics of solvent

No.	name of solvent	molecular formula	temperature	dielectric constant ϵ'	dielectric loss tangent $\tan \delta$		conductivity σ [$\mu\Omega\text{cm}^{-1}$]
					measured value	calculated value	
1	tetrachloromethane	CCl_4	22.0	2.238			$<10^{-8}$
2	benzene	C_6H_6	20.0	2.283			$<10^{-8}$
3	xylene	C_8H_{10}	25.2	2.374			$<10^{-8}$
4	toluene	C_7H_8	20.1	2.388			$<10^{-8}$
5	1-4 dioxane	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	21.8	2.452			$<10^{-8}$
6	carbendisulfide	CS_2	20.9	2.632			$<10^{-8}$
7	triethylamine	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	20.5	2.700		50	0.015
8	anisole	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	20.4	4.339			$<10^{-8}$
9	ethylene dibromide	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	20.0	4.791		28	0.015
10	ethyl ether	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	22.8	4.998		63	0.035
11	bromobenzene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	21.0	5.371		8	0.005
12	monochlorobenzene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	21.0	5.617	7.8	150	0.095
13	ethyl benzoate	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	20.4	6.092	19.0	74	0.050
14	dibutyl phthalate	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	20.8	6.661	22.8	108	0.080
15	aniline	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	21.8	7.508	46.2	102	0.085
16	tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	21.0	7.747	3.8		$<10^{-8}$
17	0-dichlorobenzene	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	20.6	8.162	34.9	55	0.050
18	1,1,2,2-tetrachloroethane	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	20.6	8.353	9.4	92	0.085
19	ethyl formate	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	20.1	8.421	192	320	0.300
20	ethylene dichloride	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	20.1	10.502	216	236	0.275
21	methyl cyclohexanol	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	21.0	13.178	208	41	0.060
22	pyridine	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	20.0	13.755	93.0	326	0.500
23	isoamyl alcohol	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	25.8	14.870	254	201	0.335
24	cyclohexanone	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	21.0	16.923	85.3	193	0.365
25	cyclohexanol	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	20.1	17.029	179	19	0.035
26	n-butyl alcohol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	22.1	17.814	269	300	0.595
27	methyl glycol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	22.0	18.722	245	240	0.500
28	epichlorohydrin	$\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}$	20.5	22.347	22.8	44	0.110
29	propylene glycol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	20.5	32.969	168	166	0.610
30	nitrobenzene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	20.2	35.979	143	156	0.625

上に液量を入れれば、液量の相違によって静電容量値に影響をおよぼさないようになっている。

静電容量および誘電正接の測定にはマルコニ社製の Q メータに横河電機製の精密級空気可変コンデンサを併用した。なお測定周波数は 2 MHz である。また静電容量値より比誘電率を求めるに当たっては benzene の 20°C における比誘電率値 2.2825 を標準にして決めた。

導電率の測定は東亜電波製の CM-1 DB 形数字式電導度計と電導度セル CG-201 PL とを使用した。ので $10^{-3}\mu\Omega\text{cm}^{-1}$ 以下の値は求められなかった。

3. 実験結果

3.1 液体の誘電特性

3.1.1 有機溶媒の選

定 液浸法を行なうと

きの比誘電率の標準溶液としては、比誘電率の異なる各種の溶媒を使うこともあるが、その場合はとびとびの値しか得られないため一般には先に述べたように 2 種類の溶媒を混合して作っている。これらの標準溶液は測定しようとする粉、粒体などを溶解しないことが前提条件であるが、その他物理的・化学的性質としては、(i) 吸湿性がない、(ii) 空気中で安定である、(iii) 揮発性がない、(iv) 常温で液状である、(v) 粘性が小さい、(vi) 毒性が少ない、(vii) 溶解能が大きいことなどが要求される。また電気的性質としては、比誘電率の測定は静電容量の測定になるから、これを精度よく測定するためには、等価並列抵抗の値が大きく、誘電正接 $\tan \delta$ の小さな溶液であること、および比誘電率の温度係数が小さいものが望ましい。ここでは主として電気的性質に重点をおき、Table 1 に示すような種類の溶媒について比誘電率、誘電正接および導電率について測定を行なった。これらの溶媒は市販されている試薬をそのまま測定対象にした。benzene の

み特級であるのものはすべて 1 級である。このように同一試料について 3 種類の測定を行なったのは次のような理由からである。すなわち、純粋溶媒の比誘電率の値については權威ある Landolt-Börnstein の表⁴⁾にも新しいものが掲載されているが、それらのものの誘電正接および導電率の値が示されていない。そのため液浸法の標準溶液を選定する目的のためには不十分であったからである。

Table 1 における溶媒の配列は比誘電率の値の小さい順にしてある。なお電極の構造上より比誘電率の値が約 36 までのものしか測定できなかった。また $\tan \delta$ の計算値は次のようにして求めた。

$$\tan \delta = \sigma / \omega \epsilon_0 \epsilon' \quad (1)$$

ただし、 σ ：導電率、 ω ：角周波数、 ϵ_0 ：真空の誘電率、 ϵ' ：溶媒の比誘電率。

3.1.2 混合溶液の誘電特性 Table 1 に示した 30 種類の溶媒のうちから 2 液を選ぶ組み合わせは数学的には 435 通り可能であるが、極端に吸湿性や揮発

Table 2 Measured solution

equation of mixtures	solution system		equation of mixtures	solution system	
(A')	ethyl benzoate	— 0-dichlorobenzene	(B)	monochlorobenzene	— nitrobenzene
〃	〃	— 1,1,2,2-tetrachloroethane	〃	ethyl benzoate	— ethylene dichloride
〃	dibutyl phthalate	— 0-dichlorobenzene	〃	〃	— cyclohexanone
〃	〃	— 1,1,2,2-tetrachloroethane	〃	〃	— nitrobenzene
〃	〃	— ethylene dichloride	〃	dibutyl phthalate	— cyclohexanone
(A)	benzene	— bromobenzene	〃	〃	— nitrobenzene
〃	toluene	— 〃	(C)	benzene	— epichlorohydrine
〃	carbon disulfide	— 〃	〃	toluene	— ethylene dichloride
〃	triethylamine	— 0-dichlorobenzene	〃	〃	— epichlorohydrine
〃	anisole	— ethyl formate	〃	carbon disulfide	— 〃
〃	〃	— bromobenzene	〃	triethylamine	— ethyl formate
〃	ethylene dibromide	— 〃	〃	〃	— ethylene dichloride
〃	〃	— 0-dichlorobenzene	〃	〃	— cyclohexanone
〃	〃	— cyclohexanone	〃	anisole	— 1,1,2,2-tetrachloroethane
(B')	carbon disulfide	— 〃	〃	〃	— epichlorohydrine
〃	anisole	— 〃	〃	ethylene dibromide	— 〃
〃	bromobenzene	— 〃	(D)	benzene	— 1,1,2,2-tetrachloroethane
〃	monochlorobenzene	— 0-dichlorobenzene	〃	ethylene dibromide	— 〃
(B)	benzene	— 〃	〃	monochlorobenzene	— epichlorohydrine
〃	〃	— nitrobenzene	〃	ethyl benzoate	— <i>n</i> -butyl alcohol
〃	toluene	— 0-dichlorobenzene	〃	〃	— epichlorohydrine
〃	〃	— ethyl formate	〃	dibutyl phthalate	— 〃
〃	〃	— cyclohexanone	〃	bromobenzene	— 〃
〃	〃	— nitrobenzene	(E)	toluene	— 1,1,2,2-tetrachloroethane
〃	1-4 dioxane	— 0-dichlorobenzene	〃	1-4 dioxane	— 〃
〃	carbon disulfide	— 〃	〃	carbon disulfide	— 〃
〃	〃	— cyclohexanol	〃	monochlorobenzene	— ethylene dichloride
〃	anisole	— 0-dichlorobenzene	(F')	ethylene dibromide	— methyl cyclohexanol
〃	〃	— nitrobenzene	〃	bromobenzene	— 1,1,2,2-tetrachloroethane
〃	ethylene dibromide	— ethylene dichloride	〃	ethyl benzoate	— methyl cyclohexanol
〃	〃	— nitrobenzene	〃	aniline	— 0-dichlorobenzene
〃	bromobenzene	— 0-dichlorobenzene	〃	〃	— 1,1,2,2-tetrachloroethane
〃	〃	— nitrobenzene	〃	〃	— ethylene dichloride
〃	monochlorobenzene	— cyclohexanone			

性の強いもの、また混合によって化学変化を起すものや比誘電率の値が接近しているもの等の混合系を除いたりし、その上混合系の比誘電率の値の範囲を限定などして Table 2 に示すような 67 種類の混合系について測定を行なった。(表中の (A), (B), …は 4・2 参照) それらのうちの代表的なものの特性を Fig. 1~ Fig. 8 に示す。これらの図の縦軸は混合系の比誘電率 ϵ および等価並列抵抗 R_x をあらわし、横軸は右側下方に示してある溶媒の体積率である。また図中の点線は後に述べる混合系の式 (4・2 参照) から求めた理論値であり、括弧内のアルファベットはその式の略称である。 R_x が図示されていないものは、等価並列抵抗の値が非常に高い場合であって、このような混合系では R_x を考慮する必要がないといえる。

3・1・3 比誘電率の温度特性 この実験を行なう

に当たっては電極の構造³⁾ 上から恒温水槽を用いることができないので、ヤマト科学製の電子冷却恒温器 CTR-2B によって電極のみを入れてある空間の温度を 0~60°C の範囲にわたって変化した。この場合温度変化によって当然電極の寸法変化をとめない、そのため電極自体の静電容量が変化して比誘電率の値に影響を及ぼすから、これをさけるためそれぞれの温度における benzene の静電容量を同時に測定し benzene の温度係数を $-0.00198/^\circ\text{C}$ として補正を行なった。また液体の温度測定は宝工業製のサーミスタ精密温度計 SPD-01-100 によった。

(1) 溶媒 この実験は長時間を必要とするので吸湿性の強いものなどは測定中に変化してしまうので比較的安定なもの 18 種類について測定した。その一例として monochlorobenzene の比誘電率-温度特性

Fig. 1 Relation between ϵ and ϕ_1

Fig. 2 Relation between ϵ and ϕ_1

Fig. 3 Relation between ϵ and ϕ_1

Fig. 4 Relation between ϵ and ϕ_1

Fig. 5 Relation between ϵ and ϕ_1

Fig. 6 Relation between ϵ and ϕ_1

Fig. 7 Relation between ϵ and ϕ_1

Fig. 8 Relation between ϵ and ϕ_1

Fig. 9 Relation between dielectric constant and temperature in monochlorobenzene

を Fig. 9 に示す。図中実線は測定結果であり、点線は文献 4) に掲載されていた値をプロットして画いたものである。この例のように大部分のものが 7~35°C の温度範囲においては直線で表わされる。また標準溶液は一般に室温中で使われるから上記の直線範囲での温度係数がわかれば十分であろう。Fig. 10 は 18 種類の溶媒の 20°C における温度係数 de'/dT と比誘電率との関係を示したものである。

Fig. 10 Relation between de'/dT and ϵ' for organic solvents

誘電正接と温度との関係については Fig. 11 に数種類の溶媒について示してある。これらのうち cyclohexanol は非常に特異な性質を示しているが、一般に比誘電率の大きなものは epichlorohydrin のように温度上昇にともなって $\tan \delta$ は増加する傾向がある。しかし ethylene dichloride にみられるように比誘電率の値が 10 以下の 14 種類の溶媒については温度変化による $\tan \delta$ への影響はほとんど認められなかった。

Fig. 11 Relation between $\tan \delta$ and T

(2) 混合溶液 3.1.2 では 67 種類の混合系について調べたが、そのなかには吸湿性や揮発性の大きなものが含まれていた。ここではさらに対象を 31 種類の混合系 (後出の Fig. 20 参照) にしぼった。一例として carbon disulfide-cyclohexanone 系の比誘電率と温度との関係を Fig. 12 に示す。パラメータ

Fig. 12 Relation between ϵ and T for carbon disulfide-cyclohexanone

ϕ_1 は溶媒の体積百分率である。混合溶液の場合も溶媒の場合と同じように温度上昇にともなって比誘電率は減少している。溶媒の場合より傾斜の直線部分は少ないようであるが 20°C 付近では直線であるので、この点で温度係数 de/dT を求め曲線上の括弧内にその数値を示してある。次にこれらの温度係数と溶媒の温度係数とよりこの混合系の de/dT と ϕ_1 との関係は Fig. 17 に示すようになる。同じように他の 30 種類の混合系についても de/dT - ϕ_1 特性を求めたが、それらのうちで傾向の異なるもののみをあげれば Fig. 13~16 および Fig. 18, 19 である。

次に ϵ - ϕ_1 特性および de/dT - ϕ_1 特性とから 31 種

Fig. 13 Relation between $d\epsilon/dT$ and ϕ_1 for ethyl benzoate-0-dichlorobenzene

Fig. 16 Relation between $d\epsilon/dT$ and ϕ_1 for ethylene dibromide-cyclohexanone

Fig. 18 Relation between $d\epsilon/dT$ and ϕ_1 for carbon disulfide-cyclohexanol

Fig. 14 Relation between $d\epsilon/dT$ and ϕ_1 for dibutyl phthalate-1,1,2,2-tetrachloroethane

Fig. 17 Relation between $d\epsilon/dT$ and ϕ_1 for carbon disulfide-cyclohexanone

Fig. 19 Relation between $d\epsilon/dT$ and ϕ_1 for bromobenzene-0-dichlorobenzene

Fig. 15 Relation between $d\epsilon/dT$ and ϕ_1 for ethylene dibromide-0-dichlorobenzene

類の混合系についての 20°C における温度係数 $d\epsilon/dT$ を示したのが Fig. 20 である。縦軸の混合系は見掛けの比誘電率の式の相異から (A), (B), … (後出 4.2 参照) の順に大別し、またそれぞれの系は左側に示した溶質の ϵ' の小さい順に配列してある。パラメータは混合系の比誘電率 ϵ をとり、その値は 5~10 の範囲である。実線は隣り合う測定点を結んだもので特別の意味はないが、パラメータの相異を見やすくすることや $\epsilon-d\epsilon/dT$ の変化の模杯をあたかも等高線のように示そうとしたからである。図から明らかなように同じ ϵ のものを 2 液で作る場合、その温度係数はどのような混合系を選ぶかによって相当な違いがある。特に

(A)	ethyl benzoate-0-dichlorobenzene	carbon disulfide-cyclohexanol
	〃 -tetrachloroethane	anisole 0-dichlorobenzene
		〃 -nitrobenzene
	dibutyl phthalate-0-dichlorobenzene	ethylene dibromide-nitrobenzene
	〃 -tetrachloroethane	bromobenzene-0-dichlorobenzene
		〃 -nitrobenzene
	toluene-bromobenzene	monochlorobenzene-nitrobenzene
	triethylamine-0-dichlorobenzene	(C)
	ethylene dibromide-bromobenzene	toluene-epichlorohydrine
	〃 -0-dichlorobenzene	triethylamine-cyclohexanone
	〃 -cyclohexanone	(D)
(B)	carbon disulfide-cyclohexanone	monochlorobenzene-epichlorohydrine
	bromobenzene-cyclohexanone	ethyl benzoate-epichlorohydrine
	monochlorobenzene-0-dichlorobenzene	(E)
	〃 -cyclohexanone	carbon disulfide-tetrachloroethane
	benzene-nitrobenzene	(F)
	toluene-0-dichlorobenzene	bromobenzene-tetrachloroethane
	〃 -cyclohexanone	aniline-0-dichlorobenzene
	〃 -nitrobenzene	

Fig. 20 Relation between solution system and de/dT

$\epsilon=6\sim 8$ の範囲では多数の混合系があるからその選定には十分な配慮が必要である。また混合系のなかで最小の de/dT を示す混合系は ϵ によっても相異なる。たとえば $\epsilon=5$ では ethylene dibromide-bromobenzene 系の de/dT が最小の $0.008(^{\circ}\text{C}^{-1})$ を示すが、 $\epsilon=6$ では carbon disulfide-cyclohexanone 系が $0.011(^{\circ}\text{C}^{-1})$ と最小の値を示す系になっている。これらの $\epsilon=5\sim 10$ の範囲での最小値を◎印で示した。

4. 考 察

4.1 誘電特性からみた溶媒の選定基準

標準溶液としては混合溶液における誘電特性のすぐれたものが良いわけであるが、そのためには混合溶液を作る溶媒そのものの特性が良いことも必要な条件である。Table 1 に示した結果のうち導電率については不純物の影響を最もうけやすいし、対象にした溶媒

は市販品をそのまま測定したのでその値を重視することはあまり適当とは思われなかったが Barker 氏⁵⁾が行なったように導電率 σ と比誘電率 ϵ' との関係を調べてみた。それが Fig. 21 である。この図から明らかなように σ と ϵ' との間に点線で示すような傾向がみられる。したがって $\epsilon' > 25$ のような溶媒では σ の値はほとんど相異なるからどのような溶媒を選んでもよい。 $\epsilon' < 25$ の範囲では曲線より下側にある溶媒を選んだほうが導電率が低いから好ましいといえる。ただし $\epsilon' < 10$ の溶媒については σ の値が非常に小さくなるからこの点を問題にすることは必要ないように思われる。

次に σ と $\tan \delta$ および Q 値より求めた等価並列抵抗 R_x との関係を示したのが Fig. 22 である。 σ と $\tan \delta$ との間には相関が認められないが、 σ と R_x との間には実線で示すような関係が認められる。このうち $R_x < 200 \text{ k}\Omega$ の範囲においては、おおよそ $\sigma R_x =$

一定となっているから高周波における抵抗値でも直流における抵抗値 R_d と σ との関係 $\sigma R_d =$ 電極の寸法による定数が満足されている。したがって溶媒の R_x がこの範囲であるものについては簡単に直流導電率 σ を測定することによって選択することができる。また表

Fig. 21 Relation between σ and ϵ' in organic solvent

Fig. 22 Relation between δ and dielectric characteristics

中の誘電正接の実測値と(1)式による計算値との対応は No. 26 の *n*-butyl alcohol より下欄の溶媒5種類については比較的良い一致を示しているが、その他のものについてはほとんど対応が認められなかった。これは σ の値に不純物の影響が相当にはいつていると思われる。

4.2 混合溶液の比誘電率

混合溶液の誘電特性として比誘電率 ϵ および等価並列抵抗 R_x を測定した。これらの特性のうち R_x については混合系によって相異しており、一般的な傾向すら予測することはむずかしいが、 ϵ については混合系を大まかに分類することができた。

混合系の比誘電率を示す式は古くから多数の研究者によって報告⁶⁾されているが、統一的な理論は完成されていないので、従来発表されている理論式を列挙する。すなわち、混合系、溶媒および溶質の比誘電率をそれぞれ ϵ , ϵ_1 , および ϵ_2 とし、 ϕ_1 を溶媒の体積率とすれば、 ϵ は成分物質の交換に無関係であるから、混合系の比誘電率を示す式は次のようである。

(A) : Wiener の限界式

$$\epsilon = \epsilon_2 + (\epsilon_1 - \epsilon_2)\phi_1 \quad (2)$$

(B) : Bruggeman の式

$$\epsilon = \epsilon_1 \{3\epsilon_2 + 2\phi_1(\epsilon_1 - \epsilon_2)\} / \{3\epsilon_1 - \phi_1(\epsilon_1 - \epsilon_2)\} \quad (3)$$

(C) : Böttcher の式

$$(\epsilon - \epsilon_2)/3\epsilon = \phi_1(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + 2\epsilon) \quad (4)$$

(D) : Lichtenecker の式

$$\log \epsilon = \phi_1 \log \epsilon_1 + (1 - \phi_1) \log \epsilon_2 \quad (5)$$

(E) : Clausius-Mosotti の式

$$(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) = 3\phi_1(\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + 2)(\epsilon_2 + 2) + (\epsilon_2 - 1)/(\epsilon_2 + 2) \quad (6)$$

(F) : Wiener の限界式

$$\epsilon = \epsilon_1 \epsilon_2 / \{\epsilon_1 + \phi_1(\epsilon_2 - \epsilon_1)\} \quad (7)$$

以上の式より明らかなように同一の ϵ_1 , ϵ_2 および ϕ_1

を与えた場合、その ϵ は(A), (B), (C), …と順次小さな値となる。

測定対象にした67種類の混合系について ϵ と ϕ_1 の関係を実験的に求め、この関係と最もよく一致する理論式によって混合系を分類すれば Table 3 のようになった。すなわち(A), (B)であらわせるような混合系が60%もあって比較的多いが、しかし他の混合系も無視することはできない。かように化学的には「よく混合する」といっても比誘電率からみればこのような種々のケースがあるといえる。

Table 3 Classification of measured solution

equation of mixtures	number of example	ratio [%]
(A)	14	21
(B)	26	39
(C)	10	15
(D)	7	10
(E)	4	6
(F)	6	9
total	67	100

2成分からなる標準溶液を調査する立場から混合系を選択するには(A)のような ϕ_1 に比例する系が最も好ましく、以下は(B), (C), …の順であるが、それもせいぜい(C)ぐらいまでであろう。

4.3 液体の比誘電率-温度特性

4.3.1 溶媒 純溶媒の比誘電率-温度特性について

では、相当数の結果が文献4)に掲載されているが、この測定に用いた溶媒は市販品をそのまま対象としたので独自に温度特性を調べた。その結果は Fig. 9 の例にみられるように各温度における比誘電率の絶対値は多少相異したが、温度こう配は比較的良い一致を示した。

有極性液体の静電場における比誘電率の温度特性を現在完全に説明できるものとして Fröhlich の式⁷⁾があるがやや複雑であり、定性的な解釈のみを目的とすならば、「極めてよく実験的事実を説明するばかりでなく、物質定数以外のパラメータを全く含んでいない点においてもすぐれている⁸⁾」Onsager の式を用いて Fig. 10 の結果を考察しても十分であろう。Onsager の式は溶媒の比誘電率を ϵ' , 絶対温度を T とすれば次のようである。

$$\frac{(\epsilon' - n^2)(2\epsilon' + n^2)}{\epsilon'(n^2 + 2)^2} = \frac{1}{9\epsilon_0} \cdot \frac{N\mu_0^2}{kT} \quad (8)$$

ただし、 n : 屈折率, ϵ_0 : 真空の誘電率 ($=8.855 \times 10^{-12}$ F/m), k : Boltzman の定数 ($=1.38 \times 10^{-23}$ J·deg⁻¹), μ_0 : 双極子能率, N : 単位体積中の分子数 ($=6.023 \times 10^{23}$ d/M), d : 比重, M : 分子量。

Fig. 10 は $T=300^\circ\text{K}$ における比誘電率の温度係数 $d\epsilon'/dT$ と ϵ' との関係を示しているから、(8)式を T について微分し整理すれば、

$$\frac{d\epsilon'}{dT} = \frac{-N\mu_0^2(n^2+2)^2}{9\epsilon_0 k T^2} \cdot \frac{\epsilon'}{\left\{4\epsilon' + n^2 - \frac{N\mu_0^2(n^2+2)^2}{9\epsilon_0 k T}\right\}}$$

$$\approx -\frac{N\mu_0^2(n^2+2)^2}{9\epsilon_0 k T^2} \cdot \frac{\epsilon'}{(4\epsilon' + n^2)} \quad (9)$$

となる。(9)式の右辺の第1項は $T=300^\circ\text{K}$ とすれば定数となる。したがって $N\mu_0^2(n^2+2)^2/9\epsilon_0 k T^2 \equiv K$ とおいて(9)式対数をとれば、

$$\log(-d\epsilon'/dT) = \log K + \log \epsilon' / (4\epsilon' + n^2) \quad (10)$$

となり、 $\epsilon' < 10$ では直線的であるが、 $\epsilon' > 10$ になれば順次 $\log 4$ に近づくようになるので飽和特性が現われる。このような傾向は Fig. 10 に示されている。

4.3.2 混合溶液 混合溶液の比誘電率-温度特性については溶媒の場合に比べるとはるかに複雑である。ここで取り扱った2成分系の混合溶液であっても、その比誘電率は、大別しても(A)~(F)の6種類のいずれかをとりうる。かりにその混合溶液が無極性液体と有極性液体とで作られていたとしても、その比誘電率 ϵ と絶対温度 T との関係は次のようになる⁹⁾。

$$\epsilon - 1 = 3\epsilon \left\{ \frac{\mu_2^2 N_2}{3\epsilon_0 k T} \cdot \frac{(2\epsilon + 1)(n_2^2 + 2)}{9(2\epsilon + n_2^2)^2} + \frac{n_2^2 - 1}{2\epsilon + n_2^2} \cdot \frac{a_2^2 N_2}{3\epsilon_0} \right. \\ \left. + \frac{n_1^2 - 1}{2\epsilon + n_1^2} \cdot \frac{a_1^2 N_1}{3\epsilon_0} \right\} \quad (11)$$

ただし、 N_1 : 単位体積中の無極性分子の数、 N_2 : 単位体積中の有極性分子の数、 μ_2 : 有極性液体の双極子能率、 a_1, a_2 : それぞれ無極性分子液体、有極性分子の半径、 n_1, n_2 : それぞれ無極性液体、有極性液体の屈折率

(11)式から温度係数 $d\epsilon/dT$ と ϕ_1 との関係を求めることは容易でない。まして有極性液体同士については一層困難である。したがって、ここでは先にあげた Fig. 13~19 の実験結果について定性的な考察をするにとどめる。Fig. 13~16 の混合系は(A)であるから $d\epsilon/dT$ - ϕ_1 特性は直線に近いものが予想されたが、図にみられるようにいろいろな場合があり、9例のうち直線に近いものは Fig. 15 の ethylene dibromide-0-dichlorobenzene 系のみであった。かように最も単純な混合系であっても $d\epsilon/dT$ - ϕ_1 特性は一義的には決まらない。同じようなことは混合系(B)についてもいえる。これらは2成分系であっても会合や溶媒効果などを伴ない単なる加成性が成り立たないところに原因が

あるように思われる。

5. あとがき

この研究により、液浸法のための比誘電率の標準溶液を調成する場合混合系の選定について次のようなことを実験的に明らかにした。

(1) 溶媒の比誘電率 ϵ' が 10~25 の範囲内のものについては直流導電率-比誘電率 (σ - ϵ) 特性曲線の下側にあるような溶媒を選ぶべきである。

(2) 溶媒の等価並列抵抗 R_x の値が 200 k Ω 以下であるようなものは R_x の代わりに σ によって選定が可能である。

(3) 混合溶液の比誘電率 ϵ と溶媒の体積率 ϕ_1 とが比例関係であるような混合系を実験的にみつけだすことができた。

(4) (3)の条件を満足するような混合系の中から混合溶液の比誘電率の温度係数を実験的に求めてグラフ化した。

なお以上の他、2成分系における混合溶液の比誘電率は、大別しても6種類もあること、溶媒の比誘電率の温度係数については Onsager の式を用いて説明することができた。

終わりにこの研究について御教示を受けた本学一条文二郎教授および実験に協力された短期大学部学生河本満君に謝意を表わす次第である。

参考文献

- 1) 神吉・藤村: 任意の形状をもつ固体の誘電率測定法, 東北大学科学計測研究所報告, 13-2~3, 115/122 (昭40)
- 2) H. A. deLucas, W. B. Campbell and O. Maas: Can. J. Research, 16 B, 273 (1938)
- 3) 新井・一条: 抽出法を利用した微量水分の誘電的測定, 計測と制御, 3-3, 195/208 (昭39)
- 4) Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, II 6, Springer-Verlag, Berlin (1959)
- 5) R. E. Barker and A. H. Sharbaugh: Ionic Conduction in Polymer Films and Related Systems, Journal of Polymer Science, Part C-10, 139/152 (1965)
- 6) B. P. Pradhan and E. C. Gupta: Dielectric Constants of Mixtures, Dielectrics, 1, 195/200 (1964)
- 7) たとえば、高木・沢田: 磁性体・誘電体の物性工学, 167 (オーム社-1967)
- 8) 高橋ら: 有極性液体の誘電特性について, 電気試験所彙報, 15-8, 683/694 (1951)
- 9) 岡小天: 誘電体論, 190 (岩波書店-1954)