

JAERI-M

5 4 9 5

エチレン, 水, 第3ブタノール単独および  
混合系の物性定数

1973年12月

諏訪 武・東平正道\*・武久正昭

日 本 原 子 力 研 究 所  
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

エチレン，水，第3ブタノール単独  
および混合系の物性定数

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

諏訪 武，東平正道<sup>\*</sup>，武久正昭

(1973年11月30日受理)

日本原子力研究所高崎研究所で開発されたエチレンの放射線重合プロセスは，重合媒体ならびに生成ポリエチレン搬送媒体として，第3ブタノール-水混合系を使用している。これにエチレンの加わった三成分系の物性定数を知ることは反応装置の設計に，また反応解析に必要であるが，文献中に測定値を見出すことはできなかった。

本報告ではエチレン，水，第3ブタノール各単一成分およびそれぞれの二成分系の物性定数を調査した結果をまとめ，さらに文献にない値については推算値ならびに測定値を記したものである。

---

\* 出光石油化学(株)

JAERI-M 5495

Physico-Chemical Constants of Ethylene, Water and tert-  
Butanol, and their mixtures

Takeshi Suwa, Masamichi Tohei and Masaaki Takehisa  
Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI

( Received November 30, 1973 )'

The process of ethylene polymerization by radiation developed in the Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI, employs a mixture of tert-butanol and water as the polymerization and also the carrying medium for produced polyethylene. Physical and chemical properties of the ethylene - tert-butanol - water ternary system are important in both process design and kinetic analysis of the polymerization. However, these properties do not appear in the literature.

Physical and chemical properties of ethylene, tert-butanol and water, and the two respective mixtures are presented; where not available, they were obtained by measurement or estimation.

# 目 次

まえがき	1
I エチレン，水，第3ブタノール単一成分系の物性定数	2
1 概説	2
2 物性定数	2
2.1 密度	2
2.2 粘度	2
2.3 蒸気圧	2
2.4 熱伝導率	3
2.5 その他の諸物性定数	3
II 二成分系の物性定数	28
1 概説	28
2 水-第3ブタノール二成分系	28
3 水-エチレン二成分系	28
III 高圧下の物性定数	45
1 概説	45
2 物性定数の推算結果	45
2.1 密度	45
2.2 粘度	45
2.3 熱伝導率	45
2.4 熱容量	46
3 エチレン-水-第3ブタノール三成分系の高圧下の相平衡	46
IV 第3ブタノール-水系の表面張力	59
1 緒言	59
2 実験および結果	59
2.1 毛管上昇法	59
2.2 屈折率からの推算による方法	59
3 考察	61
附録，物性定数単位換算表	68

## ま え が き

日本原子力研究所高崎研究所で研究されてきたエチレンの放射線重合プロセスは、バルク重合（開発試験装置-P）から第3ブタノール-水混合系を媒体とした濡壁式（開発試験装置-PCW, PICW）プロセスへと発展してきた。そこで本プロセスの設計および試験にあたり、化学工学上の計算に必要な物性定数を集録した。本報告では、I, II章は文献調査した結果を、III章はI, II章のデータをもとに推算した高圧下の物性定数を、そしてIV章は実測結果をまとめた。

本報告の担当者は下記のとおりであり、全体のまとめは諏訪武が行った。また総括は武久正昭が行なった。

## 付 記

- I エチレン・水・第3ブタノール単一成分系の物性定数： 諏訪武
- II 二成分系の物性定数： 諏訪武
- III 高圧下の物性定数の推算および測定： 諏訪武 東平正道
- IV 第3ブタノール-水系の表面張力： 諏訪武

## I エチレン, 水, 第3ブタノール単一成分系の物性定数

## 1 概 説

エチレン, 水, 第3ブタノールについて, 単一成分の物性定数を調査してまとめた。単一成分の物性定数をそのまま用いる場合を考えて主な物性定数については項目をもうけた。II章以下のこれら各成分の混合系について, 物性データのない場合は, ここに載せたデータをもとにして推算を行なった。

## 2 物性定数

エチレン, 水, 第3ブタノールの分子量, 融点, 沸点および臨界定数を表1<sup>1,2)</sup>に示した。また圧力-エンタルピー線図を図1<sup>3)</sup>, 2<sup>4)</sup>, 3<sup>5)</sup>, 4<sup>6)</sup>に示した。

## 2.1 密 度

エチレンの臨界温度および臨界圧力以下における液体および気体の密度を表2<sup>7)</sup>に示した。高圧下の気体の密度はIII章に示す。

水の密度を表3<sup>8)</sup>に示した。また対応状態線図を図5<sup>9)</sup>に示した。0~40℃における密度および比容のデータは文献10を参照されたい。

第3ブタノールの密度を表4<sup>11)</sup>に示した。

## 2.2 粘 度

エチレンの粘度を表5<sup>12,13)</sup>に示した。文献12では気体の粘度を各種推算式から求め, 実測値と対比させている。

水の常圧の粘度を表6<sup>14)</sup>に, 高圧下の粘度を表7<sup>15)</sup>に示した。100℃以上の場合および $1 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$ までの高圧下の粘度は文献16を参照されたい。また臨界領域における水と水蒸気の粘度を図6<sup>17)</sup>に示した。水の粘度は定温で圧力とともに変化する。相対粘度が最小となる圧力と温度の関係は文献18を参照されたい。

第3ブタノールの粘度を表8<sup>19)</sup>に示した。

## 2.3 蒸気圧

エチレンの蒸気圧と温度の関係は表2に示してある。エチレンの蒸気圧と温度の関係は次式で表わされる。

$$\log P = \frac{A}{T} + B + CT + DT^2 + ET^3 + FT^4 + GT^5 \quad (1)$$

ここでpはatm, Tは°Kである。(1)式の定数は表9<sup>20)</sup>に示してある。

水の蒸気圧は氷点から臨界点まで詳細に測定されているので文献21を参照されたい。ここには100℃以上の場合のデータを表10<sup>22)</sup>に示した。

第3ブタノールの蒸気圧の精密な実測値として, BiddiscombeらのデータおよびAmbroseらのデータがある。それらを表11<sup>23)</sup>に示した。BiddiscombeらのデータをAntoineの式で表わした場合の定数を表12<sup>23)</sup>に, AmbroseらのデータをFrost-Kalkwarfの式で表わした場合の定数を表13<sup>23)</sup>に示した。

## 2.4 熱伝導率

エチレンの対臨界熱伝導率の線図を図7<sup>24)</sup>に示した。また常圧における液体の熱伝導率を図8<sup>25)</sup>に、蒸気の熱伝導率を図9<sup>25)</sup>に、圧力の影響を図10<sup>25)</sup>に示した。StielとThodosは多数の非極性分子に共通に使用できる一般的関係を、次元解析の結果を用いて求め推算式を導いた。これらのデータは文献26を参照されたい。

水の熱伝導率の対臨界状態線図を図11<sup>27)</sup>に示した。また-40℃から330℃における水の熱伝導率を表14<sup>28)</sup>に示した。

第3ブタノールの熱伝導率を表15<sup>29)</sup>に示した。

液体の熱伝導率に関する理論式あるいは半経験は多数考案されているが、使用上のことを考慮した場合には熱伝導率を温度の関数として表現するのが便利である。主として融点から沸点までの範囲では

$$\text{一次式} : 10^6 k (\text{cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{K}) = a + bT \quad (2)$$

にて十分であり、沸点を越えて1 atm 以上の蒸気圧下における値に対しては、

$$\text{二次式} : 10^6 k (\text{cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{K}) = a + bT + cT^2 \quad (3)$$

で表わされる。水とエチレンに関する上式の定数 a, b, c を表16<sup>30)</sup>に示した。

## 2.5 その他の諸物性定数

1~1000 atmにおけるエチレンの圧縮率について表17<sup>31)</sup>に示した。比容、エンタルピーおよびエントロピーの値について臨界圧力以下について表18<sup>32)</sup>に、それ以上の値を表19<sup>32)</sup>に示した。低圧における圧縮係数を図12<sup>33)</sup>に示した。また液体および蒸気の密度、蒸気圧、粘度、熱容量と蒸発熱のノモグラフを図13<sup>34)</sup>に示した。

水の表面張力を表20<sup>35)</sup>に示した。その他の水の物性定数はよく知られているので省略した。

第3ブタノールの表面張力を表21<sup>36)</sup>に示した。1 atm 下における第3ブタノールの熱量を表22<sup>37)</sup>に示した。

## 引用文献

- 1) 化学工学協会編, 物性定数, 8集, P250 丸善(1970)
- 2) 化学工学協会編, 化学工学便覧, P9, 丸善(1968)
- 3) Benzler and Koch, chem. Ing. Tech., 27, 71(1955)
- 4) 化学工学協会編, 物性定数, 5集 P219, 丸善(1967)
- 5) ibid 6集, P281(1968)
- 6) F. Maslan., A.I.Ch.E Journal, 7, 172(1961)
- 7) I. C. T. 3 P230
- 8) 日本化学会編, 化学便覧, 基礎編II, P432, 丸善(1966)
- 9) 化学工学協会編, 物性定数 3集, P19 丸善(1965)
- 10) I. C. T. 3 P25~26
- 11) 化学工学協会編, 物性定数 1集, P315, 丸善(1963)
- 12) R. C. Reid., T. K. Sherwood. "The properties of Gases and Liquids" P192(1958)。Mc Graw-Hill Book Company, Inc.



- 13) R. C. Weast., S. M. Selby., "Handbook of chemistry and physics"  
P.F-40. The chemical Rubber CO.
- 14) 日本化学会編. 化学便覧, 基礎編Ⅱ. P505, 丸善(1966)
- 15) 化学工学協会編, 物性定数 8集, P205. 丸善(1970)
- 16) I. C. T 5 P10~11
- 17) J. H. Perry. "Chemical Engineers' Handbook" P3-201.  
McGraw-Hill Book Company, Inc.
- 18) 化学工学協会編. 物性定数 9集 P181 丸善(1971)
- 19) I. C. T. 7 P216
- 20) 化学工学協会編. 物性定数 8集 P60 丸善(1970)
- 21) ibid 6集 P253(1968)
- 22) I. C. T. 3 P233
- 23) 化学工学協会編, 物性定数 3集 P158 丸善(1965)
- 24) ibid 1集 P209(1963)
- 25) ibid 6集 P226(1968)
- 26) ibid 4集 P236(1966)
- 27) ibid 3集 P312(1965)
- 28) ibid 2集 P43 (1964)
- 29) ibid 1集 P210(1963)
- 30) ibid 2集 P40 (1964)
- 31) I. C. T. 3 P14
- 32) J. H. Perry. "Chemical Engineers' Handbook" P3-166.  
McGraw-Hill Book Company, Inc.
- 33) 化学工学協会編. 物性定数, 1集 P42(1963), 4集 P276 丸善(1966)
- 34) ibid 1集 P333 丸善(1963)
- 35) 日本化学会編, 化学便覧, 基礎編Ⅱ, P529. 丸善(1966)
- 36) 化学工学協会編, 物性定数, 1集 P315. 丸善(1963)

表1. エチレン, 水, 第3ブタノール各成分の物性定数

物質名	エチレン <sup>1)</sup>	水 <sup>2)</sup>	第3ブタノール <sup>1)</sup>
化学式	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH
分子量	28.05	18.02	74.12
融点(℃)	-169.1	0.0	25.3
沸点(℃)	-103.7	100.0	82.5
臨界温度(℃)	9.9	374.2	235
臨界圧力(kg/cm <sup>2</sup> )	50.5	218.4	41.8
臨界密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.21	0.323	0.259

表2. エチレンの密度<sup>7)</sup>

温度(℃)	圧力(atm)	密度(g/cm <sup>3</sup> )	
		液体	気体
-103.8	1.00	0.569	0.0022
-100	1.24	.564	.0026
-90	2.10	.549	.0041
-80	3.35	.534	.0063
-70	5.07	.517	.0093
-60	7.38	.500	.0133
-50	10.4	.481	.019
-40	14.2	.461	.025
-30	18.9	.439	.034
-20	24.8	.414	.046
-10	31.9	.384	.062
0	40.6	.345	.088
+9.6	50.6	0.210	
T <sub>B</sub>	A	B	C
169.3	4.330	0.59	0.70

$$d_m = 0.210 \left[ 1 + 0.90 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \right]$$

表3. 水の密度<sup>8)</sup>

温度 [℃]	0									温度 [℃]	0										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8		9	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0.999841	847	854	860	866	872	878	884	889	895	15	0.999843	084	069	054	038	023	007	*991	*975	*959
1		900	905	909	914	918	923	927	930	934	16	0.999943	926	910	893	877	860	843	826	809	792
2		941	944	947	950	953	955	958	960	962	17		774	757	739	722	704	686	668	650	632
3		965	967	968	969	970	971	972	972	973	18		595	576	558	539	520	501	482	463	444
4		973	973	973	972	972	972	970	969	968	19		405	385	365	345	325	305	285	265	244
5		965	*963	961	959	957	955	952	950	947	20		203	183	162	141	120	099	078	056	035
6		941	938	935	931	927	924	920	916	911	21	0.997992	970	948	926	904	882	860	837	815	792
7		902	898	893	888	883	877	872	866	861	22		770	747	724	701	678	655	632	608	585
8		849	843	837	830	824	817	810	803	796	23		538	514	490	466	442	418	394	369	345
9		781	774	766	758	751	742	734	726	717	24		296	271	246	221	196	171	146	120	095
10		700	691	682	673	664	654	645	635	625	25		044	018	*992	*967	*941	*914	*888	*862	*836
11		605	595	585	574	564	553	542	531	520	26	0.996783	756	729	703	676	649	621	594	567	540
12		498	486	475	463	451	439	427	415	402	27		512	485	457	429	401	373	345	317	289
13		377	364	352	339	326	312	299	285	272	28		232	204	175	147	118	089	060	031	002
14		244	230	216	202	188	173	159	144	129	29	0.995944	914	885	855	826	796	766	736	706	676
											30		646	616	586	555	525	494	464	433	402

\* Thisen, Scheel, Disselhorst (1900) の比密度値および "The International Bureau of Weights and Measures (1910) 記載の 3.98℃ の絶対値から算出。

表4 第3ブタノールの密度<sup>11)</sup>

温度 ℃	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
20	0.78670
30	0.77620
35	0.77090
40	0.76560

表5 エチレンの粘度<sup>12) 13)</sup>

温度 (℃)	粘度 (センチポイズ×100)	
-80	0.714	-
0	0.945	-
50	1.106	1.103
100	-	1.257
150	1.407	1.403
200	-	1.541
250	1.680	1.666

表6. 常圧における水の粘度<sup>14)</sup> (センチポイズ)

℃	粘度	℃	粘度	℃	粘度	℃	粘度	℃	粘度
0	1.7921	20.2	1.0000						
1	1.7313	21	0.9810	41	0.6439	61	0.4618	81	0.3521
2	1.6728	22	0.9579	42	0.6221	62	0.4550	82	0.3478
3	1.6191	23	0.9358	43	0.6207	63	0.4483	83	0.3436
4	1.5674	24	0.9142	44	0.6097	64	0.4418	84	0.3395
5	1.5188	25	0.8937	45	0.5988	65	0.4355	85	0.3355
6	1.4728	26	0.8737	46	0.5883	66	0.4293	86	0.3315
7	1.4284	27	0.8545	47	0.5782	67	0.4233	87	0.3276
8	1.3860	28	0.8360	48	0.5683	68	0.4174	88	0.3239
9	1.3452	29	0.8180	49	0.5588	69	0.4117	89	0.3202
10	1.3077	30	0.8007	50	0.5494	70	0.4061	90	0.3165
11	1.2713	31	0.7840	51	0.5404	71	0.4006	91	0.3130
12	1.2363	32	0.7679	52	0.5315	72	0.3952	92	0.3095
13	1.2028	33	0.7523	53	0.5229	73	0.3900	93	0.3060
14	1.1709	34	0.7371	54	0.5146	74	0.3849	94	0.3027
15	1.1404	35	0.7225	55	0.5064	75	0.3799	95	0.2994
16	1.1111	36	0.7085	56	0.4985	76	0.3750	96	0.2962
17	1.0828	37	0.6947	57	0.4907	77	0.3702	97	0.2930
18	1.0559	38	0.6814	58	0.4832	78	0.3655	98	0.2899
19	1.0299	39	0.6685	59	0.4759	79	0.3610	99	0.2868
20	1.0050	40	0.6560	60	0.4688	80	0.3565	100	0.2838

表7. 高圧における水の粘度<sup>15)</sup> ( $10^{-5} \text{ N} \cdot \text{sec}/\text{m}^2$ )

L.F. Gohbeev の毛管粘度計による測定値。最も確かな曲線上で平滑にされた値(偏り 0.2~0.3% 以下)。恒温槽の精度 0.003℃。圧力測定精度 0.05%。粘度の測定誤差 0.5% 以下

P [bar]	t [°C]													
	0	4	8	12	15	20	25	30	40	50	70	100	125	150
1.011	179.30	157.68	137.98	123.90	114.50	100.22	89.15	79.95	67.67	54.82	37.93	—	—	—
10.81	179.05	157.43	137.81	123.80	114.44	100.13	89.12	79.94	65.67	54.83	37.94	28.30	22.28	18.30
20.61	178.78	157.20	137.63	123.67	114.39	100.09	89.09	79.93	65.68	54.84	37.96	28.33	22.30	18.33
30.43	178.52	156.99	137.47	123.57	114.32	100.03	89.05	79.93	65.69	54.85	37.98	28.35	22.35	18.35
50.04	178.00	156.58	137.15	123.35	114.24	99.92	88.96	79.92	65.70	54.88	38.02	28.39	22.41	18.40
79.46	177.23	155.94	136.72	123.03	113.99	99.82	88.86	79.91	65.73	54.93	38.05	28.48	22.50	18.47
99.18	176.78	155.57	136.43	122.80	113.88	99.77	88.77	79.90	65.75	54.97	38.13	28.52	22.55	18.53
148.1	175.61	154.69	135.84	122.34	113.58	99.54	88.62	79.89	65.80	55.09	38.25	28.67	22.69	18.65
197.2	174.37	153.97	135.35	121.95	113.32	99.44	88.52	79.88	65.87	55.17	38.37	28.79	22.81	18.75
246.2	173.50	153.30	134.88	121.64	113.00	99.29	88.49	79.88	65.95	55.26	38.47	28.91	22.94	18.85
295.2	172.30	152.66	134.51	121.30	112.77	99.14	88.42	79.90	66.05	55.38	38.56	29.04	23.08	18.99
393.3	170.54	151.38	133.87	120.78	112.35	98.97	88.37	79.90	66.19	55.57	38.79	29.27	23.33	19.15
491.4	169.22	150.24	133.25	120.33	112.01	98.88	88.36	79.95	66.37	55.75	39.02	29.53	23.55	19.35
589.5	168.04	149.33	132.84	119.96	111.85	98.75	88.39	80.00	66.59	55.96	39.25	29.77	23.78	19.55
687.5	167.11	148.56	132.46	119.60	111.73	98.71	88.42	80.11	66.82	56.18	39.48	30.30	24.01	19.75
785.6	166.25	148.03	132.21	119.40	111.72	98.83	88.45	80.24	67.05	56.37	39.75	30.24	24.24	19.97
883.7	165.64	147.63	131.94	119.29	111.67	98.91	88.52	80.41	67.29	56.60	39.98	30.48	24.43	20.15
981.7	165.17	147.36	131.78	119.26	111.60	99.03	88.75	80.62	67.52	56.84	40.21	30.73	24.63	20.32
1079.8	164.93	147.20	131.67	119.32	111.64	99.19	89.08	80.82	67.75	57.08	40.45	30.96	24.86	20.49
1177.9	164.86	147.15	131.60	119.43	111.90	99.43	89.44	81.05	67.95	57.32	40.76	31.18	25.05	20.69

表8 第3ブタノールの粘度<sup>19)</sup> (センチポイズ)

温度 ℃	粘度	温度 ℃	粘度
22.41	5.887	52.99	1.296
32.08	3.004	57.94	1.097
37.22	2.367	62.09	0.9678
42.41	1.909	68.35	0.8102
47.82	1.550	73.47	0.7057
		77.05	0.6447
A = 2.05152		A = 46.3090	
B = -7.803		B = 5.077	
n = 1.3234		n = 2.0143	

粘度  $\eta$  (ポイズ) は  $\eta = \frac{A}{(B+t)^n}$  で表わされる。

表9 エチレンの蒸気圧式の定数<sup>20)</sup>

A	B	C	$D \times 10^3$	$E \times 10^8$	$F \times 10^8$	$G \times 10^{11}$	標準偏差 (atm) $\times 10^7$
412.880978	-29.4637045	0.402368566	-2.48642029	8.45845429	1.51371615	-1.12116211	41.23

$$\log P [\text{atm}] = A/T + B + CT + DT^2 + ET^3 + FT^4 + GT^5 \quad (T^\circ\text{K})$$

表 1 0. 水の蒸気圧<sup>22)</sup>

H<sub>2</sub>O: VAPOR PRESSURES OF WATER IN ATM.  
Reichsanstalt values corrected to I. C. T. temperature scale

t, °C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
100	1.0000	1.0362	1.0735	1.1120	1.1514	1.1922	1.2341	1.2771	1.3216	1.3670
110	1.4139	1.4621	1.5115	1.5624	1.6148	1.6684	1.7236	1.7802	1.8384	1.8982
120	1.9594	2.0221	2.0869	2.1531	2.2208	2.2907	2.3620	2.4353	2.5103	2.5873
130	2.6660	2.7466	2.8295	2.9140	3.0010	3.0885	3.1794	3.2739	3.3693	3.4669
140	3.567	3.669	3.773	3.880	3.989	4.101	4.215	4.332	4.451	4.574
150	4.698	4.825	4.956	5.088	5.224	5.363	5.505	5.649	5.796	5.947
160	6.100	6.257	6.417	6.579	6.746	6.916	7.088	7.265	7.445	7.629
170	7.817	8.007	8.202	8.399	8.603	8.808	9.017	9.231	9.448	9.670
180	9.895	10.124	10.358	10.596	10.838	11.084	11.337	11.592	11.852	12.116
190	12.386	12.658	12.936	13.220	13.507	13.801	14.099	14.401	14.710	15.023
200	15.341	15.665	15.994	16.327	16.666	17.012	17.365	17.721	18.082	18.451
210	18.823	19.204	19.590	19.980	20.379	20.780	21.190	21.606	22.029	22.457
220	22.889	23.331	23.780	24.234	24.693	25.162	25.635	26.117	26.605	27.101
230	27.603	28.112	28.628	29.150	29.682	30.221	30.767	31.319	31.881	32.449
240	33.027	33.610	34.203	34.802	35.411	36.028	36.652	37.284	37.926	38.575
250	39.234	39.900	40.576	41.259	41.954	42.655	43.365	44.086	44.815	45.551
260	46.300	47.055	47.820	48.595	49.381	50.175	50.977	51.792	52.614	53.447
270	54.291	55.145	56.008	56.881	57.766	58.659	59.565	60.479	61.407	62.345
280	63.295	64.255	65.224	66.206	67.201	68.208	69.226	70.257	71.299	72.354
290	73.42	74.49	75.59	76.69	77.81	78.94	80.08	81.24	82.40	83.59
300	84.78	85.99	87.21	88.44	89.68	90.94	92.20	93.49	94.80	96.09
310	97.40	98.74	100.10	101.47	102.85	104.25	105.65	107.07	108.51	109.96
320	111.43	112.92	114.42	115.94	117.47	119.01	120.57	122.14	123.74	125.36
330	126.99	128.63	130.29	131.97	133.66	135.37	137.10	138.85	140.62	142.40
340	144.20	146.01	147.84	149.67	151.55	153.44	155.36	157.28	159.23	161.19
350	163.16	165.16	167.17	169.21	171.26	173.33	175.43	177.56	179.71	181.88
360	184.07	186.28	188.52	190.78	193.07	195.42	197.79	200.17	202.58	205.02
370	207.49	209.98	212.51	215.09	217.72 (crit.)					

第11 第3ブタノールの蒸気圧<sup>23)</sup>

Biddiscombe		Ambrose	
t (°C)	P (mmHg)	t (°C)	P (atm)
60.781	30.046	103.27	2.131
64.054	34.969	115.41	3.150
67.076	40.077	125.40	4.217
69.707	45.008	135.63	5.559
72.138	49.989	146.22	7.306
74.338	54.875	153.68	8.729
76.439	59.890	159.67	10.033
78.509	65.190	170.70	12.733
80.198	69.788	172.78	13.330
81.996	74.956	233.00	39.200
83.625	79.903		
85.272	85.167		
86.730	90.041		
88.127	94.927		
89.560	100.139		

表12 Antione の蒸気圧式の定数および760 mmHgにおける第3ブタノールの蒸発潜熱 $\Delta H$ <sup>23)</sup>

温度範囲(°C)	A	B	C	沸点(760mmHg) (°C)	(dp/dt) <sub>760mm</sub> (mmHg/°C)	$\Delta H$ (cal/mol)
60~90	7.20616	1094.341	170.658	82.347	29.92	9400

$$\log P = A - \frac{B}{t+C} \quad (P: \text{mmHg}, t: ^\circ\text{C})$$

表13 Frost-Kalkwarf の蒸気圧式の定数<sup>23)</sup>

A	A'	B	C	$D \times 10^4$	$E \times 10^8$	F	G(°C)
4.32535	4.35499	1094.341	170.658	260	2095	155	102

$$\log P = A' - \frac{B}{c+t} - Dt + E(t-F)^3, \quad t > G$$

$$= A - \frac{B}{c+t} \quad t < G$$

(P: atm, t: °C)

表 1 4 水の熱伝導率  $k$  [ $10^{-6}$  cal/cm $\cdot$ sec $\cdot$ °k]<sup>28)</sup>

t[°C]	k	t[°C]	k	t[°C]	k	t[°C]	k
-40	1183**	60	1558	160	1625*	260	1423*
-30	1222**	70	1581	170	1616*	270	1389*
-20	1261**	80	1601	180	1605*	280	1353*
-10	1300**	90	1616	190	1591*	290	1314*
0	1339	100	1628	200	1574*	300	1273*
+10	1385	110	1636*	210	1555*	310	1230*
20	1427	120	1640*	220	1533*	320	1183*
30	1466	130	1640*	230	1510*	330	1135*
40	1500	140	1636*	240	1483*		
50	1531	150	1632*	250	1454*		

\*\* 過冷液体, \*飽和蒸気圧下の値

表 1 5 第 3 ブタノールの熱伝導率  $k$  ( $10^{-6}$  cal/cm $\cdot$ sec $\cdot$ °C)<sup>29)</sup>

t (°C)	k
88	243
122	255
170	264
209	232

Eastman organic chemical 純 820;82.0°Cで蒸留.

表 1 6 熱伝導率に対する推算式の定数<sup>30)</sup>

物質	式の係数			適用温度範囲 (°k)	式の信頼度※ (%)
	a	b	c		
水	273.78	39000	-	233~273	1
	-1390.5	15.194	-0.019040	273~403	1
	-3398.4	9.8667	-0.012305	403~603	1
エチレン	883.09	- 24971	-	100~273	5

※ 信頼度とは絶対値に対する不確定の度合である。



表 1 7. エチレンの圧縮率<sup>31)</sup>

Values of  $\left(\frac{10^6(v_2 - v_1)}{v_1(t_2 - t_1)}\right)$  at various pressures

p, atm.	0 to 10°C	10 to 20°C	20 to 30°C	30 to 40°C	40 to 50°C	50 to 60°C	60 to 70°C	70 to 80°C	80 to 90°C	90 to 100°C	100 to 137.5°C	137.5 to 198.5°C
50		4976	1622	1135	902	744	671	585	539	502	406	332
75	948	1714	3826	3500	2136	1355	1019	834	743	663	516	387
100	661	893	1195	1427	2040	1790	1407	1109	945	847	641	438
125	533	696	769	967	1122	1252	1353	1171	972	875	728	478
150	420	566	619	689	799	917	925	945	941	883	733	504
175	377	468	539	555	640	679	744	746	746	781	699	517
200	354	419	467	486	508	583	611	614	620	629	643	506
250	306	346	362	382	406	439	461	464	492	493	509	456
300	267	302	305	336	347	351	376	387	392	409	417	397
350	239	265	273	296	297	303	303	335	354	358	352	344
400	212	241	254	261	263	269	274	304	322	324	303	303
450	199	231	234	241	243	249	250	266	281	284	271	275
500	195	227	226	224	230	232	234	242	240	270	243	251
600	177	177	200	199	199	210	203	207	206	216	212	215
700	152	167	177	173	187	185	184	184	191	193	187	188
800	151	154	159	166	167	167	170	173	172	174	172	164
900	148	149	149	149	149	160	157	159	159	157	165	145
1000	138	142	142	145	145	147	147	146	146	150	157	

p, atm.	Values of pv <sup>(3)</sup>							
	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C	137.5°C	198.5°C
1	1.0000							
50	0.1755	0.6290	0.8140	0.9535	1.0770	1.1920	1.3736	1.6520
100	0.3100	0.3600	0.4705	0.6680	0.8465	1.0050	1.2466	1.5800
150	0.4405	0.4850	0.5505	0.6490	0.7760	0.9240	1.1780	1.5400
200	0.5650	0.6095	0.6690	0.7440	0.8380	0.9460	1.1740	1.5368
250	0.6870	0.7325	0.7880	0.8560	0.9370	1.0315	1.2284	1.5690
300	0.8055	0.8520	0.9075	0.9720	1.0475	1.1330	1.3100	1.6276
350	0.9229	0.9690	1.0250	1.0875	1.1580	1.2420	1.4060	1.7010
400	1.0365	1.0840	1.1405	1.2020	1.2725	1.3560	1.5104	1.7900
450	1.1465	1.1975	1.2550	1.3175	1.3865	1.4660	1.6150	1.8858
500	1.2555	1.3075	1.3670	1.4310	1.5000	1.5775	1.7212	1.9846
550	1.3640	1.4165	1.4770	1.5420	1.6115	1.6855	1.8290	2.0868
600	1.4725	1.5250	1.5865	1.6520	1.7215	1.7950	1.9376	2.1910
650	1.5785	1.6325	1.6930	1.7610	1.8305	1.9035	2.0450	2.2950
700	1.6835	1.7375	1.7995	1.8670	1.9365	2.0115	2.1526	2.3990
750	1.7865	1.8420	1.9050	1.9720	2.0420	2.1190	2.2604	2.5030
800	1.8880	1.9460	2.0100	2.0775	2.1495	2.2245	2.3684	2.6060
850	1.9900	2.0495	2.1140	2.1820	2.2555	2.3300	2.4762	2.7104
900	2.0905	2.1530	2.2175	2.2865	2.3595	2.4345	2.5848	2.8104
950	2.1900	2.2535	2.3200	2.3900	2.4635	2.5390	2.6916	
1000	2.2890	2.3535	2.4215	2.4925	2.5660	2.6425	2.7980	

p, atm.	0°C	5°C	7.5°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
38	0.5955	0.6490	0.6735					
40	0.5330	0.6155	0.6425	0.6685				
41	0.1610							
42	0.1570	0.5730	0.6085	0.6370	0.7320			
43	0.1580	0.5470						
44	0.1600	0.5150	0.5675	0.6030				
45		0.4770			0.6980			
46	0.1645	0.1890	0.5100	0.5620	0.6840			
47		0.1850	0.4670					
48	0.1695	0.1855	0.3300	0.5075			0.8300	
49		0.1875	0.2150	0.4700				
50	0.1755	0.1900	0.2075	0.4200	0.6290	0.7310	0.8140	0.8865
51				0.2900				
52	0.1810	0.1945	0.2060	0.2400	0.5975			
54			0.2090	0.2290	0.5610	0.6905	0.7810	0.8595
56		0.2050	0.2125	0.2270	0.5235			
58			0.5180	0.2285	0.4805			
60	0.2025	0.2145		0.2315	0.4300	0.6195	0.7285	0.8170
65					0.3310	0.5500	0.6805	
70					0.3110	0.4830	0.6310	0.7430
75	0.2425	0.2535		0.2655	0.3110	0.4300	0.5805	0.7045
80	0.2565			0.2785	0.3165	0.3990	0.5390	0.6660
90					0.3370	0.3915	0.4875	0.6060
100	0.3100			0.3305	0.3600	0.4030	0.4710	0.5665



表 2 0 水の表面張力 ( dyn/cm ) <sup>35)</sup>

温度〔℃〕	表面張力	温度〔℃〕	表面張力	温度〔℃〕	表面張力
-10	7710	17	7320	28	7147
-5	7640	18	7305	29	7131
0	7562	19	7289	30	7115
+5	7490	20	7275	35	7035
10	7420	21	7260	40	6955
11	7407	22	7244	50	6790
12	7392	23	7228	60	6617
13	7378	24	7212	70	6441
14	7364	25	7196	80	6260
15	7348	26	7182	90	6074
16	7334	27	7164	100	5884

Landolt-Borstein Tabellen(1956).

表 2 1 第3ブタノールの表面張力 <sup>36)</sup>

温度 (℃)	表面張力 $\gamma$ (dyn/cm)
15	20.02
20	19.56
30	19.10
$d\gamma/dt$	0.102

表 2 2 第3ブタノールの熱容量  $C_p(g)$  (Kcal/Kmol・℃) <sup>36)</sup>

温度 (℃)	$C_p$	温度 (℃)	$C_p$
87.4	37.49	197.6	39.41
99.7	35.92	226.1	40.71
112.5	35.47	255.6	42.56
137.7	35.98	301.9	45.43
166.7	37.57	318.4	46.64
168.3	37.64		

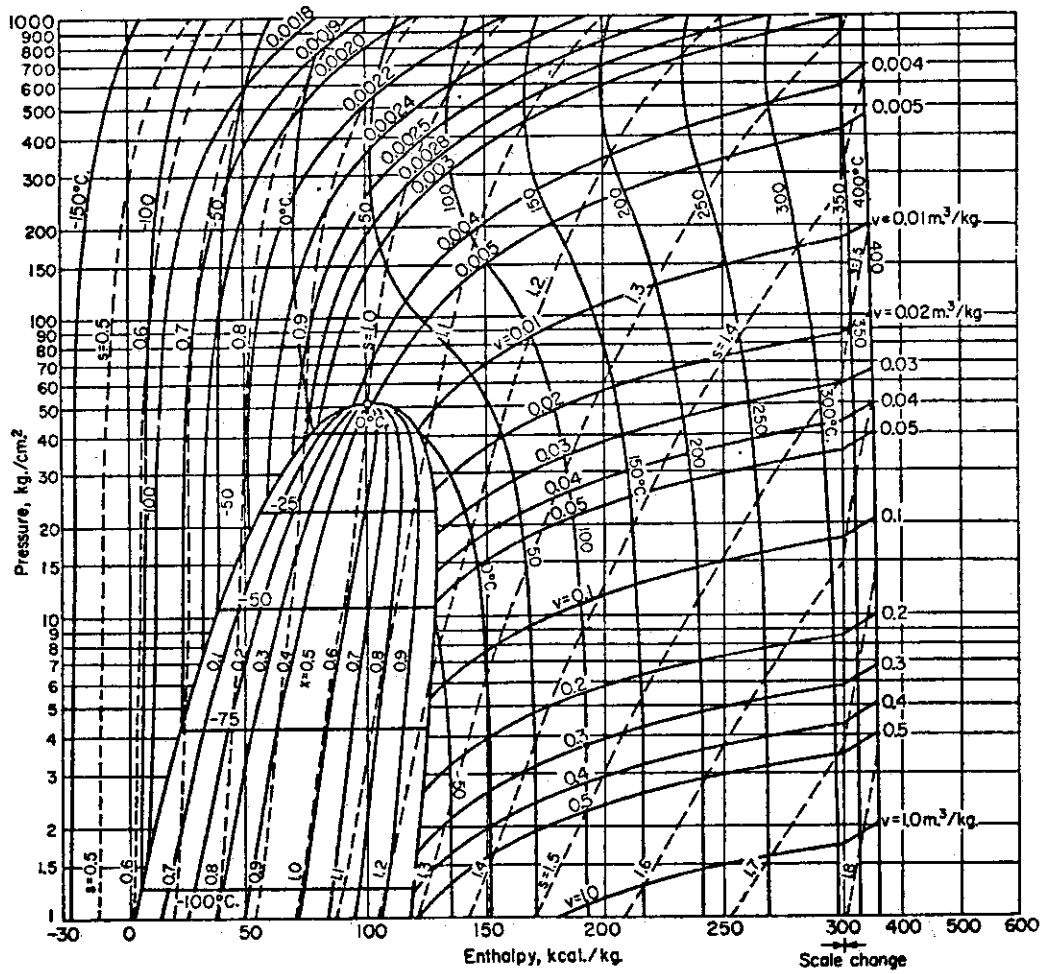
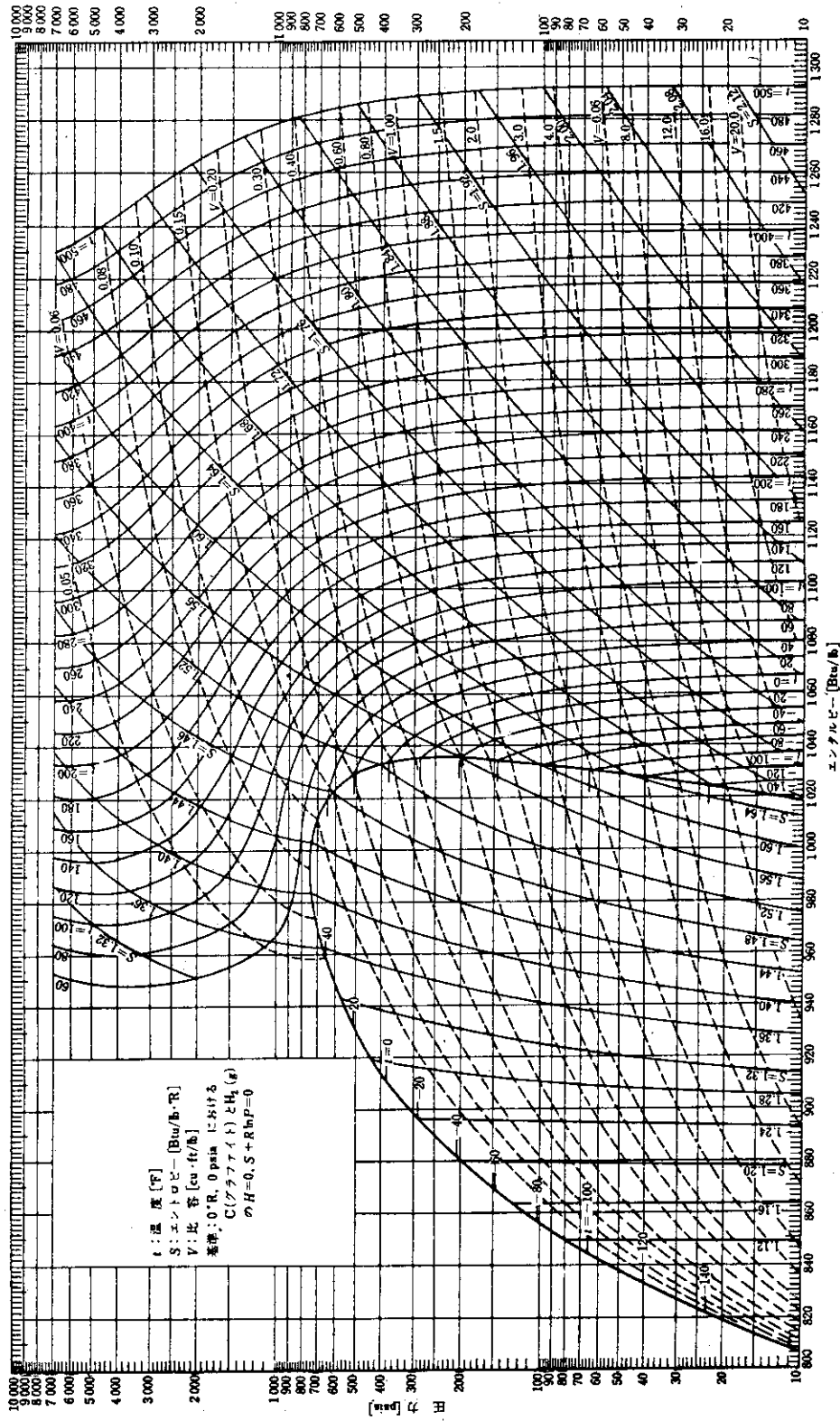


図1. エチレンの圧力-エンタルピー線図<sup>3)</sup>



\* Canjar, L. N., D. L. Keatros, F. S. Manning: Hydrocarbon Processing, 44 (9), 219-222 (1965).

図 2. Ethylene の圧力-エンタルピー線図<sup>4)</sup>

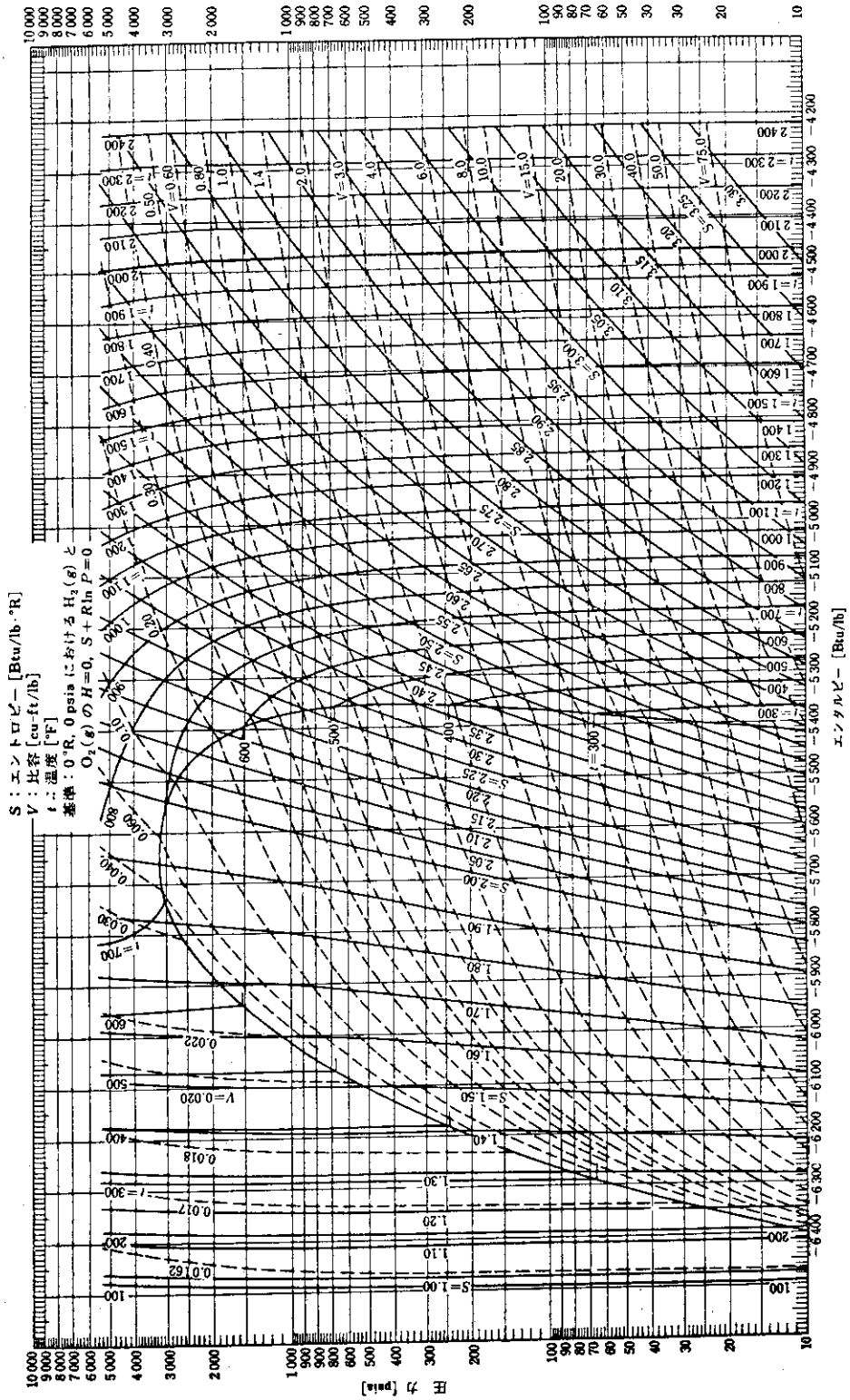
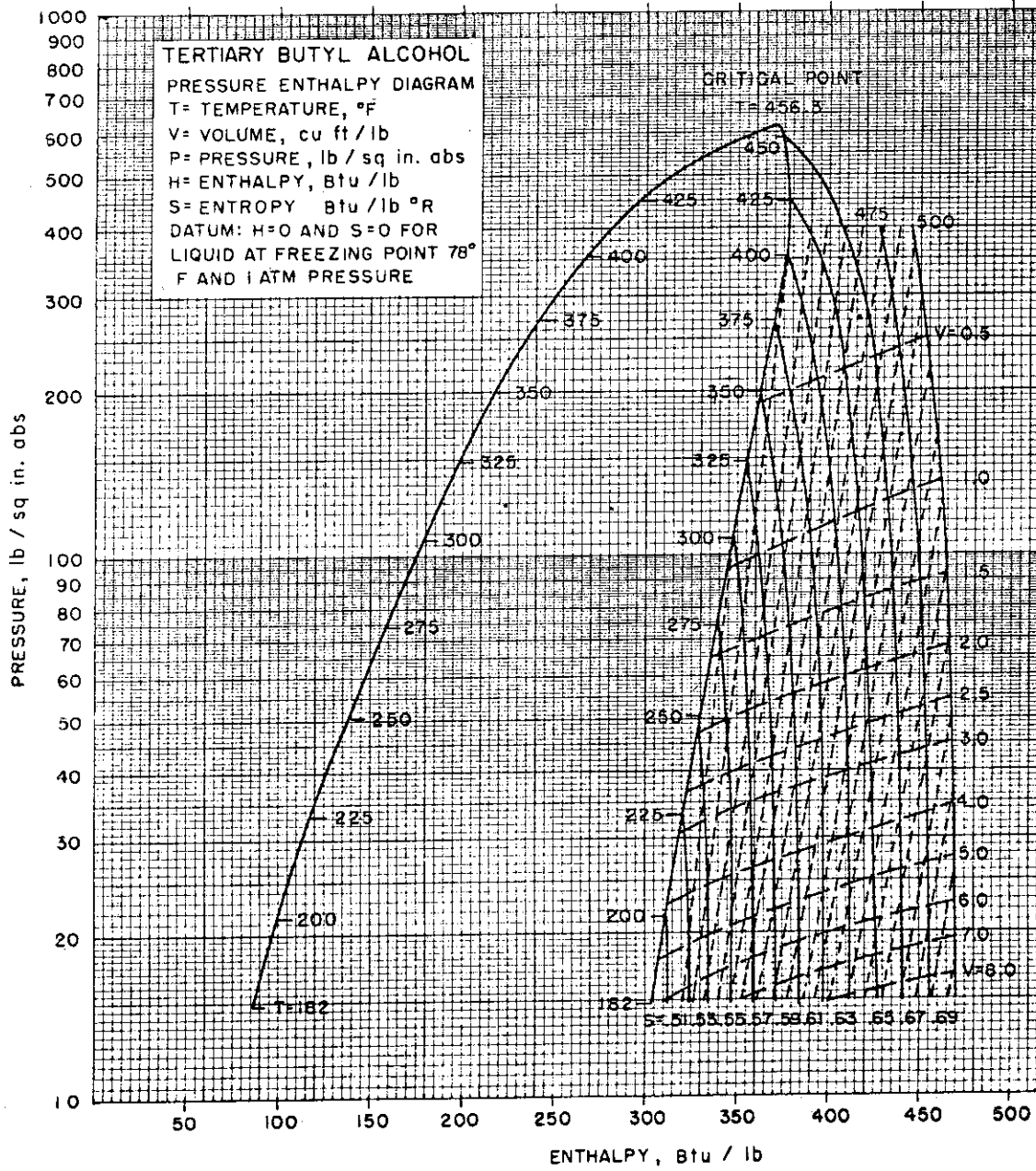


図 3.  $H_2O$  の圧力-エンタルピー線図 \*5)

\* Canjar, L. N., D. Best, L. M. Bhatta, F. S. Manning: *Hydrocarbon Processing*, 45 (4), 165-168 (1966).

FRANK MASLAN

Brookhaven National Laboratory, Upton, L. I., New York



⊗ 4. Pressure-Enthalpy Diagram of Tertiary Butyl Alcohol<sup>6)</sup>

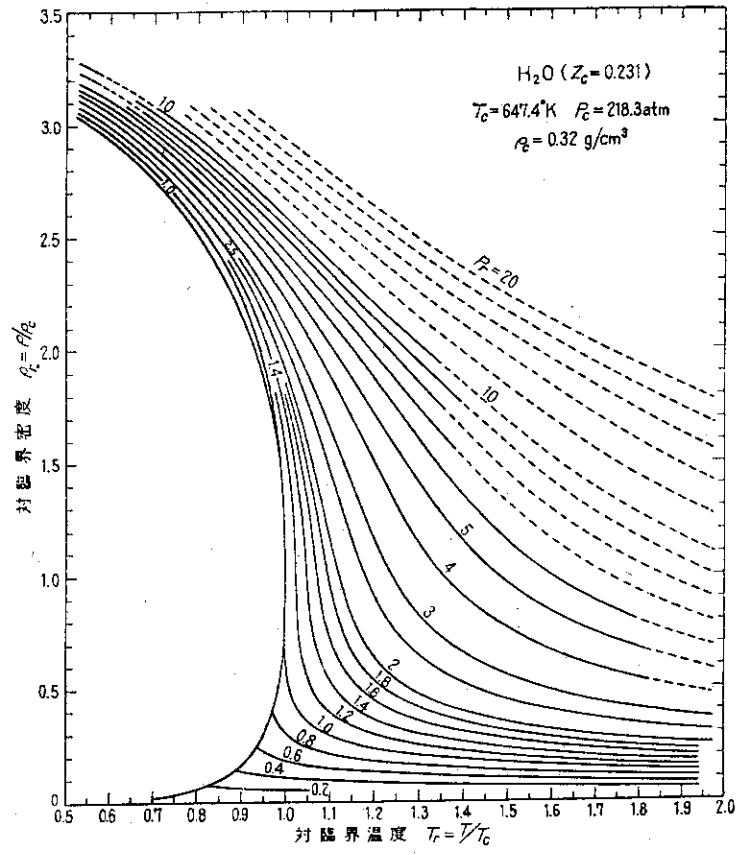


図 5. 水の対応状態線<sup>9)</sup>



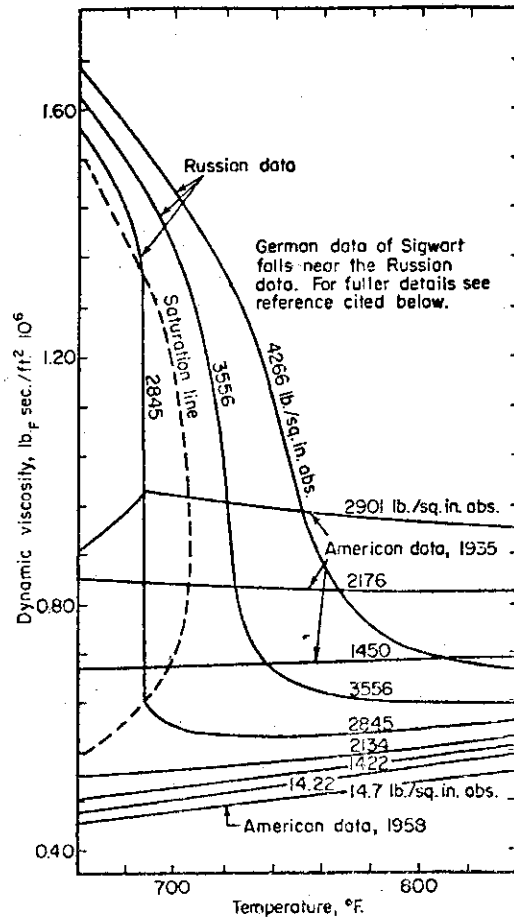


図 6. 臨界領域における水および水蒸気の粘度<sup>17)</sup>

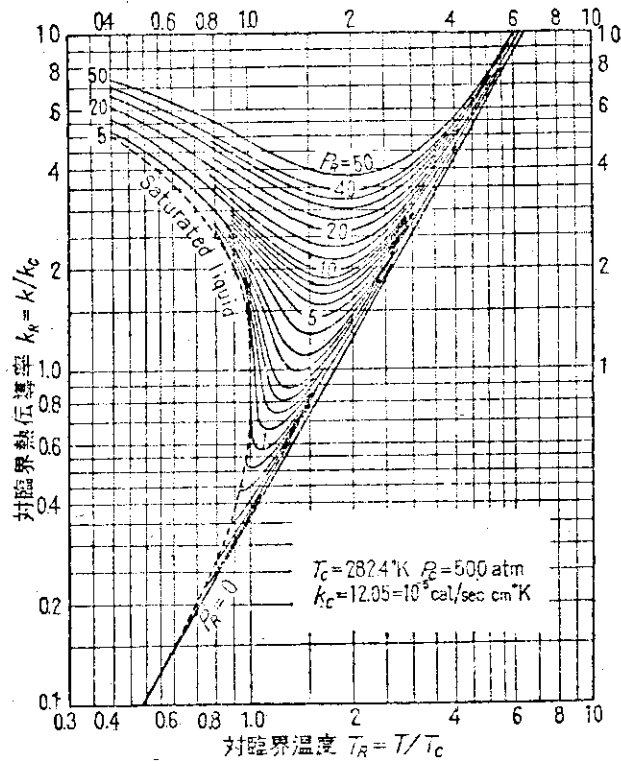


図 7. エチレンの対臨界熱伝導率<sup>24)</sup>

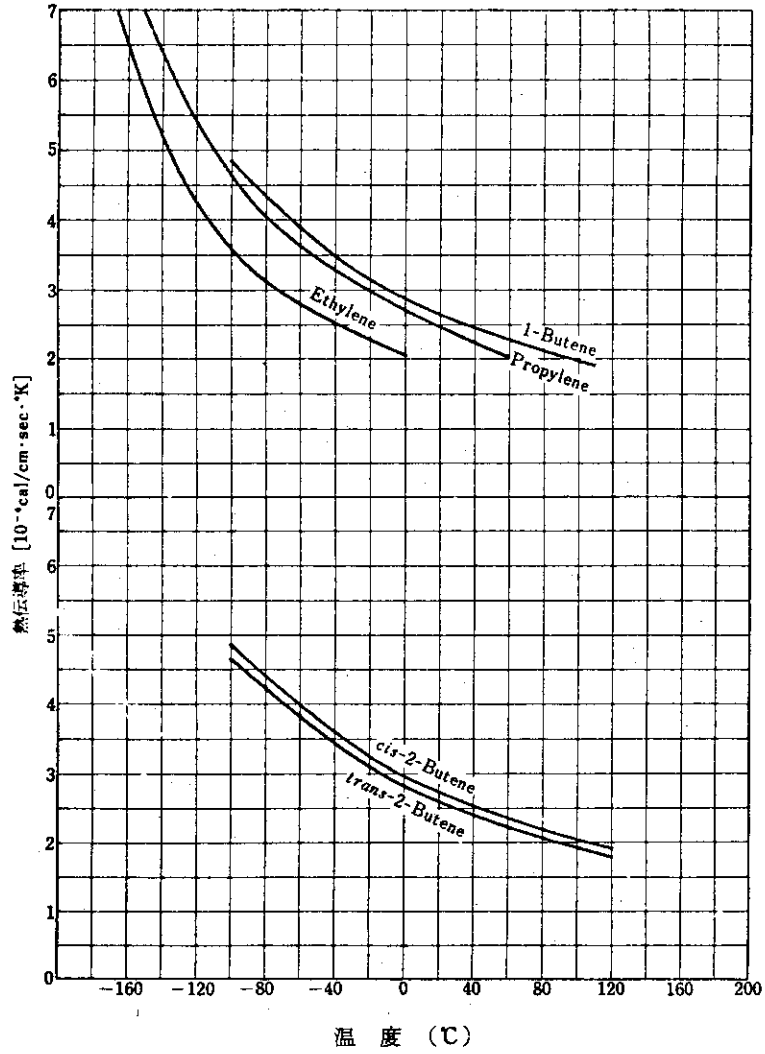


図 8. 常圧における液体 Hydrocarbon の熱伝導率<sup>25)</sup>  
 Gallant (The Dow chemical CO.) による推算値  
 Robbins-Kingrea の推算法を使用, 平均誤差は ± 10 % 以下

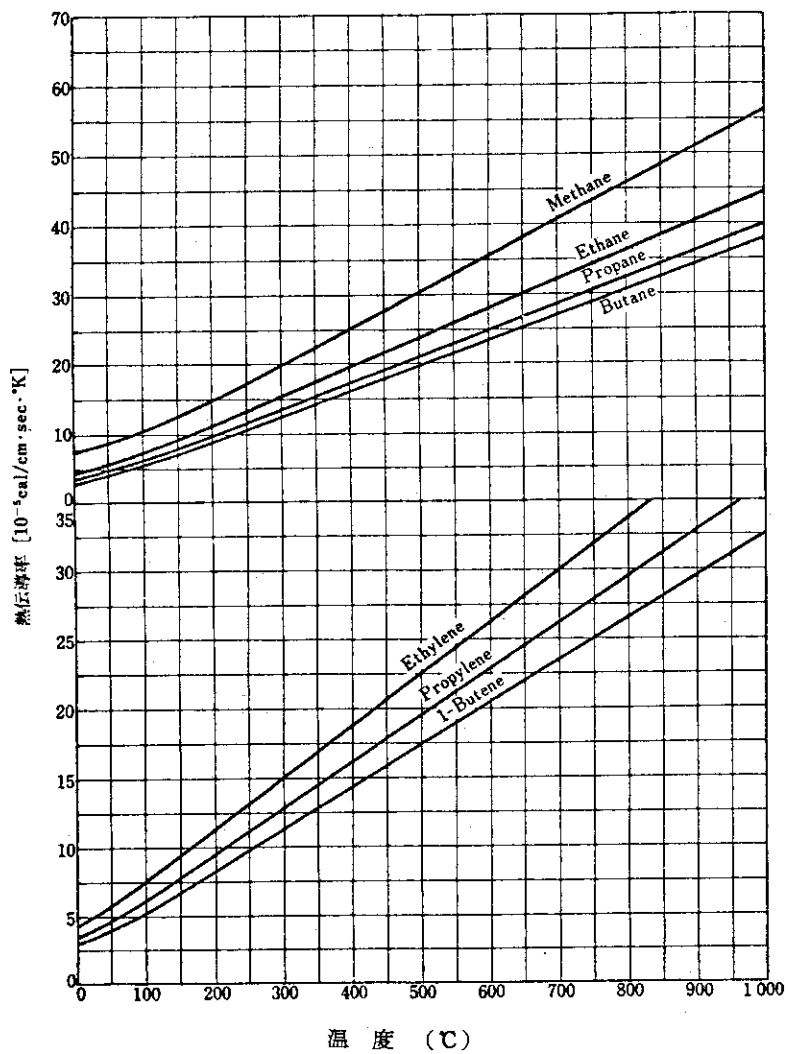


図 9. 常圧における Hydrocarbon 蒸気の熱伝導率<sup>25)</sup>  
 Gallant (The Dow chemical CO.) による推算値  
 (Misic-Thodos の方法による) 平均誤差は ± 3% 以下

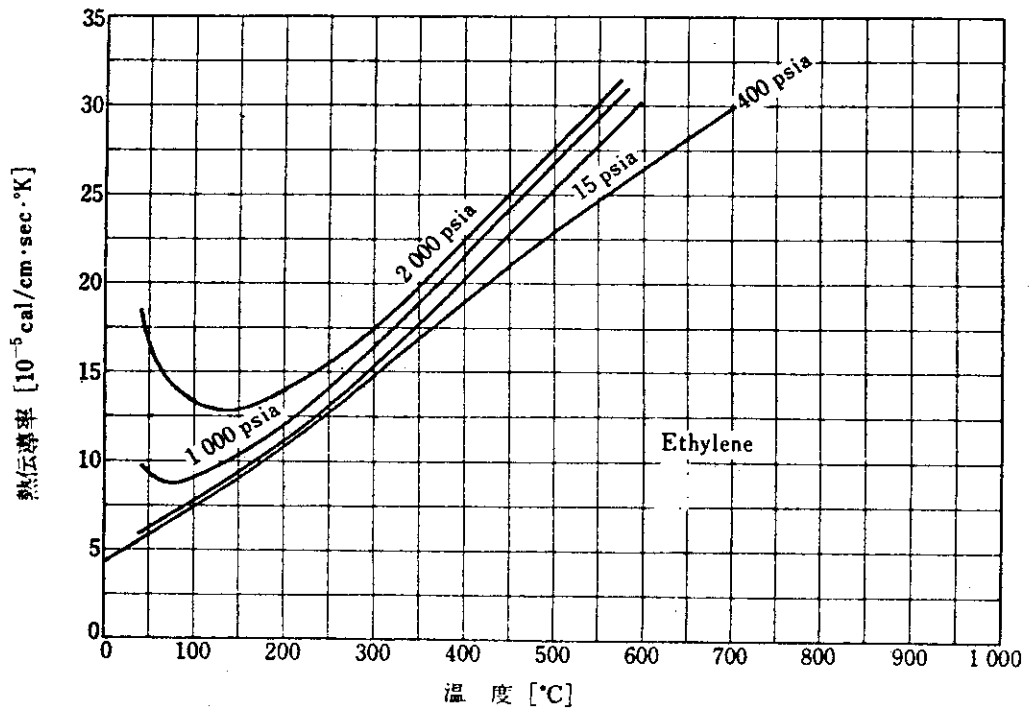


図 10. エチレンの熱伝導率に対する圧力の影響<sup>25)</sup>  
 Gallant(The Dow Chemical CO.)による推算値  
 主として実測値に基づき算出される。

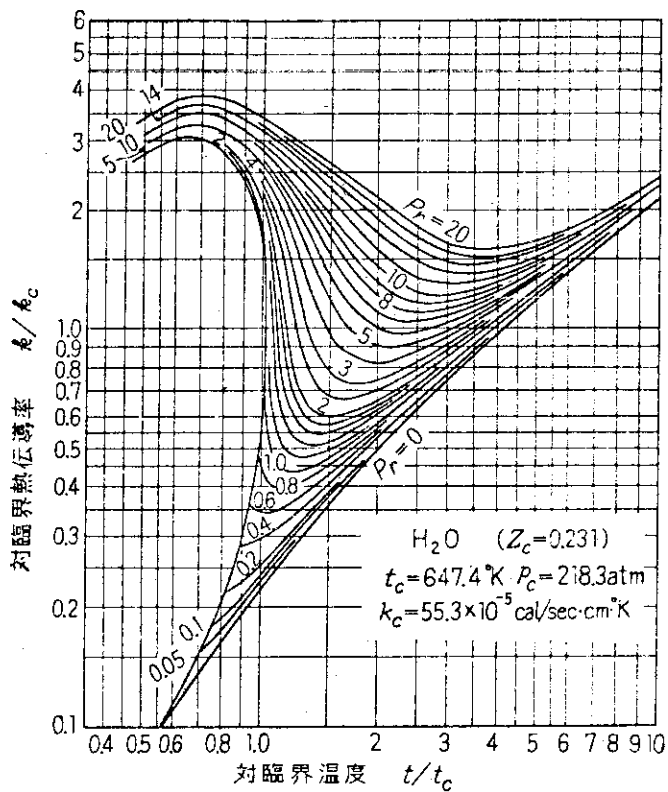


図 1 1. 水の熱伝導率の対臨界状態線<sup>27)</sup>

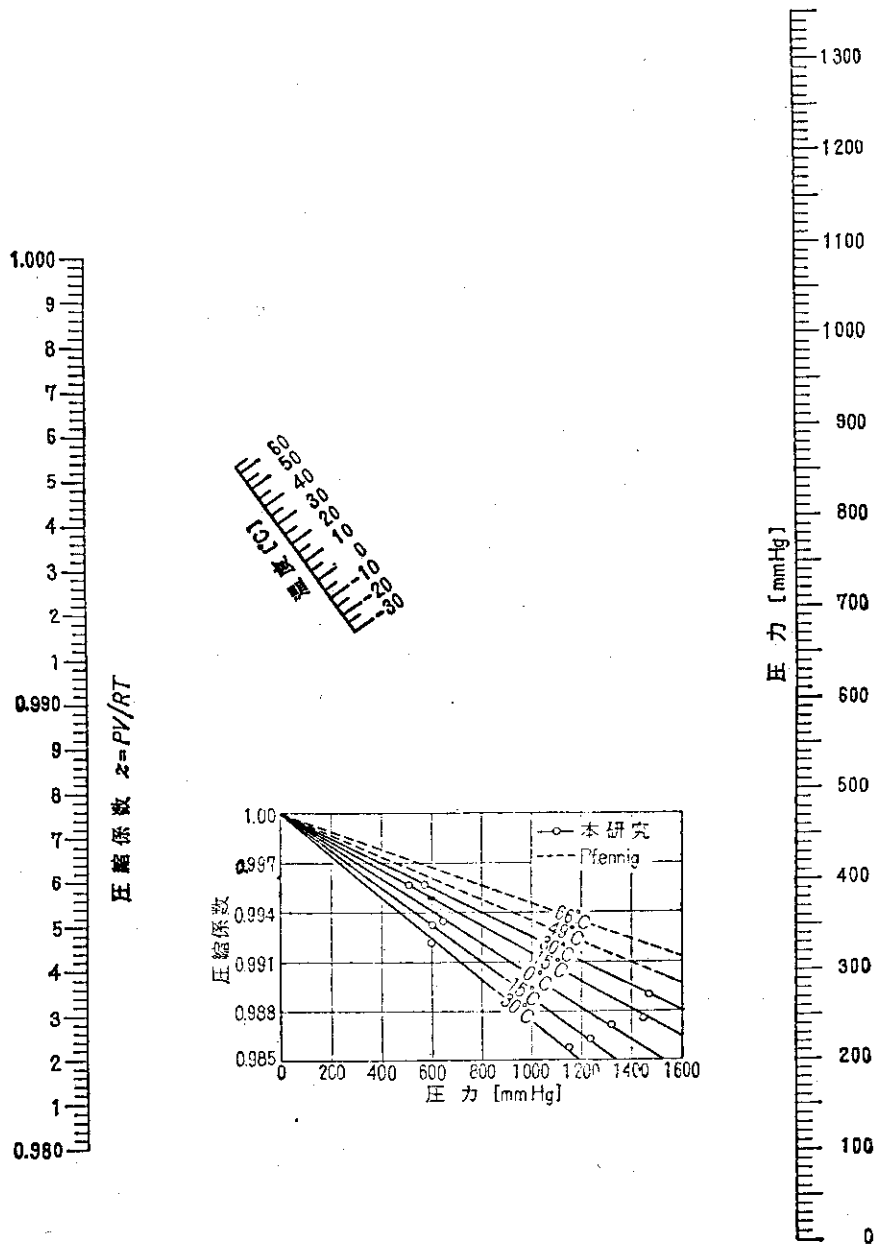


図 1 2. Ethylene の低圧における圧縮係数

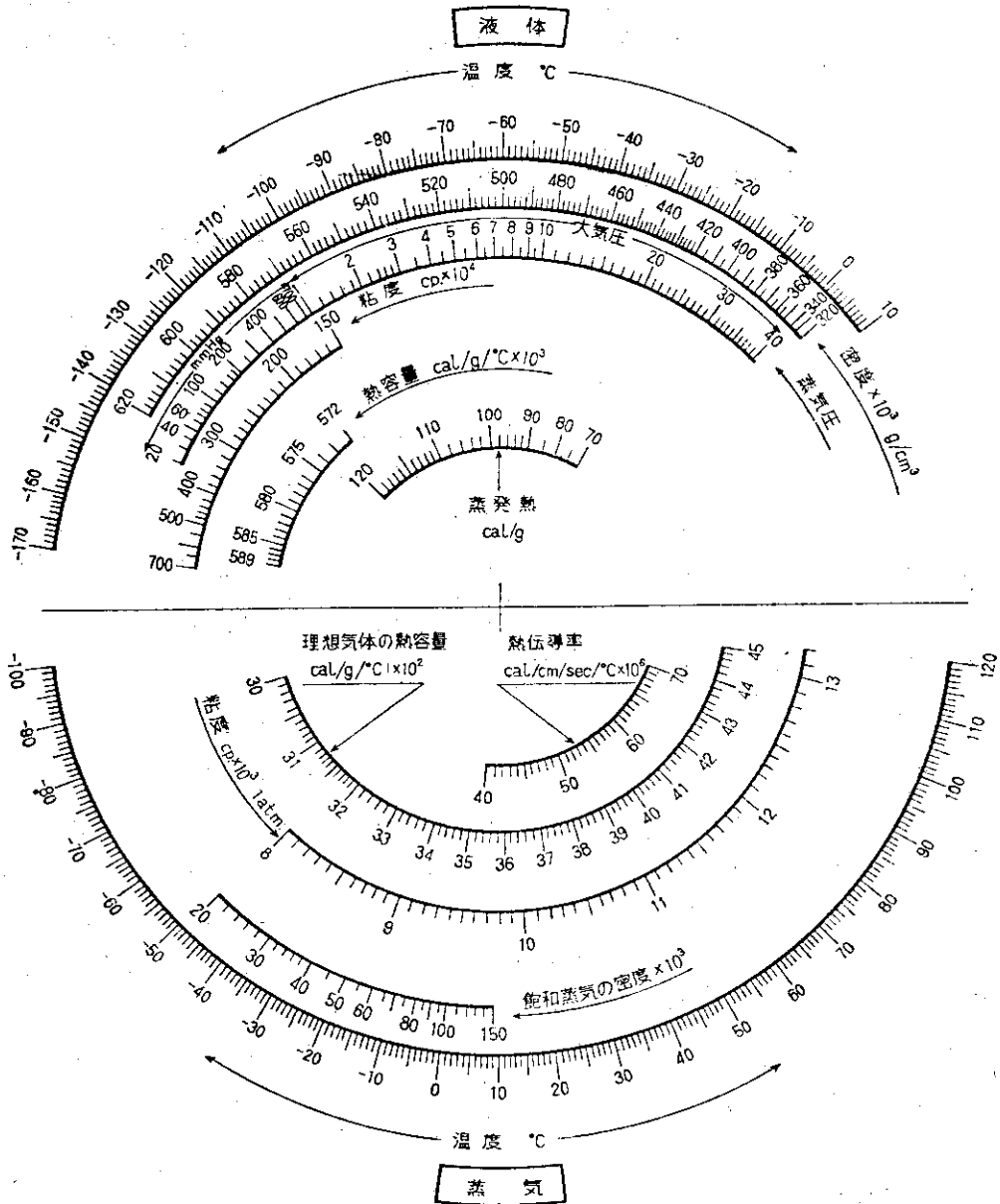


図 13. エチレンのモノグラフ\*



## II 二成分系の物性定数

### 1 概 説

エチレン，水，第3ブタノールについて，それぞれの二成分系の物性定数を調査してまとめた。とくにエチレンの重合媒体である水-第3ブタノール二成分溶液の物性定数を中心に調査した。

### 2 水-第3ブタノール二成分系

1970年に Kay<sup>1)</sup>らによって25℃における密度および粘度のデータが報告されている。これを表1に示した。また密度と温度の関係を表2に，密度と第3ブタノール濃度の関係を図1に示した。

氷点<sup>2)</sup>を表3に，また氷点と第3ブタノール濃度の関係を図2に示した。

水-第3ブタノールの定圧気液平衡のデータを表4<sup>3)</sup>および表5<sup>4)</sup>に示した。ここでx, yはそれぞれ第3ブタノールの液相および気相の組成であり， $t_b$ は平衡温度である。これらのデータをもとにして，気液平衡について温度と組成の関係をモル分率でプロットした場合を図3に，重量分率でプロットした場合を図4に示した。またx-y線図をモル分率で表わした場合を図5に，重量分率で表わした場合を図6に示した。水-第3ブタノール二成分系の共沸温度は79.9℃，水の組成は11.76%<sup>5)</sup>である。

760 mmHg における水-第3ブタノールの沸点を図7に示した。

2~45℃における水-第3ブタノールの屈折率を表6<sup>6)</sup>に示した。

水-第3ブタノールの誘電率は文献1に，誘電率，蒸気圧および二成分を混合した場合の過剰熱力学的関数， $\Delta G^E$ ， $\Delta H^M$ ， $T\Delta S^E$ は文献7に報告されている。

75%第3ブタノール-25%水混合系の圧力-エンタルピー線図を図8<sup>8)</sup>に示した。

水-第3ブタノール混合系の過剰容積 (excess volume),  $\Delta V^E$  (cc/mol) とモル分率の関係は文献9に報告されている。

また水-第3ブタノールの表面張力のデータはみあたらなかったため測定した。これについてはIV章で報告する。

### 3 水-エチレン二成分系

エチレン-水系における相平衡は Mcketta ら<sup>10)</sup>によって温度100~280 F, 圧力200~5000 Psia の範囲で測定されている。気相中の水のモル分率の圧力依存性を図9に示した。エチレンと水の相互溶解度を表7に示した。図10, 11は水中におけるエチレンの溶解度の温度および圧力依存性を示している。

水中におけるエチレンの溶解度は次式で表わされる。

$$\ln \left( \frac{f_H}{x_H} \right)_L = \frac{\bar{V}_H}{RT} P + \ln H' , \quad \ln H' = \ln H + \frac{\bar{V}_H}{RT} P_s \quad (1)$$

水中におけるエチレンのモル分率について(1)式から求めた値とグラフから平均して求めた値の比較を表8に、実測値を表9に示した。また常圧および500 atmまでの水中におけるエチレンの溶解度は文献1・1を参照されたい。

Tsiklisらは、エチレン-水系におけるフガシチの計算を行なっている<sup>12)</sup>。この系のP-V-T関係は、次式で表わされる。

$$PV=RT[ I+B(T)/V+C(T)/V^2 ] \quad (2)$$

B(T)とC(T)は混合ガスの第2および第3ビリアル係数で、式(3)、(4)から求められる。

$$B = B_{11} N_1^2 + 2 B_{12} N_1 N_2 + B_{22} N_2^2 \quad (3)$$

$$C = C_{111} N_1^3 + 3 C_{112} N_1^2 N_2 + 3 C_{122} N_1 N_2^2 + C_{222} N_2^3 \quad (4)$$

ここで

$B_{11}, B_{22}, C_{111}, C_{222}$  : 水とエチレンの第2および第3ビリアル係数

$B_{12}, C_{112}, C_{222}$  : 水とエチレン分子の二つの分子および三つの分子間の相互作用を考えたビリアル係数

$N_1, N_2$  : 水とエチレンのモル分率

$V$  : 混合ガスのモル容積

第二成分(エチレン)のフガシチ( $f_2$ )は(5)式から求められる。

$$\begin{aligned} RT \ln f_2 &= RT \ln \frac{N_2 RT}{V} + PV - RT - \int_0^V (P - P_{id}) dV - \int_{\infty}^V N_1 \left( \frac{\partial P}{\partial N_2} \right)_{T, V} dV \\ &= RT \ln \frac{N_2 RT}{V} + PV - RT + RT \left( \frac{B}{V} + \frac{1}{2} \frac{C}{V^2} \right) \\ &\quad + N_1 RT \left( \frac{\sum B'}{V} + \frac{1}{2} \frac{\sum C'}{V^2} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

ここで、 $\sum B'$ と $\sum C'$ はそれぞれ $B_{11}, B_{12}, B_{22}$ および $C_{111}, C_{112}, C_{222}$ を含む項の和である。混合ガス中のエチレンのフガシチの計算値を表10に示した。

Unver, Himmelblauは水流ジェットによる気体吸収法により水中のガスの拡散係数を6~65℃の範囲で測定している<sup>13)</sup>。測定値は表11に示すとおりであるが、温度依存性は次の2次式により±11%の精度で表わされるといふ。

$$D = (A + Bt + Ct^2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (6)$$

ここに、 $t$ は温度(℃)、 $A, B, C$ は定数。

#### 引用文献

- 1) T.L. Broadwater and R.L. Kay, J. phys. chem. 74. 3802 (1970)  
化学工学協会編・物性定数・10集・P183・丸善(1972)
- 2) Timmermans, physico-Chemical Constants of Binary systems, 4 P235.
- 3) 化学工学協会編・物性定数・10集・P91, P113・丸善(1972)

- 4) *ibid* 8集 . P 1 1 4 ( 1 9 7 0 )
- 5) 日本化学会編 . 化学便覧 . 基礎編Ⅱ . P 6 0 8 . 丸善 ( 1 9 6 6 )
- 6) 化学工学協会編 . 物性定数 . 7集 . P 7 7 . 丸善 ( 1 9 6 9 )
- 7) A.C. Brown and D.J.G. Ives., *J.Chem.soc.* 1 6 0 8 ( 1 9 6 2 )
- 8) P.T. Shannon and P.S.O'neill., *A.I.Ch.E.Journal* 9 2 2 9 ( 1 9 6 3 )
- 9) K.Nakanishi, N.Kato, and M.Maruyama, *J.phys.Chem.* 71, 8 1 4 ( 1 9 6 7 )
- 10) R.G. Anthony and J.J. Mcketta., *J.Chem.& Eng. Data.* 1 2 1 7 ( 1 9 6 7 )
- 11) 日本化学会編 . 化学便覧 . 基礎編Ⅱ P 6 2 2 丸善 ( 1 9 6 6 )
- 12) 化学工学協会編 . 物性定数 2集 P 2 6 6 . 丸善 ( 1 9 6 4 )
- 13) *ibid* 4集 P 2 5 3 ( 1 9 6 6 )
- 14) *ibid* 8集 P 2 3 1 , 2 3 2 ( 1 9 7 0 )

表1 水-第3ブタノールの粘度と密度(25℃)

Mol %	$10^2 \eta$	$\rho$	Mol %	$10^2 \eta$	$\rho$
200	1.315	0.98509	19.80	4.441	0.89773
3.97	1.850	0.97595	30.27	4.984	0.86552
4.98		0.97083	50.01	4.811	0.82695
6.00	2.379		69.76	4.409	0.80250
7.98	2.818	0.95372	79.31	4.254	0.79530
10.10	3.238		90.88	4.222	0.78672
11.81	3.532		94.22	4.288	0.78349
13.95	3.842		97.34	4.408	0.78135
16.09	4.176		100.00	(4.52)	0.78053

( $\eta$ :ポイズ,  $\rho$ : $g/cm^3$ )

表2 水-第3ブタノールの密度

温度(℃)	20	25	29.4	49	70
0	0.9983	0.9971	0.996649	0.98860	0.9779
10	0.9840	0.9820			
20	0.9698	0.9668			
30	0.9491	0.9454			
40	0.9259	0.9221			
50	0.9026	0.8987			
60	0.8793	0.8752			
70	0.8558	0.8516			
79.39			0.825170	0.80372	0.7791
80	0.8323	0.8279			
90	0.8088	0.8042			
92.09			0.795400		
100	0.7856	0.7806	0.770980	0.75319	0.7263

表 3 水-第 3 ブタノールの氷点

tert-BuOH Conc. (wt%)	freezing point (°C)	tert-BuOH Conc. (wt%)	freezing point (°C)
0	0	6 7.1 4	0.0
5.7 8 9	-1.5	6 7.6 4	0.0
7.7 4 0	-2.4	7 0.8 9	0.0
1 1.1 9 0	-3.8	7 1.4 4 5	0.0
1 7.8 2 9	-7.6	7 4.9 2	-0.3
1 9.2 6 3	-8.7	7 8.6 1	-1.0
2 2.5 6 4	-1 0.7	7 9.3 9	-1.1
2 3.7 6 0	-1 0.9	8 3.3 5	-2.8
2 4.6 8 0	-1 1.7	8 5.0 3	-3.0
2 9.9 7 2	-9.6	8 6.7 2	-4.4
3 2.0 4 7	-6.4	8 7.9 7 3	-4.8
3 5.9 2 3	-3.7	8 8.8 3	-4.3
3 8.8 3 8	-2.4	8 8.8 5	-4.2
4 2.7 1 0	-1.8	8 8.9 4	-4.2
4 5.5 1 0	-1.0	9 0.5 9	-1.9
4 7.7 7 0	-0.9	9 2.0 0	0.0
5 0.6 4 0	-0.6	9 3.3 5	2.8
5 3.2 1 0	-0.4	9 4.2 6	4.8
5 3.8 7 0	-0.4	9 5.4 5	7.4
5 6.0 1 0	-0.3	9 6.3 6	1 0.1
5 7.9 7 0	-0.1	9 7.4 7	1 3.2
5 9.1 4 9	-0.1	9 8.6 5	1 8.7
6 3.1 9 4	0.0	9 8.6 6	1 8.8
6 3.5 1 0	0.0	1 0 0	2 5.5 5

表4. 水-第3ブタノールの気液平衡<sup>4)</sup> (760mmHg)

系		Trimethyl carbinol (TMC) [mol %]		t <sub>b</sub> [°C]	比揮発度	活量係数		
成分 1	成分 2	x	y			γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>	
第3ブタノール (TMC)	H <sub>2</sub> O		3.6	39.2	84.6	17.26	9.964	1.080
			10.3	48.3	81.0	8.12	4.942	1.194
			18.6	53.8	80.8	5.096	3.072	1.184
			33.2	58.2	80.5	2.805	1.895	1.311
			47.3	58.5	80.1	1.571	1.354	1.663
			54.4	60.8	80.1	1.301	1.222	1.831
			57.0	60.4	80.0	1.216	1.161	1.962
			67.5	64.5	80.0	0.875	1.050	2.257
			77.0	71.9	80.0	0.766	1.024	2.600
			84.1	78.5	80.5	0.690	1.003	2.835

表5. 水-第3ブタノールの気液平衡<sup>5)</sup> (100~8120 Torr)

tert-Butyl alcohol [モル分率]		t <sub>b</sub> [°C]	tert-Butyl alcohol [モル分率]		t <sub>b</sub> [°C]	tert-Butyl alcohol [モル分率]		t <sub>b</sub> [°C]	tert-Butyl alcohol [モル分率]		t <sub>b</sub> [°C]	
x	y		x	y		x	y		x	y		
5910 Torr			0.214	0.578	97.30	0.321	0.573	69.65	0.024	0.392	39.10	
0.000	0.000	168.10	0.265	0.582	97.15	0.400	0.585	69.15	0.035	0.470	38.05	
0.055	0.526	145.20	0.333	0.589	97.15	0.487	0.605	69.25	0.044	0.521	36.35	
0.083	0.531	145.00	0.396	0.598	96.70	0.576	0.628	69.05	0.095	0.552	35.60	
0.222	0.552	144.60	0.450	0.604	96.95	0.682	0.687	68.95	0.125	0.559	35.60	
0.336	0.552	144.20										
0.423	0.576	143.60	0.521	0.619	96.70	0.706	0.705	68.90	0.227	0.572	35.85	
0.480	0.596	143.00	0.607	0.645	95.60	0.772	0.737	69.05	0.462	0.613	35.60	
0.522	0.608	142.50	0.750	0.712	95.70	0.784	0.742	69.20	0.557	0.645	35.60	
0.580	0.624	142.20	0.801	0.734	95.65	0.822	0.764	69.30	0.615	0.662	35.45	
0.649	0.643	142.10	0.870	0.786	95.70	0.937	0.874	69.70	0.652	0.675	35.40	
			0.949	0.842	96.00							
0.747	0.680	142.20	0.980	0.891	96.35	0.941	0.867	69.35	0.692	0.699	35.25	
0.850	0.737	142.40	1.000	1.000	101.40	0.980	0.930	69.65	0.753	0.724	35.35	
0.957	0.797	142.60				1.000	1.000	72.70	0.807	0.763	35.40	
0.992	0.892	143.60							0.854	0.794	35.45	
1.000	1.000	146.80							0.904	0.838	35.50	
8120 Torr			3700 Torr			760 Torr			300 Torr			
0.000	0.000	181.50	0.000	0.000	149.80	0.000	0.000	100.00		0.000	0.000	75.90
0.042	0.484	158.60	0.030	0.514	127.75	0.010	0.394	86.25	0.945	0.870	35.55	
0.068	0.512	157.80	0.049	0.538	126.40	0.023	0.504	82.10	0.976	0.915	35.95	
0.136	0.522	157.50	0.091	0.565	125.95	0.060	0.562	80.25	1.000	1.000	39.70	
0.208	0.526	157.40	0.195	0.569	125.80	0.048	0.566	80.10				
			0.280	0.574	126.00							
0.295	0.531	156.50	0.400	0.594	125.40	0.159	0.568	80.20	0.000	0.000	75.90	
0.413	0.565	155.50	0.504	0.616	124.10	0.242	0.570	80.05	0.014	0.337	65.40	
0.516	0.582	155.20	0.654	0.665	122.80	0.395	0.587	80.00	0.028	0.487	60.60	
0.551	0.598	154.80	0.704	0.682	122.80	0.463	0.597	79.90	0.041	0.545	58.75	
0.607	0.617	154.80				0.531	0.615	79.65	0.067	0.557	58.05	
			0.752	0.701	122.90							
0.654	0.638	155.00	0.801	0.716	122.90	0.593	0.639	79.65	0.141	0.565	58.25	
0.736	0.654	155.10	0.854	0.736	123.20	0.645	0.663	79.75	0.266	0.585	58.20	
0.808	0.699	155.40	0.949	0.810	125.60	0.706	0.696	79.35	0.377	0.603	58.00	
0.923	0.773	156.30	0.992	0.919	128.00	0.747	0.721	79.70	0.484	0.624	57.80	
1.000	1.000	157.60	1.000	1.000	129.30	0.816	0.747	79.40	0.597	0.656	57.70	
1495 Torr			500 Torr			100 Torr						
0.000	0.000	119.30	0.000	0.000	88.60	0.884	0.819	79.65	0.643	0.661	57.55	
0.028	0.521	99.40	0.017	0.412	75.00	0.923	0.851	80.00	0.698	0.706	57.40	
0.052	0.565	98.00	0.032	0.527	70.00	0.945	0.877	80.00	0.747	0.727	57.45	
0.086	0.568	97.30	0.085	0.561	69.90	0.968	0.923	80.45	0.807	0.785	57.55	
0.144	0.574	97.20	0.266	0.568	69.25	1.000	1.000	82.60	0.680	0.813	57.65	
									0.934	0.880	58.00	
						0.000	0.000	51.70	0.992	0.968	58.80	
						0.010	0.191	44.20	1.000	1.000	61.40	

表 6. tert-Butyl alcohol + H<sub>2</sub>O 系の屈折率 $n_D : 6328 \text{ \AA}, < 0.001, t : \pm 0.25^\circ\text{C}$ 

Alcohol [mol %]	$n_D$			
	2°C	12°C	27°C	45°C
0	1.333	1.332	1.331	1.329
3	1.345	1.344	1.342	1.339
5	1.354	1.352	1.349	1.344
7	1.359	1.357	1.353	—
8.5	1.363	1.360	1.356	1.352
10	1.366	1.363	1.359	1.353
12.5	1.370	1.367	1.363	1.356
15	1.372	1.370	1.365	1.359
20	1.376	1.374	1.369	1.363
50	—	—	1.378	1.371
100	—	—	1.383	1.373

表 7. Smoothed Values for Mutual Solubilities of Ethylene and Water in Vapor-Liquid Region.

Pressure, p.s.i.a.	Mole Fraction Ethylene in Water $\times 10^3$			
	$T =$ 100° F.	$T =$ 160° F.	$T =$ 220° F.	$T =$ 280° F.
200	0.838	0.585	0.567	0.545
400	1.557	1.112	1.100	1.079
500	1.875	1.344	1.346	1.320
1000	2.955	2.355	2.281	2.455
1500	3.351	2.858	2.941	3.352
2000	3.574	3.159	3.351	3.970
2500	3.732	3.369	3.628	4.435
3000	3.830	3.545	3.872	4.836
3500	3.905	3.702	4.107	5.105
4000	3.954	3.840	4.333	5.535
4500	3.982	3.961	4.545	5.852
5000	3.999	4.085	4.751	6.180

Pressure, p.s.i.a.	Mole Fraction Water in Ethylene $\times 10^3$			
	$T =$ 100° F.	$T =$ 160° F.	$T =$ 220° F.	$T =$ 280° F.
200	5.126	25.22	86.36	252.53
400	2.824	13.42	47.69	130.20
500	2.400	11.18	39.20	107.00
600	2.135	9.648	33.66	93.13
800	1.821	7.763	26.64	71.60
1000	1.661	6.675	22.60	60.03
1500	1.519	5.452	17.59	45.89
2000	1.535	5.037	15.47	38.62
2500	1.543	4.909	14.37	34.93
3000	1.550	4.910	13.83	32.59
3500	1.557	4.909	13.50	31.01
4000	1.559	4.900	13.32	29.94
4500	1.561	4.900	13.18	29.58
5000	1.563	4.900	13.10	29.08

表 8. Comparison of Thermodynamic and Graphically Smoothed Values for Ethylene-Water Binary.

Pressure, p.s.i.a.	Mole Fraction of Ethylene in Water Phase $\times 10^3$							
	100° F.		160° F.		200° F.		280° F.	
	X (GS) <sup>a</sup>	X (TS)	X (GS)	X (TS)	X (GS)	X (TS)	X (GS)	X (TS)
400	1.557	1.680	1.112	1.208	1.100	1.039	1.079	1.061
500	1.875	1.993	1.344	1.454	1.346	1.261	1.320	1.295
1000	2.955	3.012	2.355	2.389	2.281	2.173	2.455	2.300
2000	3.574	3.526	3.159	3.244	3.351	3.254	3.970	3.669
2500	3.732	3.657	3.367	3.455	3.628	3.575	4.435	4.136
3000	3.830	3.769	3.545	3.619	3.872	3.826	4.836	4.516
3500	3.905	3.867	3.702	3.759	4.107	4.034	5.195	4.836
4000	3.954	3.956	3.840	3.882	4.333	4.214	5.535	5.113
4500	3.982	4.038	3.961	3.993	4.545	4.374	5.852	5.360
5000	3.999	4.114	4.085	4.095	4.751	4.520	6.180	5.584

<sup>a</sup> GS, graphically smooth data.  
 TS, thermodynamically smooth data from Equation 1 on dry basis.

表 9. Experimental Data on Ethylene-Water Binary.

Temp., ° F.	Pressure, p.s.i.a.	Analysis, Mole Fraction	
		Water in HC vapor $\times 10^3$	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> in water phase $\times 10^3$
160.0	517.7	10.955	1.555
160.1	1074.7	6.352	2.319
160.0	1501.2	5.374	2.921
159.9	2007.2	5.086	3.209
159.9	2887.2	4.971	4.134
99.9	497.2	2.363	2.012
99.9	1012.2	1.416	3.146
100.0	1483.2	1.495	3.388
100.1	2075.2	1.533	3.685
100.1	3067.2	1.579	3.720
100.1	4029.7	1.622	3.855
100.1	4724.2	1.545	4.125
160.1	4989.2	5.115	4.124
160.1	4289.7	5.110	3.945
160.0	4079.7	No vapor sample taken	3.826
160.0	3064.7	5.124	3.576
219.9	4099.7	13.24	4.589
220.2	3144.7	13.71	3.937
219.9	2102.2	14.86	3.368
219.9	1526.2	17.26	3.010
220.0	1018.2	22.79	2.240
220.1	534.2	37.37	1.329
279.7	616.7	95.98	1.540
279.8	1032.2	60.77	2.475
280.2	1499.2	51.89	3.264
280.1	2018.2	38.25	4.019
280.0	3002.2	32.93	4.728
279.9	4005.2	30.47	5.602
279.8	3874.7	29.83	5.631
280.0	1339.2	48.66	No liquid sample taken
279.9	1556.2	44.43	3.375
279.8	529.7	10.18	1.329
100.1	513.2	2.347	1.907
100.1	1002.2	1.542	2.854
99.9	1000.2	1.485	2.854
100.1	1000.2	1.532	3.134



表10. Ethylene-H<sub>2</sub>O系中のEthylene  
のフガシチ (ata)

V [l/ mol]	N <sub>2</sub> =0.2		N <sub>2</sub> =0.4		N <sub>2</sub> =0.6		N <sub>2</sub> =0.8	
	P	f	P	f	P	f	P	f
温度 200°C								
0.5	—	—	—	—	—	—	55.9	40.8
1.0	—	—	—	—	30.1	15.2	32.2	24.2
1.5	—	—	21.6	7.21	—	—	—	—
2.0	17.0	2.74	—	—	—	—	—	—
2.5	—	—	—	—	—	—	14.3	11.1
5.0	7.3	1.34	7.3	2.75	7.3	4.21	7.3	5.85
7.5	—	—	—	—	—	—	5.0	3.97
10.0	3.8	0.72	3.8	1.46	3.8	2.21	3.8	3.00
15.0	2.5	0.49	2.5	0.99	2.5	1.50	—	—
20.0	1.9	0.37	1.9	0.75	1.9	1.13	—	—
25.0	1.5	0.30	1.5	0.60	—	—	—	—
温度 250°C								
0.2	—	—	—	—	—	—	204	163
0.4	—	—	—	—	87.8	61.1	—	—
0.5	—	—	—	—	—	—	81.3	64.4
0.6	—	—	54.1	23.0	—	—	—	—
0.8	41.5	8.62	—	—	—	—	—	—
1.0	35.6	7.37	36.7	15.3	40.4	25.8	47.6	32.9
5.0	8.4	1.69	8.4	3.40	8.5	5.11	8.5	6.73
10.0	4.2	0.85	4.3	1.71	4.3	2.55	4.3	3.77
15.0	2.8	0.57	2.8	1.14	2.8	1.69	2.8	2.25
20.0	2.1	0.43	2.1	0.86	2.2	1.28	2.2	1.70
温度 300°C								
0.25	—	—	—	—	171	100	171	—
0.35	—	—	118	43.5	—	—	—	—
0.4	97.8	20.0	—	—	—	—	—	—
0.5	—	—	—	—	86.2	48.0	—	—
1.0	43.2	8.63	44.0	17.2	44.6	24.2	—	—
5.0	9.2	1.82	9.3	3.71	9.3	4.92	—	—
10.0	4.7	0.92	4.7	1.88	4.7	2.46	—	—
15.0	3.1	0.62	3.1	1.27	3.1	1.65	—	—
20.0	2.3	0.45	2.3	0.93	2.3	1.23	—	—

N<sub>2</sub>: Ethylene のモル分率

表11. 水中におけるエチレンガスの拡散係数

温度 [°C]	飽和溶解度 [10 <sup>-4</sup> mol/cm <sup>3</sup> ]	拡散係数 [10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /sec]	実験式の定数	文献
6.7	8.20	0.682	A=0.53615	13
25.4	4.51	1.085	10 <sup>4</sup> B=1.4781	
35.0	3.53	1.396	10 <sup>4</sup> C=2.5657	
52.0	2.61	2.020		
65.0	2.15	2.579		
25	4.657	1.87	—	14
40	3.500	2.53		
20	—	1.41±0.07	A=2.0628	14
25	—	1.51±0.36	10 <sup>2</sup> B=-7.8	
30	—	1.78±0.71	10 <sup>3</sup> C=2.26428	

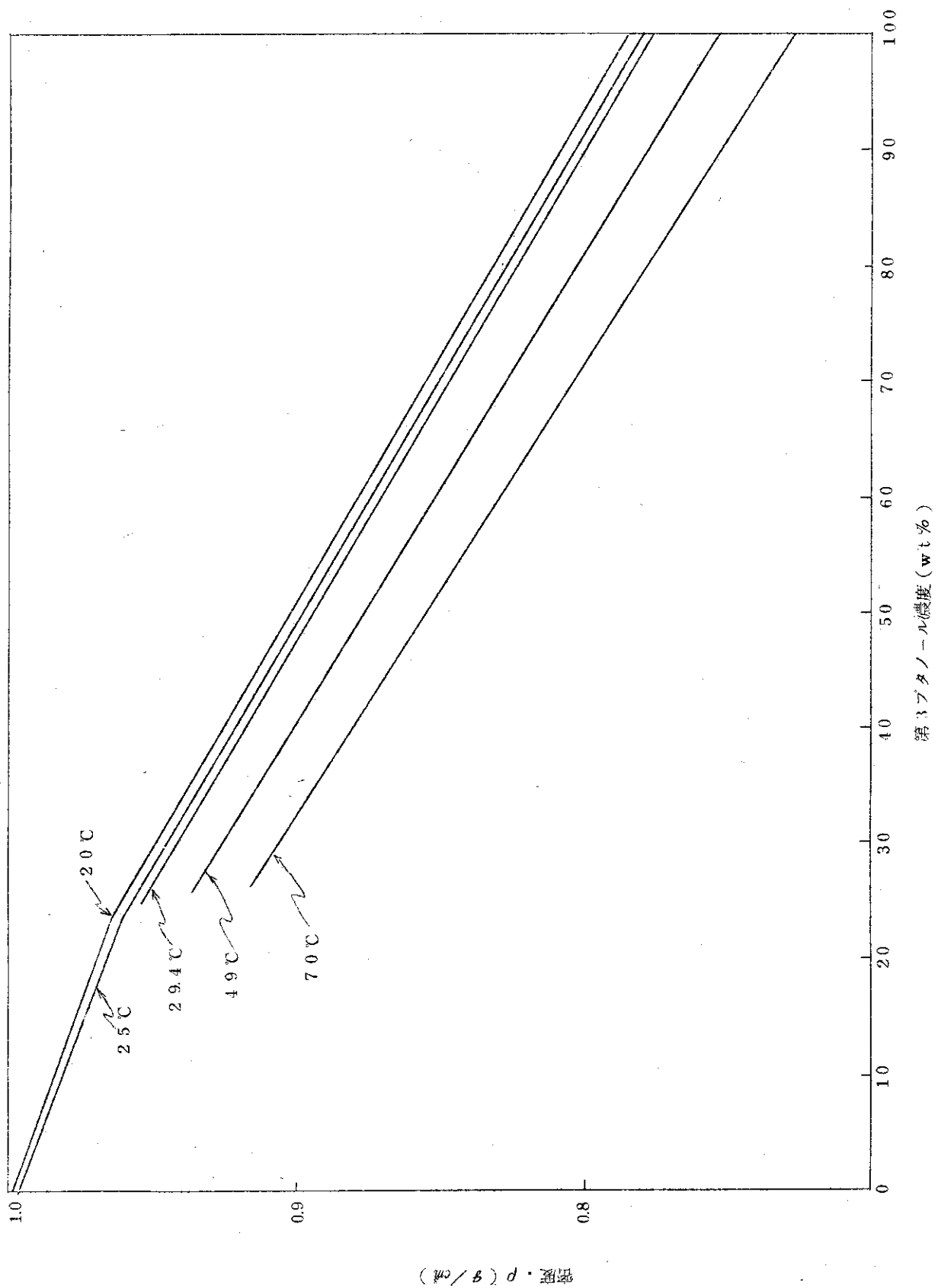


図1 水-第3ブタノール系の密度

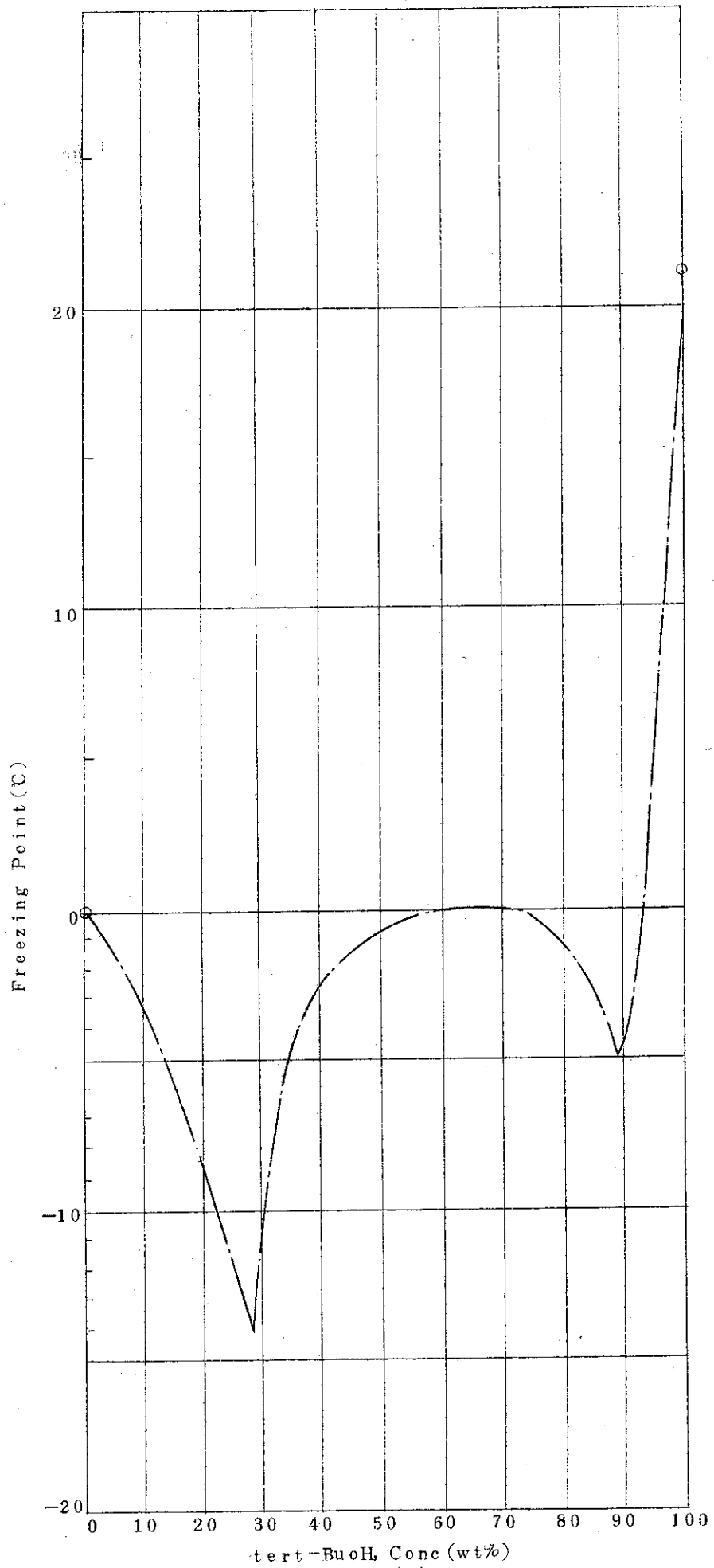


図2 水-第3ブタノールの氷点

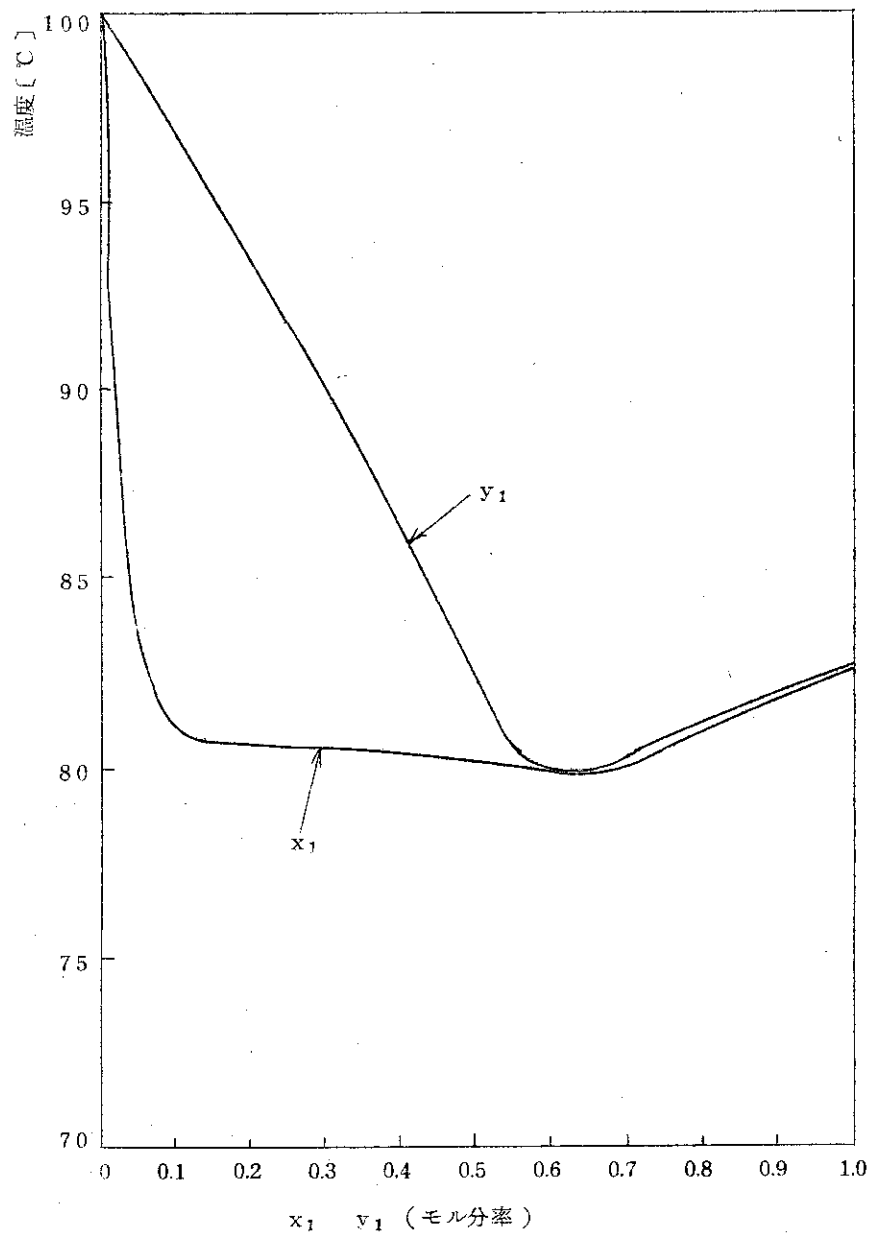


図3 水-第3ブタノールの気液平衡 (760 mmHg)

x<sub>1</sub> : 第3ブタノールの液相組成

y<sub>1</sub> : 第3ブタノールの気相組成

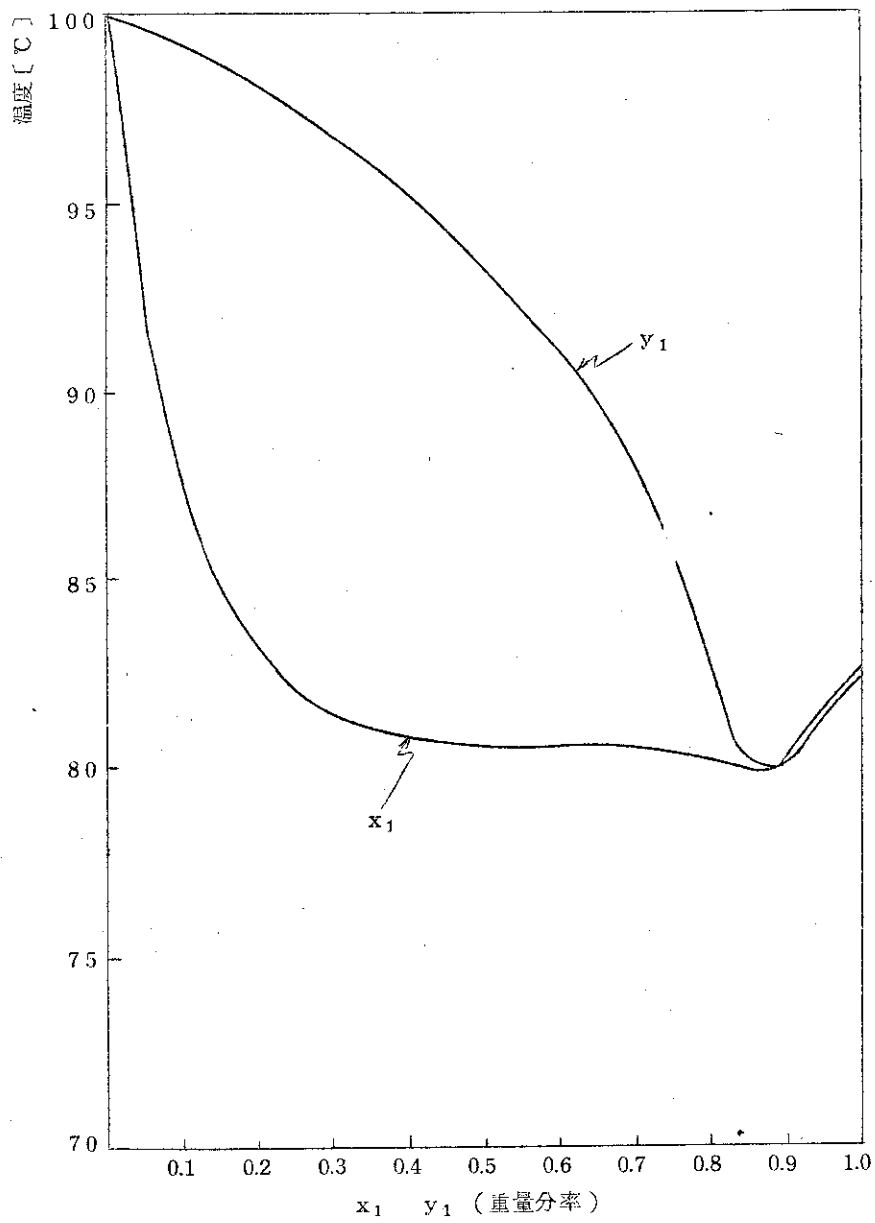


図4 水-第3ブタノールの気液平衡 (760 mmHg)

$x_1$  : 第3ブタノールの液相組成

$y_1$  : 第3ブタノールの気相組成

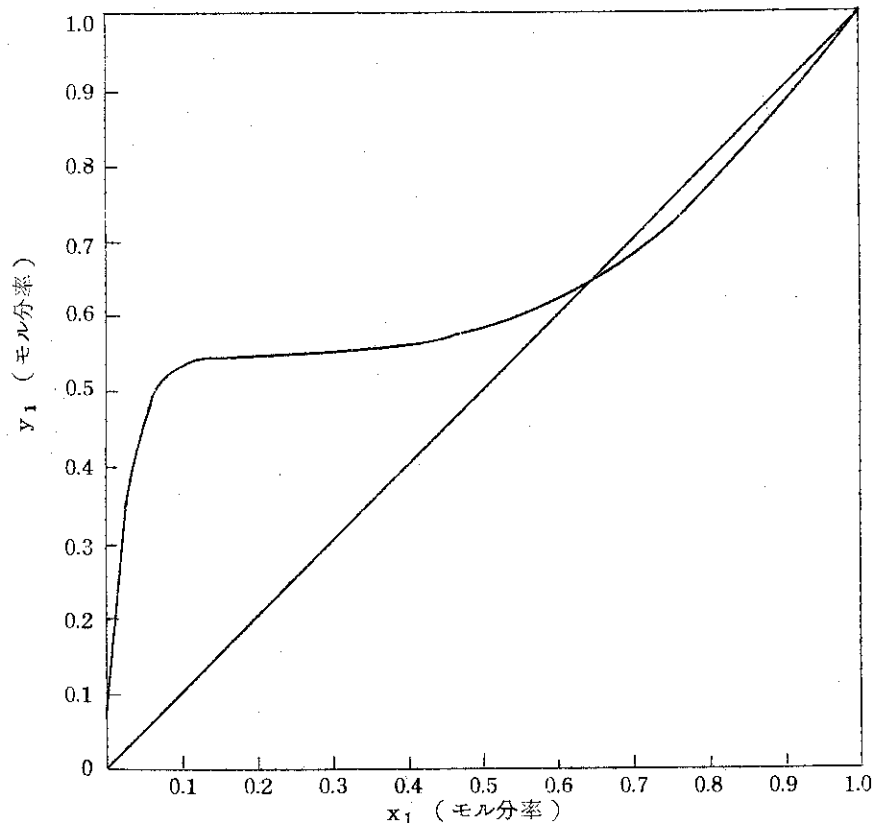


図5 水-第3ブタノールの気液平衡 x-y線図(760mmHg)  
 $x_1$  : 第3ブタノールの液相組成  
 $y_1$  : 第3ブタノールの気相組成

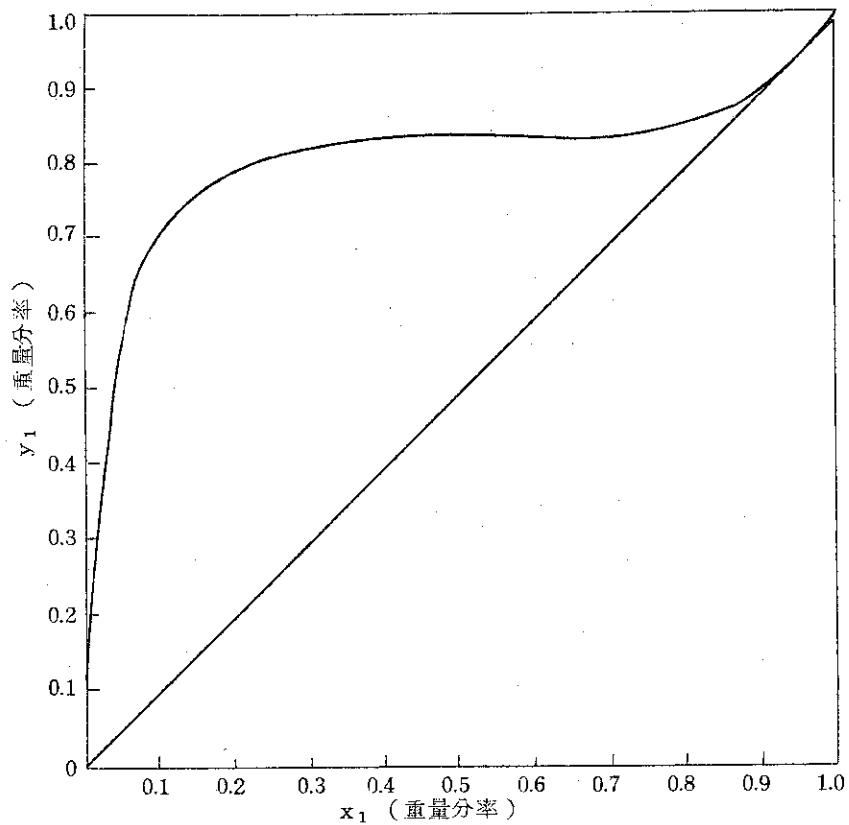


図6 水-第3ブタノールの気液平衡 x-y線図(760mmHg)  
 $x_1$  : 第3ブタノールの液相組成  
 $y_1$  : 第3ブタノールの気相組成

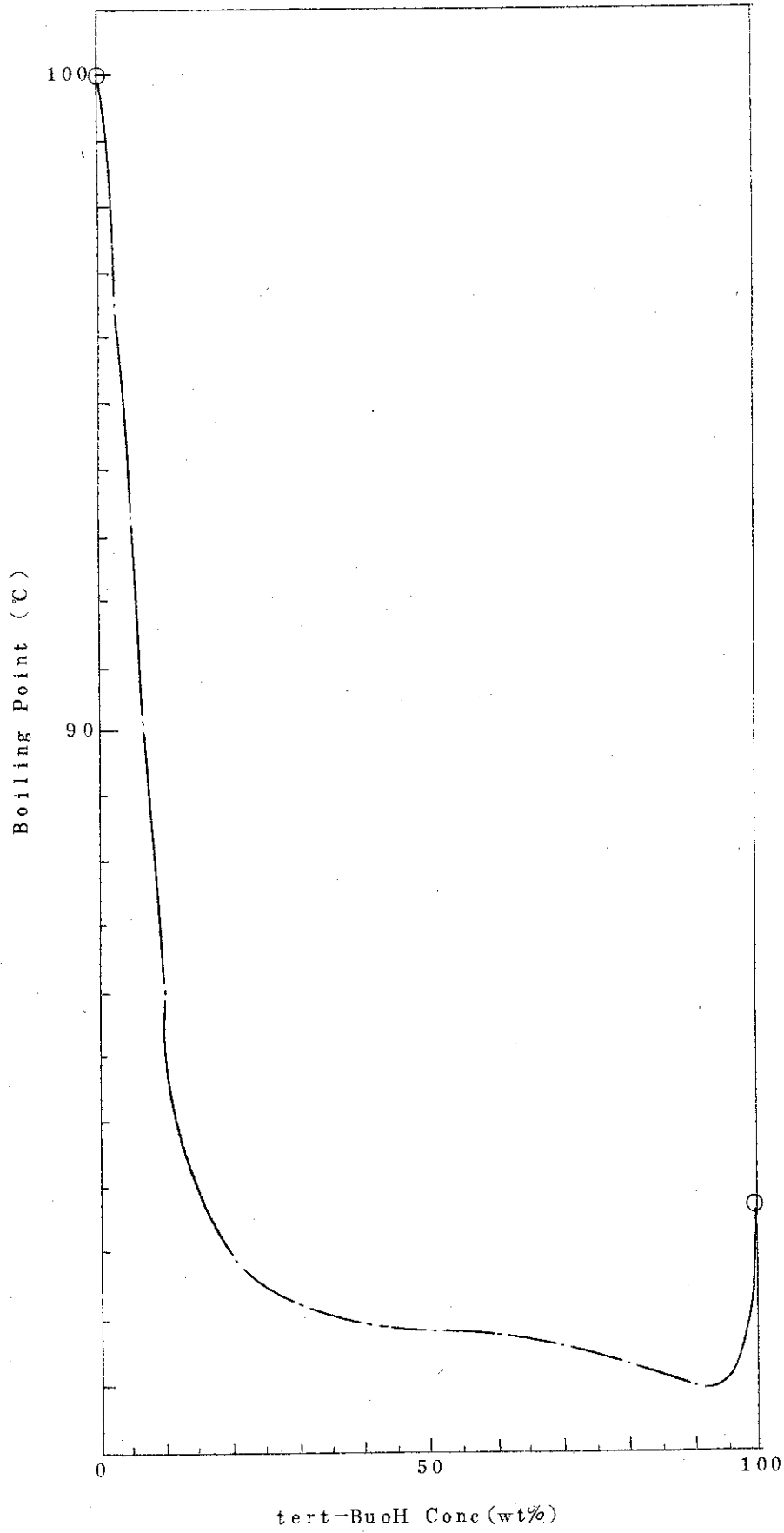


図7 水-第3ブタノールの沸点 (760 mmHg)

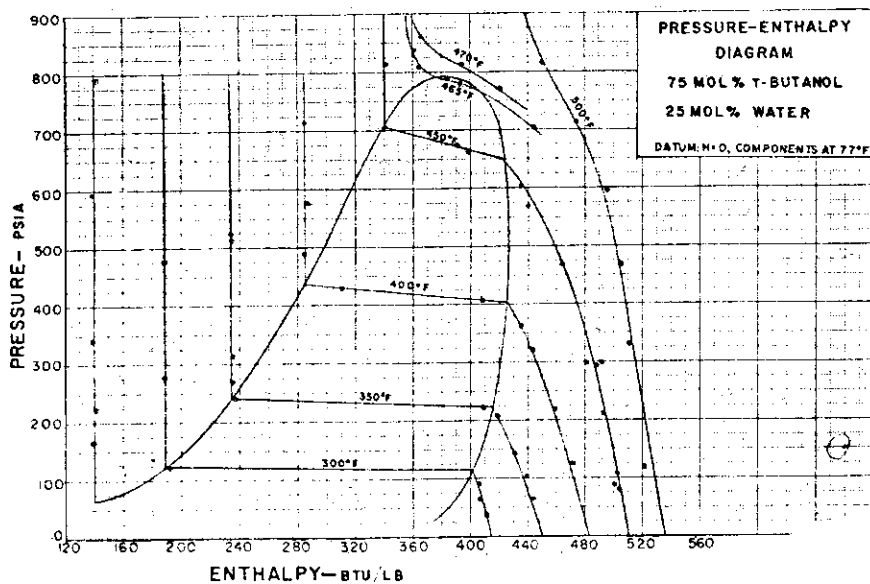


図 8. 75%第3ブタノール-25%水混合系の圧力-エンタルピー線図

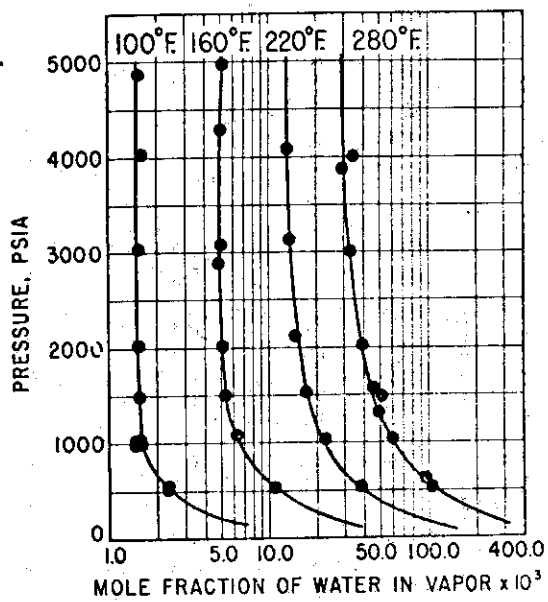
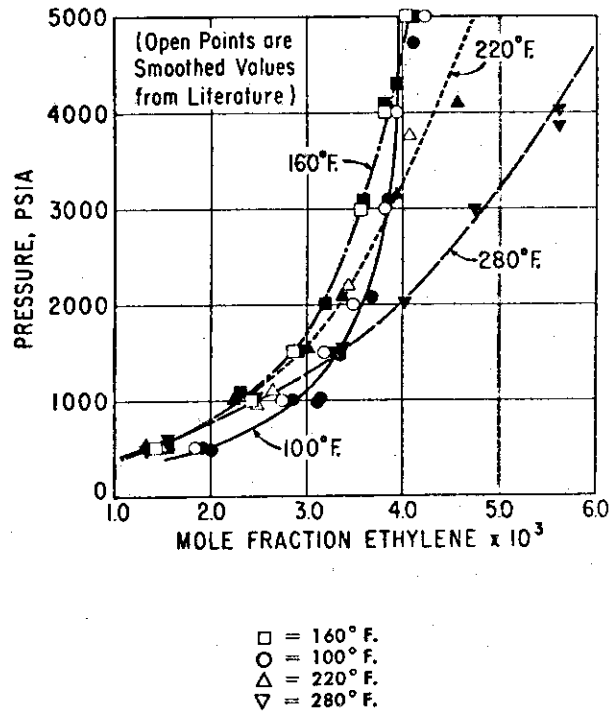
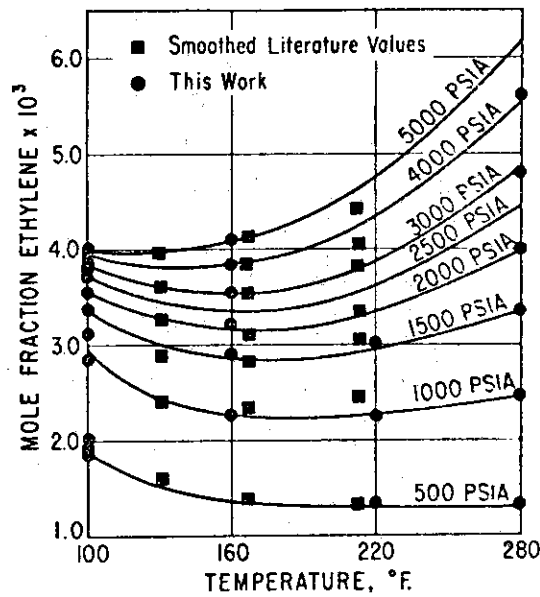


図 9. Water content of ethylene vapor for binary mixture.





☒ 1 0. Effect of pressure on ethylene solubility for binary mixture.



☒ 1 1. Effect of temperature on ethylene solubility for binary mixture.

### III 高圧下の物性定数の推算

#### 1 概 説

エチレン，水，第3ブタノール各成分および水-エチレン二成分系の物性定数（密度，粘度，熱伝導率，比熱）について，I，II章の対応状態線図や常圧下のデータをもとにして，高圧下の物性定数の推算を行った結果を図に示した。またエチレン-水-第3ブタノール三成分系の密度および相平衡に関しては，文献<sup>1)</sup>に35 kg/cm<sup>2</sup>位までのデータしかないので，当開発室の渡辺らが，400 kg/cm<sup>2</sup>までの測定をして，別に報告<sup>2)</sup>するのでここでは結果のみを載せた。

#### 2 物性定数の推算結果

##### 2.1 密 度

エチレンの密度は図I-1<sup>\*</sup>の圧力-エンタルピー線図から計算して図1に示した。

水および第3ブタノールの密度は液体の膨張因数 $\omega$ を $\omega$ 線図から求めて，次式によって計算した<sup>3)</sup>。

$$\rho = (\rho_1 / \omega_1) \omega \quad (1)$$

$$V = (v_1 \omega_1) / \omega \quad (2)$$

ここで

$\rho, V$ : 任意の状態 ( $P_r, T_r$ ) における液体の密度および分子容

$\rho_1, V_1$ : 同じ液体のある基準状態 ( $P_{r_1}, T_{r_1}$ ) における密度および分子容

$\omega, \omega_1$ : ( $P_r, T_r$ ) または ( $P_{r_1}, T_{r_1}$ ) における膨張因数

上式を用いて計算した結果を図2，図3に示した。

エチレン-水二成分系の密度は，純粋のときと混合したときで各々の分子容に変化がないと仮定して求め，図4に示した。渡辺ら<sup>2)</sup>の20℃における実測値をプロットしたところ比較的よい一致がみられた。

##### 2.2 粘 度

エチレンの粘度は1 atm の値は表I-5より，他は $\mu_r$ 線図<sup>4)</sup>より求めた。その結果を図5に示した。

水の粘度は表I-6，I-7の値をプロットして図6に示した。

第3ブタノールの粘度は表I-8の値をもとにして， $\mu_r$ 線図を用いて計算した。その結果を図7に示した。

エチレン-水二成分系の粘度は $\phi$ 目盛法<sup>5)</sup>によって求めた。その結果を図8に示した。ただし，この方法は理想溶液にしか厳密には成立しない。

##### 2.3 熱伝導率

エチレンの熱伝導率は図I-7の $K_r$ 線図より求めた結果を図9に示した。

水の熱伝導率は図I-9の $K_r$ 線図より求めた結果を図10に示した。

\* 図I-1は，I章の1図を表わす。II章の表1は表II-1というように表わす。

第3ブタノールの熱伝導率は直接推算する方法がないので省略した。

エチレン-水二成分系の熱伝導率はRiedelの調整目盛<sup>6)</sup>を用いて推算した。その結果を図11に示した。この方法は水-アルコール系に適用できるものであるが、第3ブタノールとエチレンの熱伝導率がほぼ同じであるので、両者と水の割合についてRiedel目盛を用いた。

## 2.4 熱容量

エチレン、水、第3ブタノールの熱容量は図I-1~4の圧力-エンタルピー線図より求められる。図12にエチレンの、図13に第3ブタノールの熱容量を示した。

理想溶液の場合には次の加成分律が成立つはずである<sup>7)</sup>。

$$C = x_1 C_1 + x_2 C_2 \quad (3)$$

ここで、 $C_1$ 、 $C_2$  : 第1および第2成分の分子熱

$x_1$ 、 $x_2$  : 第1および第2成分のモル分率

一般に液体混合物の熱容量は各成分の熱容量の和、すなわち(3)式による計算値よりも大きい。ただしアセトン-クロロホルム系では小さい。要するに混合液体の熱容量は現在一般的に予測する方法がない。ここでは便宜上、各成分の重量平均をとって熱容量を計算した結果を図14に示した。

## 3 エチレン-水-第3ブタノール三成分系の高圧下の相平衡<sup>2)</sup>

三成分系の気液相の平衡組成および密度の実測値を表1に示した。また三成分系の相図を図15、16に示した。30℃の場合、100~400 kg/cm<sup>2</sup>の圧力範囲で、また75℃の場合、100~300 kg/cm<sup>2</sup>の圧力範囲ではほとんど相平衡は変わらない。

### 引用文献

- 1) J.C. Elgin and J.J. Weinstock., J. Chem. Eng. Data, 4 3 (1959)
- 2) 渡辺, 丸山, 八木, 橋羽, 武久  
JAERI-メモ, 投稿中
- 3) Watson. Ind. Eng. Chem., 35 398 (1943)  
佐藤, "物性定数推算法" P 157 (1962) 丸善
- 4) 佐藤, "物性定数推算法" P 91 (1962) 丸善
- 5)            ibid                    P 278 .
- 6)            ibid                    P 299 .
- 7)            ibid                    P 174 .

表1 エチレン-水-第3ブタノール三成分系の高圧下の相平衡<sup>2)</sup>

実験 番号	気相の平衡組成 (mole%)			気相の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	液相の平衡組成 (mole%)			液相の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	気液比 $K=y/x$		
	$y_{C_2H_4}$	$y_{t-BuOH}$	$y_{H_2O}$		$x_{C_2H_4}$	$x_{t-BuOH}$	$x_{H_2O}$		$k_{C_2H_4}$	$k_{t-BuOH}$	$k_{H_2O}$
T-301	3.30	3.45	3.25	0.725	0.36	3.94	9.57	1.003	9.15	8.77	0.340
T-302	3.16	3.54	3.30	0.722	0.44	4.47	9.51	0.999	7.18	7.92	0.347
T-303	3.85	3.50	2.65	0.703	0.22	3.94	9.59	1.010	17.5	8.89	0.276
T-304	4.49	3.30	2.21	0.669	0.43	3.37	9.62	1.005	10.5	9.79	0.230
T-305	6.13	2.64	1.23	0.620	0.36	3.22	9.64	1.016	17.0	8.20	0.128
T-306	6.68	2.32	1.00	0.587	0.42	3.19	9.64	1.001	15.9	7.27	0.104
T-307	8.35	1.20	4.42	0.497	0.28	2.72	9.70	1.008	2.98	2.72	0.046

(300 kg/cm<sup>2</sup>, 30°C)

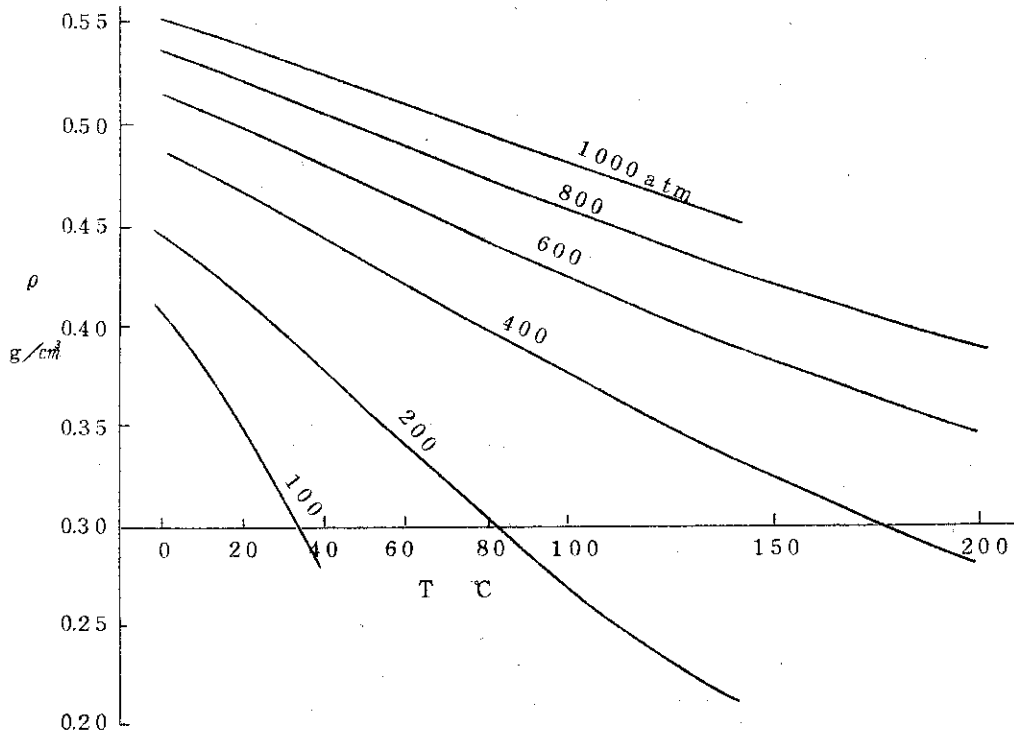


図1 エチレンの密度と温度の関係

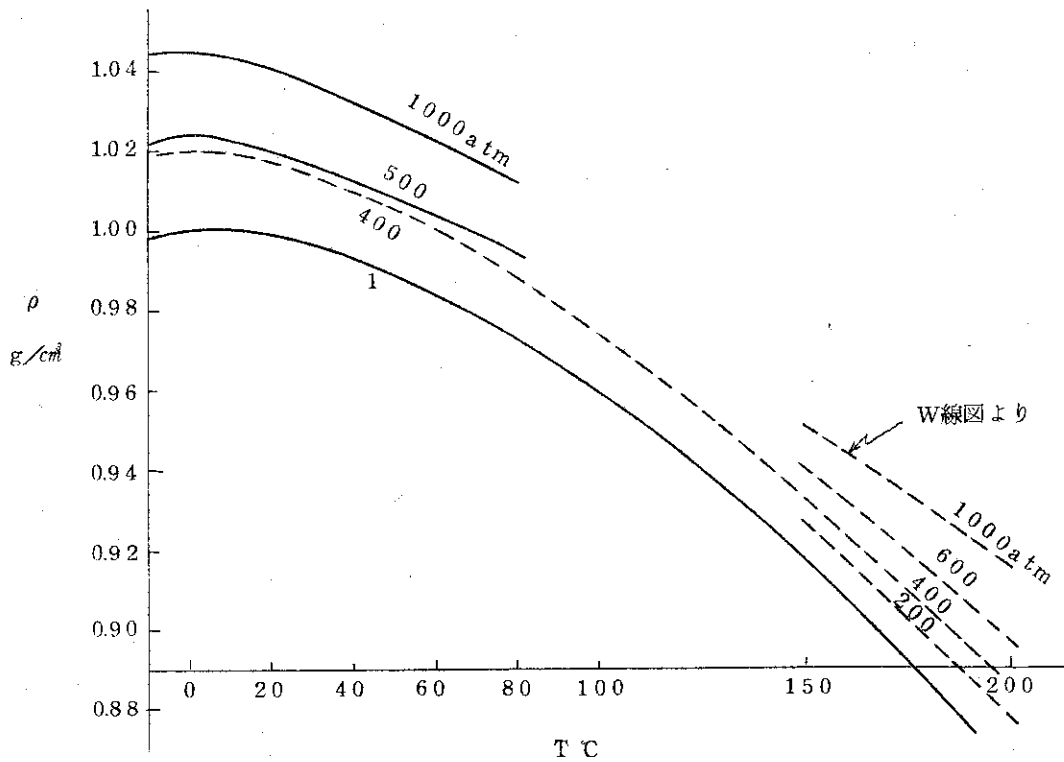


図2 水の密度と温度の関係

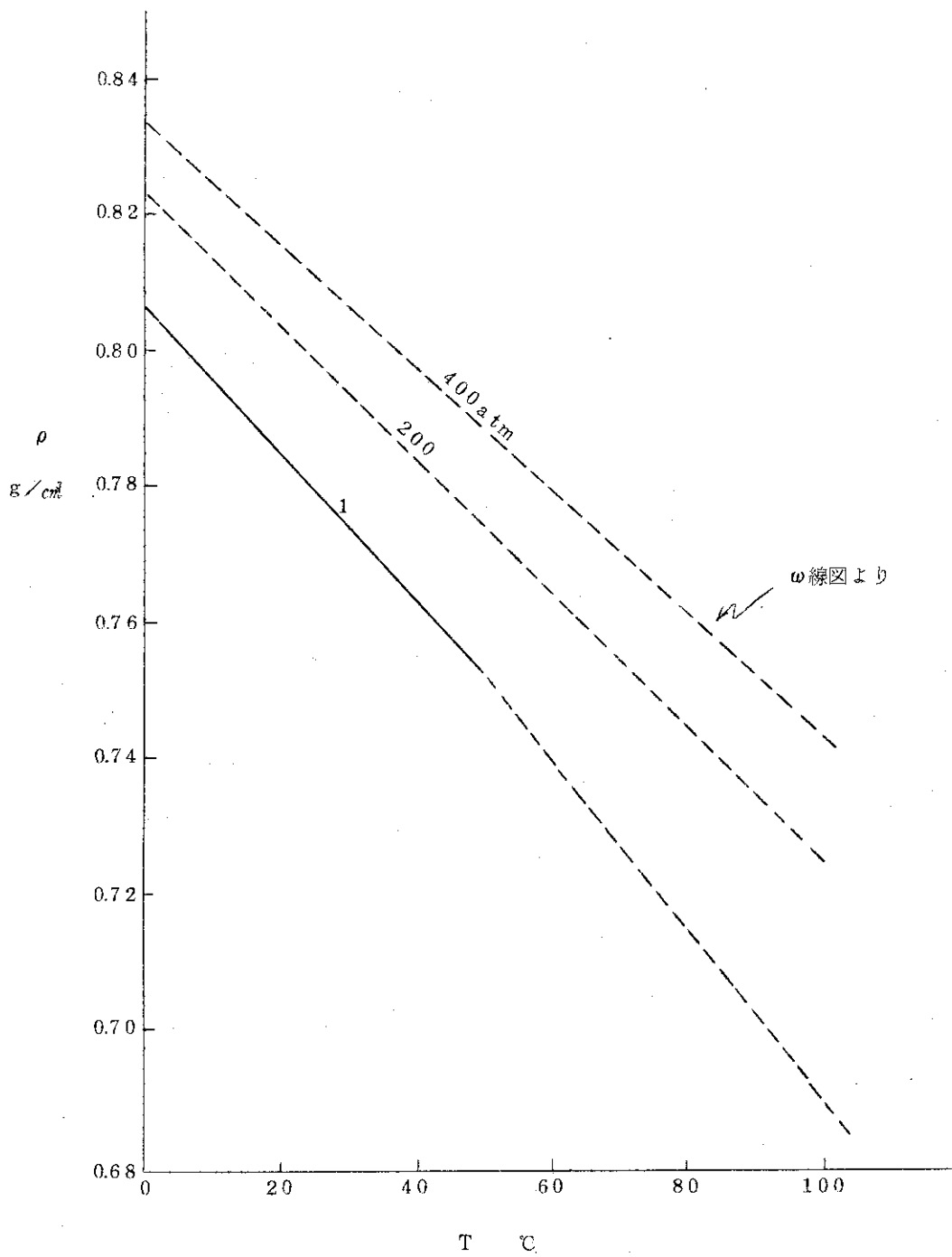


図3 第3ブタノールの密度と温度の関係

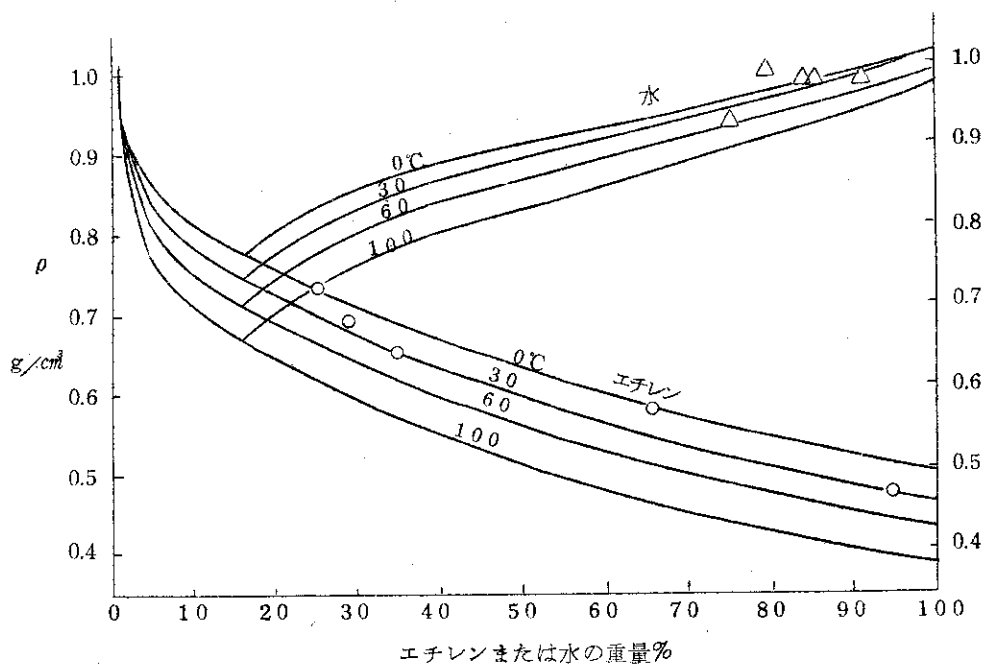


図4 エチレン-水系の密度 (400 atm)

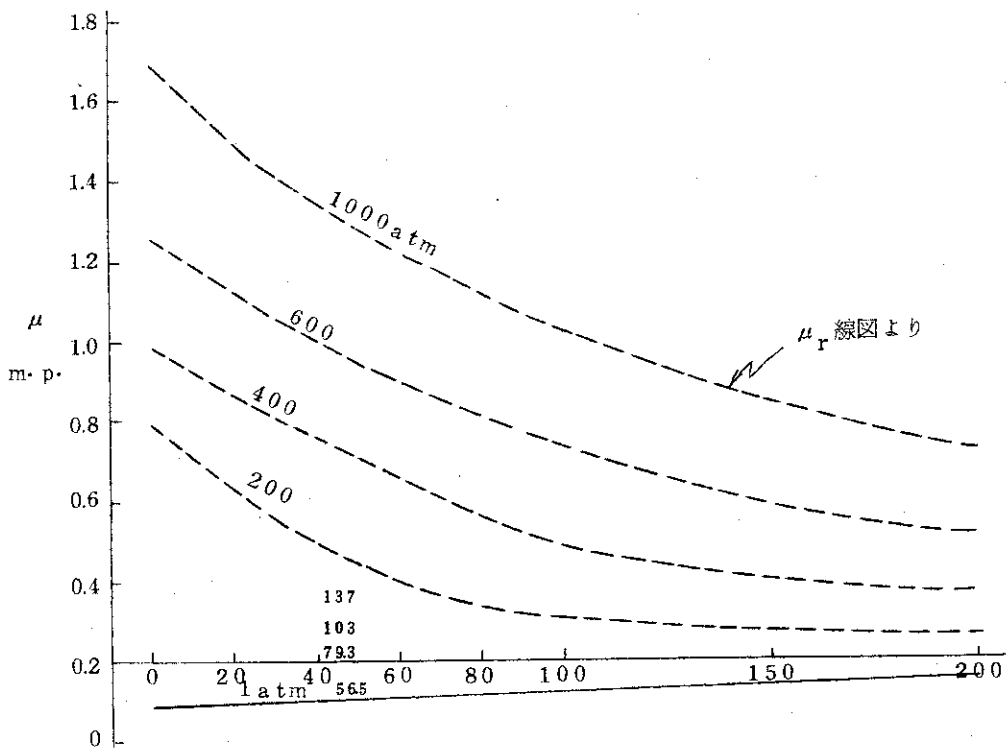


図5 エチレンの粘度と温度の関係  
X: Ind Eng chem 33 [10] 1228の値

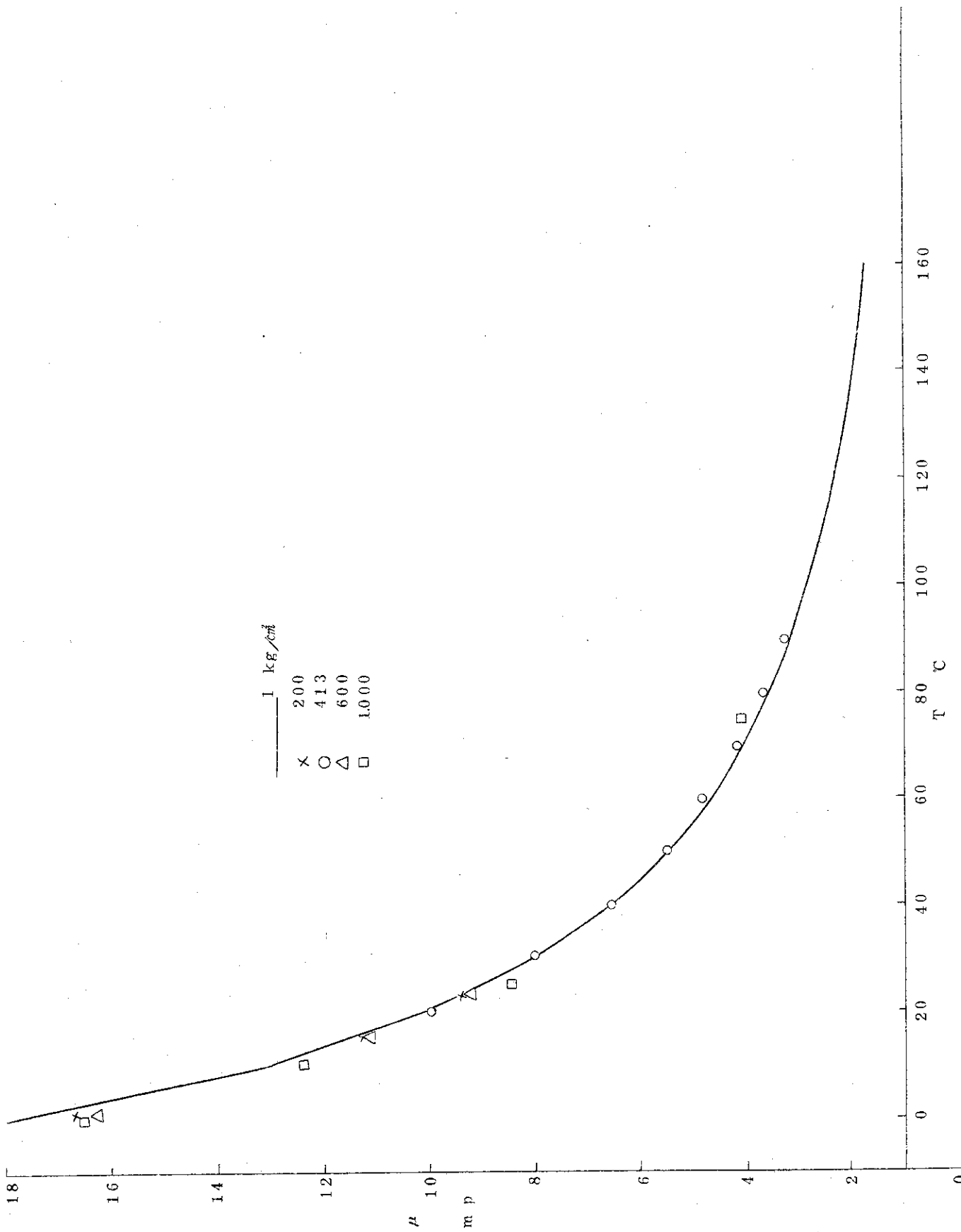


図6 水の粘度と温度の関係



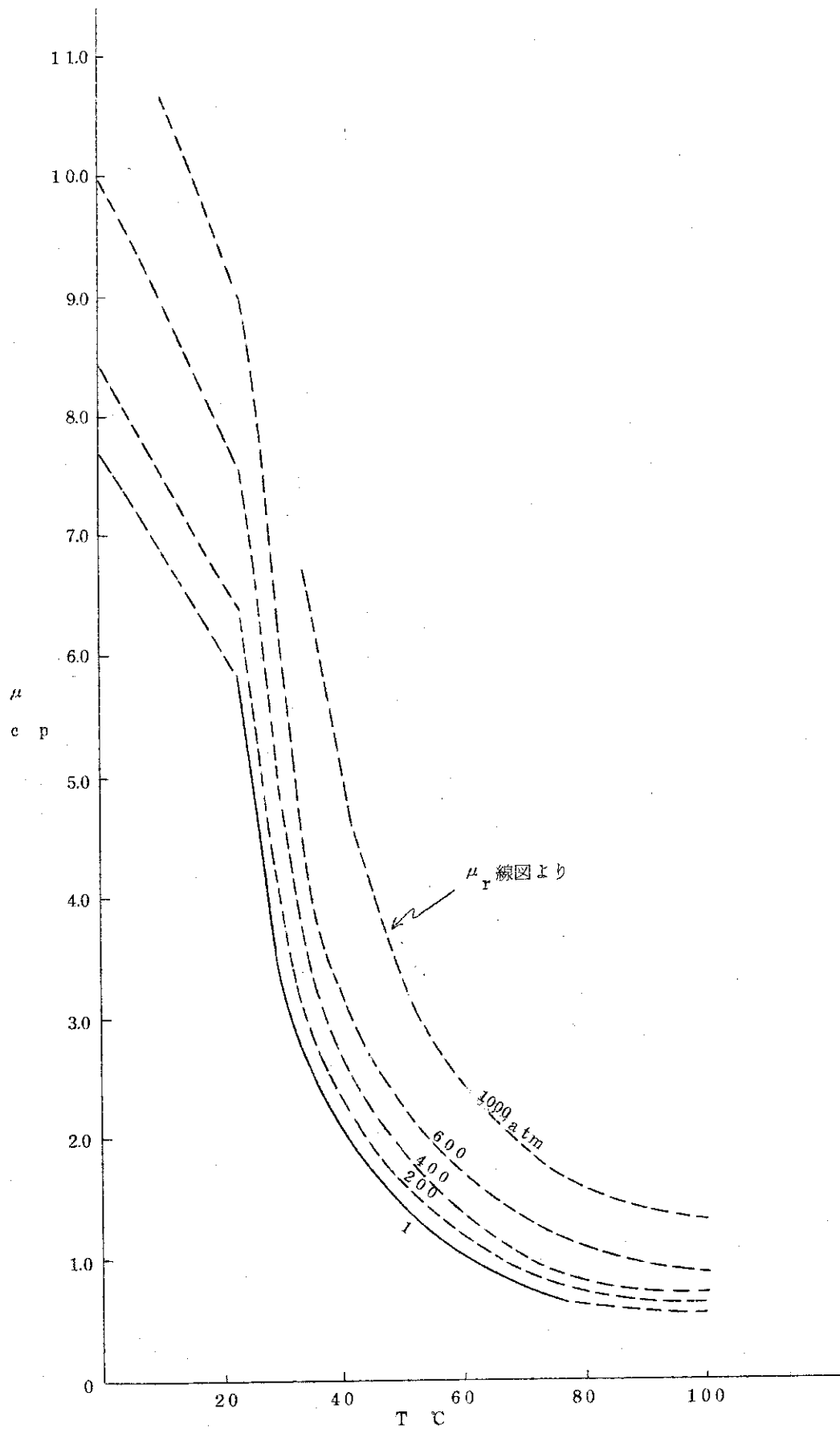


図7 第3ブタノールの粘度と温度の関係

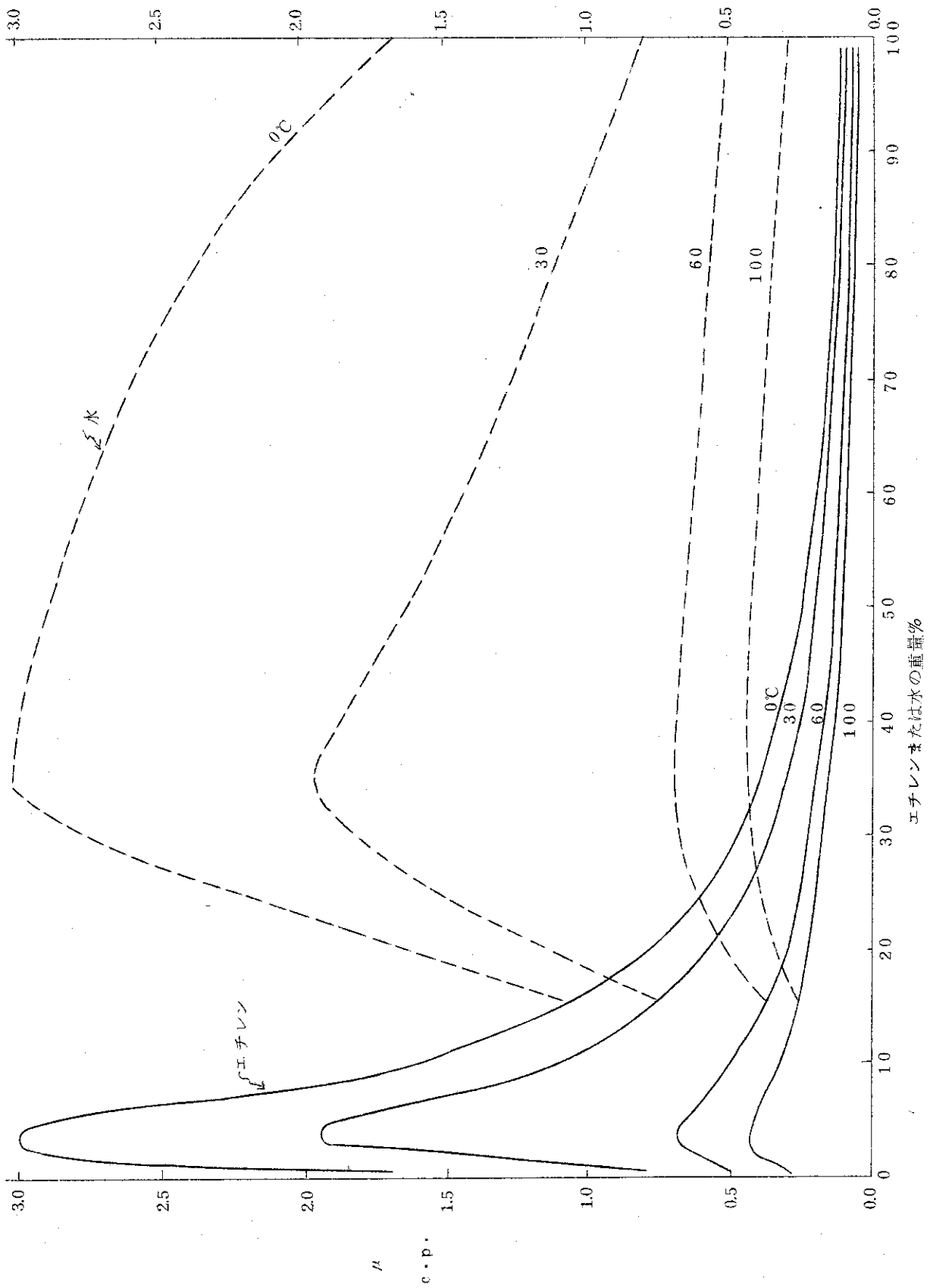


図 8 エチレン-水系の粘度 ( 4 0 0 a t m )

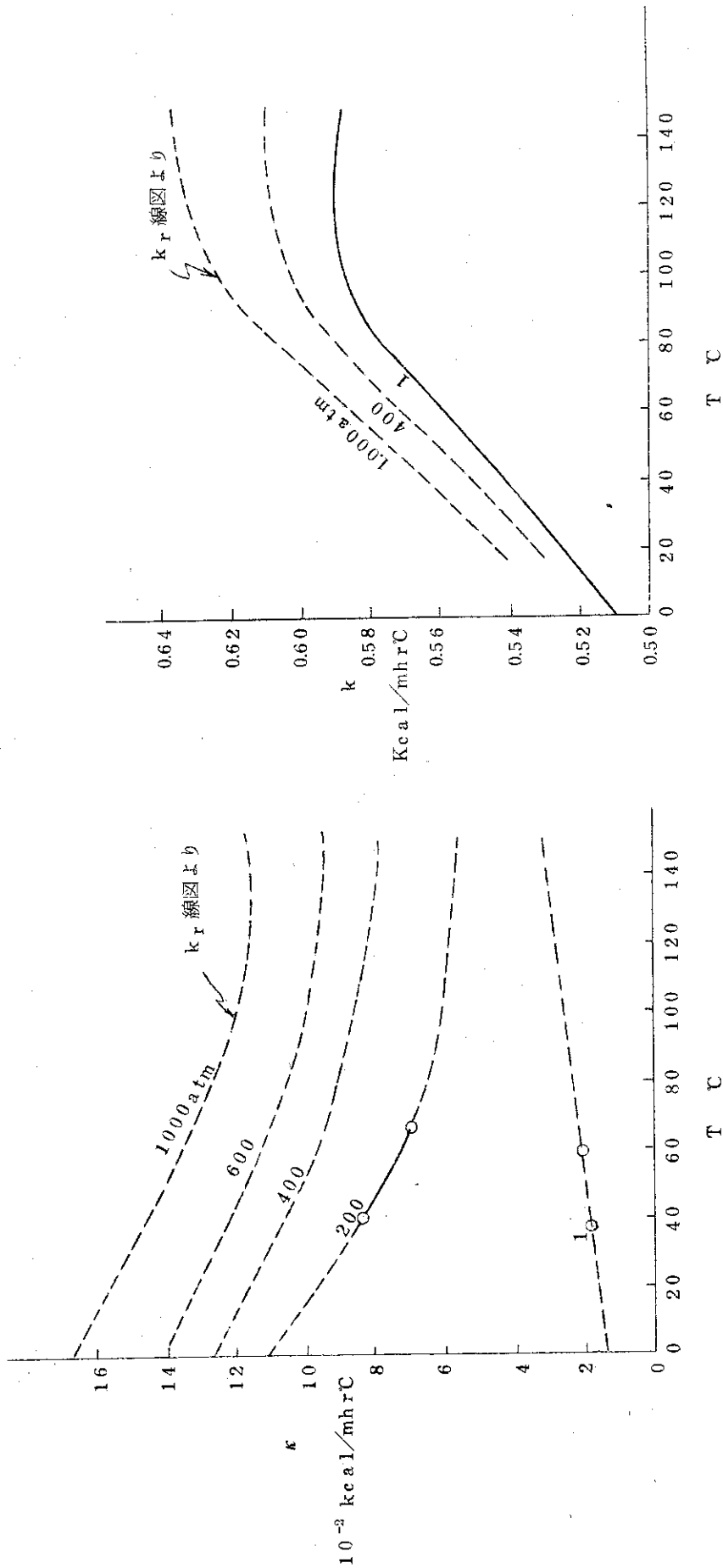


図9 エチレンの熱伝導率と温度の関係  
o: chem Eng process 47 229 の値

図10 水の熱伝導率と温度の関係

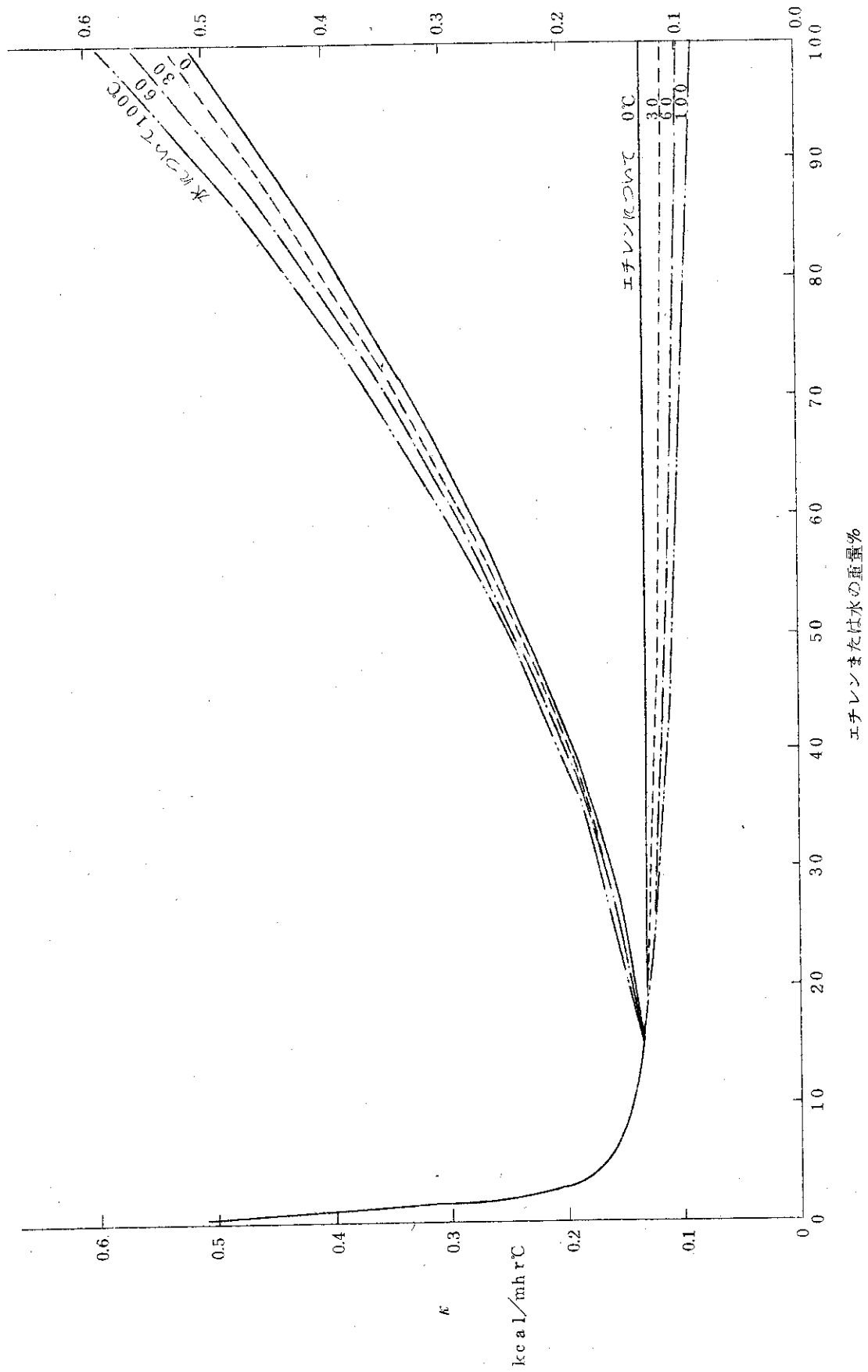


図 1 1 エチレン-水系の熱伝導率 ( 4 0 0 atm )

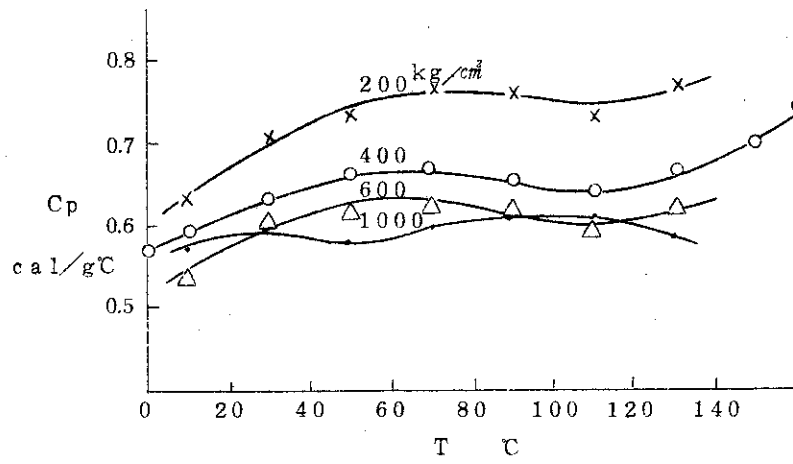


図12 エチレンの熱容量と温度の関係

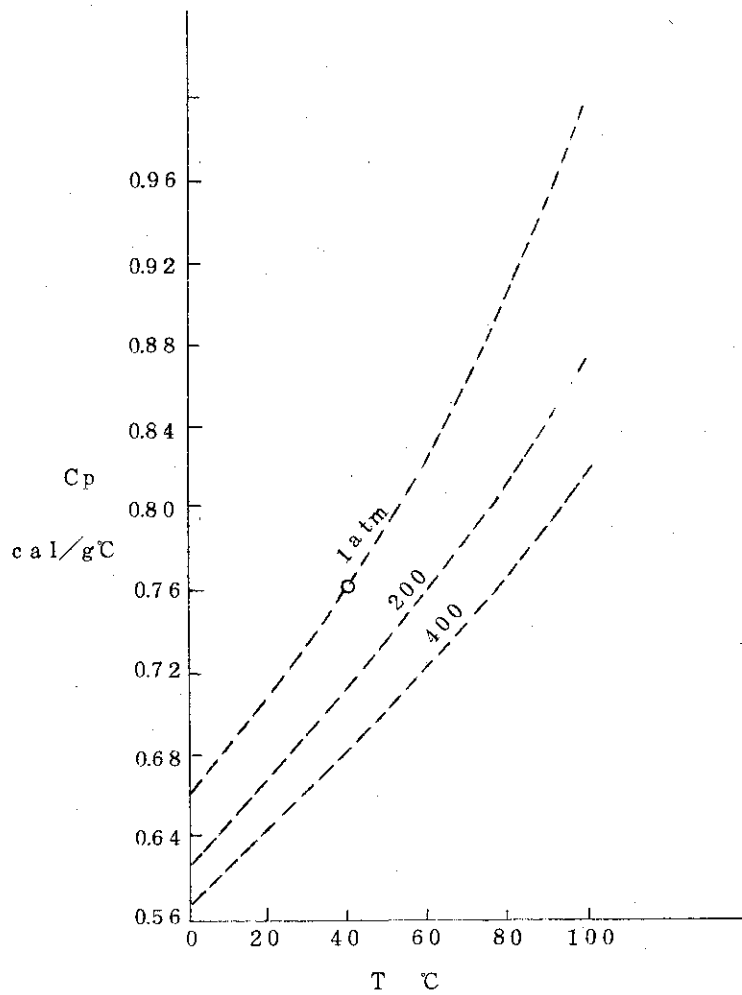
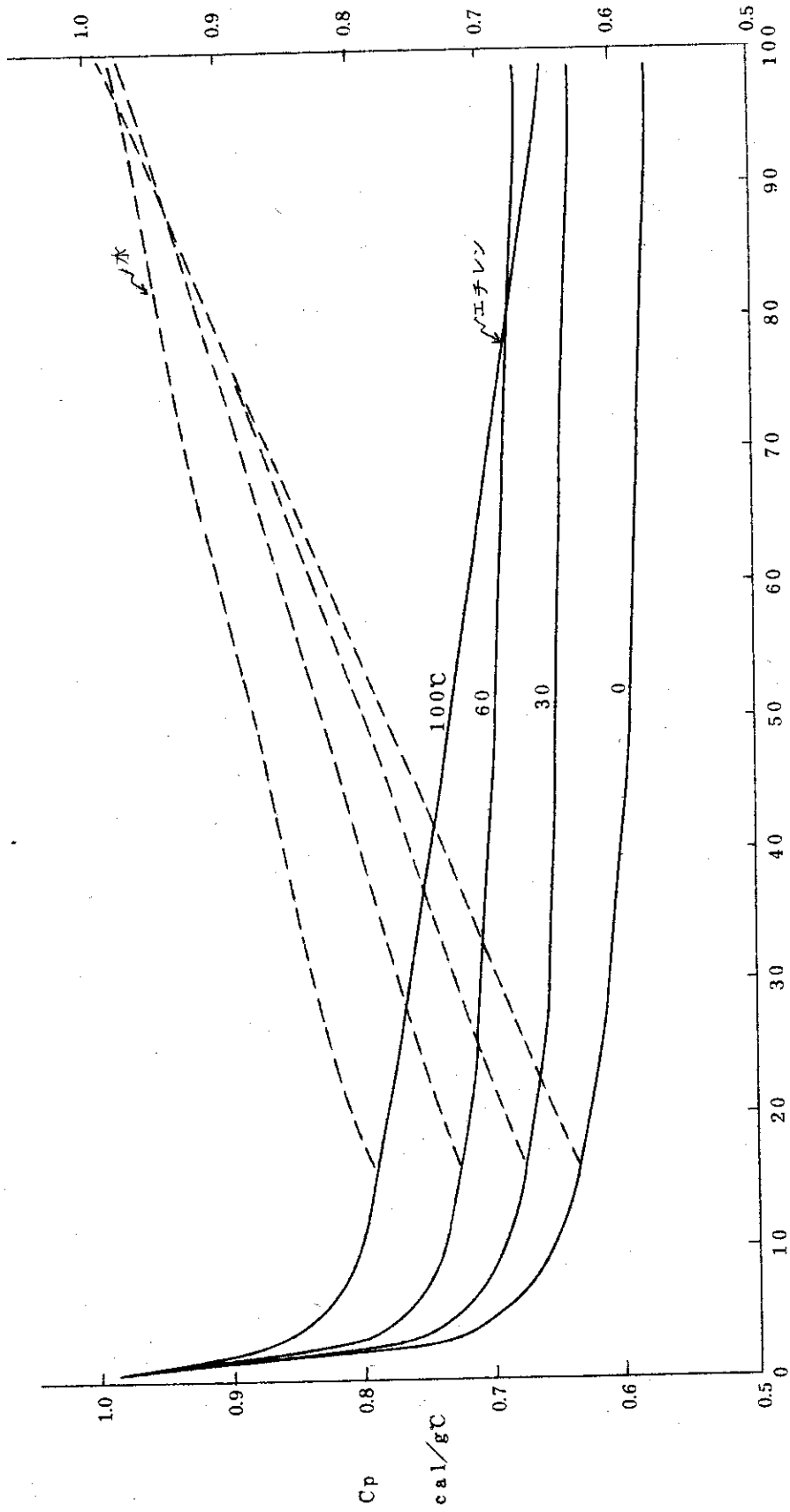


図13 第3ブタノールの熱容量と温度の関係



エチレンまたは水の重量% (Weight % of ethylene or water)

図 1.4 エチレン-水系の熱容量 (400 atm)

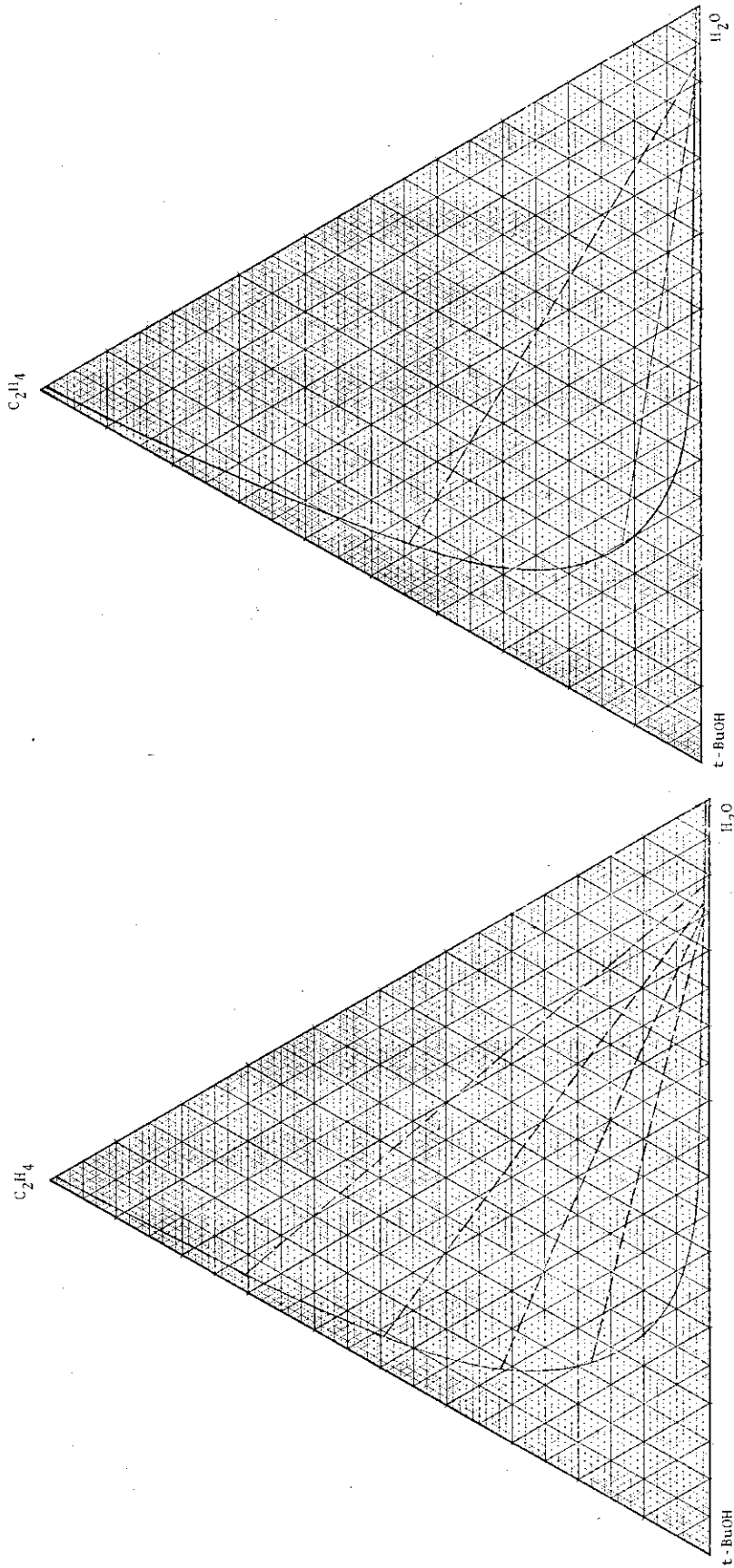


図 15. エチレン-水-第3ブタノール三成分系の高圧下の相平衡  
 30°C, 100~400 kg/cm<sup>2</sup>

図 16. エチレン-水-第3ブタノール三成分系の高圧下の相平衡  
 75°C, 100~300 kg/cm<sup>2</sup>

## IV 第3ブタノール-水系の表面張力

### 1 緒言

エチレンの放射線重合反応に対し種々の溶媒を用いて検討した結果、第3ブタノール-水系の媒体が優れていることが基礎実験からすでに知られている。

エチレンの開発試験装置PIOWの試験を行うにあたっては、この系が単に重合収率を高めるだけでなく、付着防止および連続ポリマー拔出しに有効であることが重要である。そのためには反応器壁およびポリマーに対し媒体がよく濡れること、すなわち媒体の表面張力が反応器壁およびポリマーの表面張力より小さいことが必要である。そこで第3ブタノール-水系の表面張力を20~40℃の範囲で測定した。

### 2 実験および結果

表面張力計があれば直接測定が可能であるけれども、当研究所には表面張力計がないので、毛細管による毛管上昇法およびアツベの屈折計で屈折率を求めて、表面張力を計算式から推算した。

#### 2-1 毛管上昇法<sup>1)</sup>

##### 2-1-1 測定法

長い毛細管を約10cmの長さに切り、溶液中に浸す方の面をよくみがいて、なめらかにして測定に用いた。表面張力は(1)式から求められる。

$$\gamma = \frac{1}{2} r h \rho g \quad (1)$$

ここで  $\gamma$  : 表面張力 (dyn/cm)

$r = 0.025$  (毛細管半径, cm)

$h$  : 溶液の上昇した高さ (cm)

$\rho$  : 溶液の密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$g = 981$  (重力定数, cm<sup>2</sup>/sec<sup>2</sup>)

##### 2-1-2 測定結果

測定温度20℃の場合を表1に示した。第3ブタノール5wt%程度で表面張力は急激に減少し、第3ブタノール濃度が増大しても表面張力はほとんど20dyn/cm程度で一定である。

この測定法は単一成分の液体に適しており、第3ブタノール-水系のような二成分系には良い方法ではないけれども、おおよその見当をつけるのには問題ないと思われる。

#### 2-2 屈折率からの推算による方法<sup>2)</sup>

##### 2-2-1 測定法

第3ブタノール-水系の屈折率をアツベの屈折計を用いて測定した。測定温度は20, 30, 40℃である。

単一成分の表面張力は(2)式で表わされる。

$$\gamma = \left\{ \frac{[P]n^2 - 1}{[R]n^2 + 2} \right\}^4 \quad (2)$$



$\gamma$  : 表面張力 ( dyn/cm )

[P] : パラコール ( 定数 )

[R] : 分子屈折率 ( 定数 )

$n$  : 屈折率

上の式は単一成分の場合であり，二成分系の表面張力は(2)式を拡張した(3)式で表わされる。

$$\gamma_m = \left\{ \frac{[P_m] n_m^2 - 1}{[R_m] n_m^2 + 2} \right\} \quad (3)$$

ここで， $[P_m] = x_1 [P_1] + x_2 [P_2]$

$[R_m] = x_1 [R_1] + x_2 [R_2]$

$x$  : モル分率

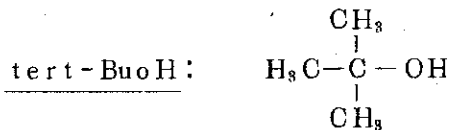
Suffix 1 : 第3ブタノール ( tert-BuoH )

2 : 水 ( H<sub>2</sub>O )

$n_m$  は二成分系の屈折率で実測より求められる。それゆえ(3)式から溶液の表面張力  $\gamma_m$  が得られる。

### 2-2-2 測定結果

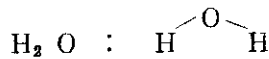
表面張力を計算するにあたって，パラコール，分子屈折率を求めた。



C×4	4.48×4= 19.2	2.418×4=9.672
C-H×9	17.1×9=153.9	1.10×9=9.90
O-H×1	11.3×1= 11.3	1.10×1=1.10
O×1	<u>2.00×1= 20</u>	<u>1.525×1=1.525</u>

$$[P_1] = 204.4$$

$$[R_1] = 2.22$$



O-H×2	11.3×2=22.6	1.10× 2=2.20
O×1	<u>2.00×1=2.00</u>	<u>1.525×1=1.2525</u>

$$[P_2] = 42.6$$

$$[R_2] = 3.725$$

また第3ブタノール-水系の重量%とモル分率の関係が必要である。

第3ブタノール，水の分子量を  $M_1, M_2$ ，重量を  $w_1, w_2$  とすると，それぞれのモル分率  $x_1, x_2$  は次式で表わされる。

$$x_1 = \frac{1}{1 + \frac{w_2}{w_1} \cdot \frac{M_1}{M_2}}, \quad x_2 = \frac{1}{1 + \frac{w_1}{w_2} \cdot \frac{M_2}{M_1}}$$

計算結果を図1に示した(数値は表3参照)。

以上の計算から[P], [R], x が既知になったので実測値  $n_m$  (図2)を用いて(3)式より  $\gamma_m$  を算出した。その結果を表2に示した。一般に実測値より計算値の方が大きな値になるといふ報告<sup>2)</sup>があるので、引用して補正係数を乗じて表面張力を算出してみた。

また二成分系の屈折率を測定せずに(20℃の場合)

$$n_m = n_1 [x_1] + n_2 [x_2]$$

として、(3)式より表面張力を推算した場合を表3, 図3に示した。この場合も表3に載せた補正係数を乗じた値を算出した。

### 3 考 察

20℃の場合について、毛管上昇法、(3)式を用いて  $n_m$  を実測した場合、および  $n_m$  も計算で求めて推算した場合の表面張力とモル分率(wt%)の関係を比較しやすくするために図2に示した。

$n_m$  を実測した場合が一番表面張力は大きい。毛管上昇法と(3)式で推算した値にさらに補正係数を乗じた場合はよく一致している。(3)式の適用は有機溶媒同志を混合した場合には、実測値と非常によく一致するが、水のような極性溶媒では一般に一致しない。その為Michaelis等<sup>2)</sup>は  $\gamma_{exp}/\gamma_{cal}$  とモル分率の関係についての線図を作製している。この補正係数を乗じた場合の値が真の表面張力の値に近い、すなわち毛管上昇法の値が tert-BUOH-H<sub>2</sub>O 系の表面張力と考えてさしつかえないと思われる。

ポリエチレンの臨界表面張力  $\gamma_c$  は 31 dyn/cm<sup>3)</sup> であるから、ポリマーを濡らすのに必要な表面張力は、約 30 dyn/cm 以下になればよい。このような条件を満す第3ブタノールの濃度は約 5 wt% 以上である。

#### 引用文献

- 1) 日本化学会編, 実験化学講座, 7, 3 (1956)
- 2) H. P. Meissner and A.S. Michaels, 41, 2782 (1949)
- 3) "Interaction of Liquids at Solid Substrates"  
Advances in Chemistry Series 87, Edited by R.F.Gould. P117~118.  
American chemical society. (1968).

#### 謝 辞

本報告書をまとめるにあたって討論していただいた第2開発室長代理, 町末男博士に感謝いたします。

表1 tert-BuOH-H<sub>2</sub>O系の表面張力(毛管上昇法)

tert-BuOH wt%	h:高さ (cm)	密度 ( $\rho_{20}$ )	表面張力 $\gamma$ (dyn/cm)
5.0	1.40	0.991	17.0
10.0	2.10	0.984	25.3
20.0	1.70	0.970	20.2
30.0	1.80	0.950	20.9 <sub>5</sub>
40.0	1.70	0.926	19.3
50.0	1.90	0.902	21.0
60.0	1.90	0.880	20.5
70.0	1.90	0.856	19.9
80.0	1.93	0.832	19.67
90.0	2.0	0.810	19.85
100	2.0	0.788 <sub>7</sub>	19.30

(測定温度 20℃)

表 2 tert-BuOH-H<sub>2</sub>O 系の表面張力 (屈折率測定)

tert-Bu OH wt. %	20 °C			30 °C			40 °C		
	$n_m$	$\gamma$	$\gamma'$ (補正值)	$n_m$	$\gamma$	$\gamma'$ (補正值)	$n_m$	$\gamma$	$\gamma'$ (補正值)
0	1.333	71.81	71.81*				1.330 <sub>7</sub>		
0.63			59.72*						
1.25			54.82*						
2.50			48.26*						
5.0	1.337	67.57	33.79	1.335 <sub>5</sub>	66.62	33.10	1.334	65.51	32.76
10.0	1.342	64.32	27.01	1.340	63.06	26.49	1.338	61.56	25.86
20.0	1.351	57.78	27.16	1.349	56.70	26.65	1.346	54.89	25.80
30.0	1.360	52.13	28.67	1.357	50.59	27.82	1.354	49.10	27.01
40.0	1.366	46.05	28.09	1.363	44.80	27.33	1.360	43.49	26.53
50.0	1.372	40.65	27.64	1.368	39.06	26.56	1.364	37.53	25.52
60.0	1.376	35.45	26.59	1.372	34.01	25.51	1.368	32.74	24.56
70.0	1.380	30.91	24.73	1.376	29.72	23.78	1.372	28.62	22.90
80.0	1.383	26.88	23.65	1.379	25.95	22.84	1.375	24.95	21.96
90.0	1.386	23.46	22.29	1.381	22.38	21.26	1.376	21.33	20.26
100	1.3865	20.09	20.09	1.382	19.23	19.23	1.377	18.36	18.36

\* I.C.T. vol N P 4 6 8

表3 tert-BuOH-H<sub>2</sub>O系の表面張力(3式による推算)

tert-BuOH wt. %	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	[P <sub>m</sub> ]	[R <sub>m</sub> ]	$\frac{[P_m]}{[R_m]}$	n <sub>m</sub> at 20°C	r <sub>m</sub> <sup>cal</sup>	補正係数	r <sub>m</sub> <sup>cal</sup> (補正值)
0	0	1.0	5250	371	1415	1.333	7180	1.0	718
0.63	0.00154	0.99846	5273	3738	1411	1.333 <sub>0</sub>	7093	0.82	5816
1.25	0.00307	0.99693	5295	3767	1406	1.333 <sub>2</sub>	7014	0.73	5120
2.50	0.00619	0.99381	5342	3824	1397	1.333 <sub>3</sub>	6841	0.62	4241
5.0	0.0126	0.9874	5436	3943	1379	1.334 <sub>2</sub>	6561	0.50	3281
10.0	0.0260	0.974	5634	4191	1344	1.334 <sub>4</sub>	5931	0.42	2491
20.0	0.0570	0.943	6091	4764	1278	1.336 <sub>1</sub>	4939	0.47	2321
30.0	0.094	0.906	6637	5447	1218	1.338 <sub>3</sub>	4169	0.55	2293
40.0	0.139	0.861	730	6279	1163	1.340 <sub>1</sub>	3539	0.61	2159
50.0	0.195	0.805	8126	7316	1111	1.343 <sub>7</sub>	3060	0.68	2081
60.0	0.267	0.733	9188	8646	1063	1.347 <sub>7</sub>	2674	0.75	2006
70.0	0.362	0.638	1059	1040	1018	1.353 <sub>0</sub>	2373	0.80	1898
80.0	0.493	0.507	1252	1282	976	1.360 <sub>1</sub>	2153	0.88	1895
90.0	0.686	0.314	1537	1640	937	1.370 <sub>8</sub>	2031	0.95	1929
100	1.0	0	2044	222	90	1.388	2035	1.0	2035

(20°Cの場合)

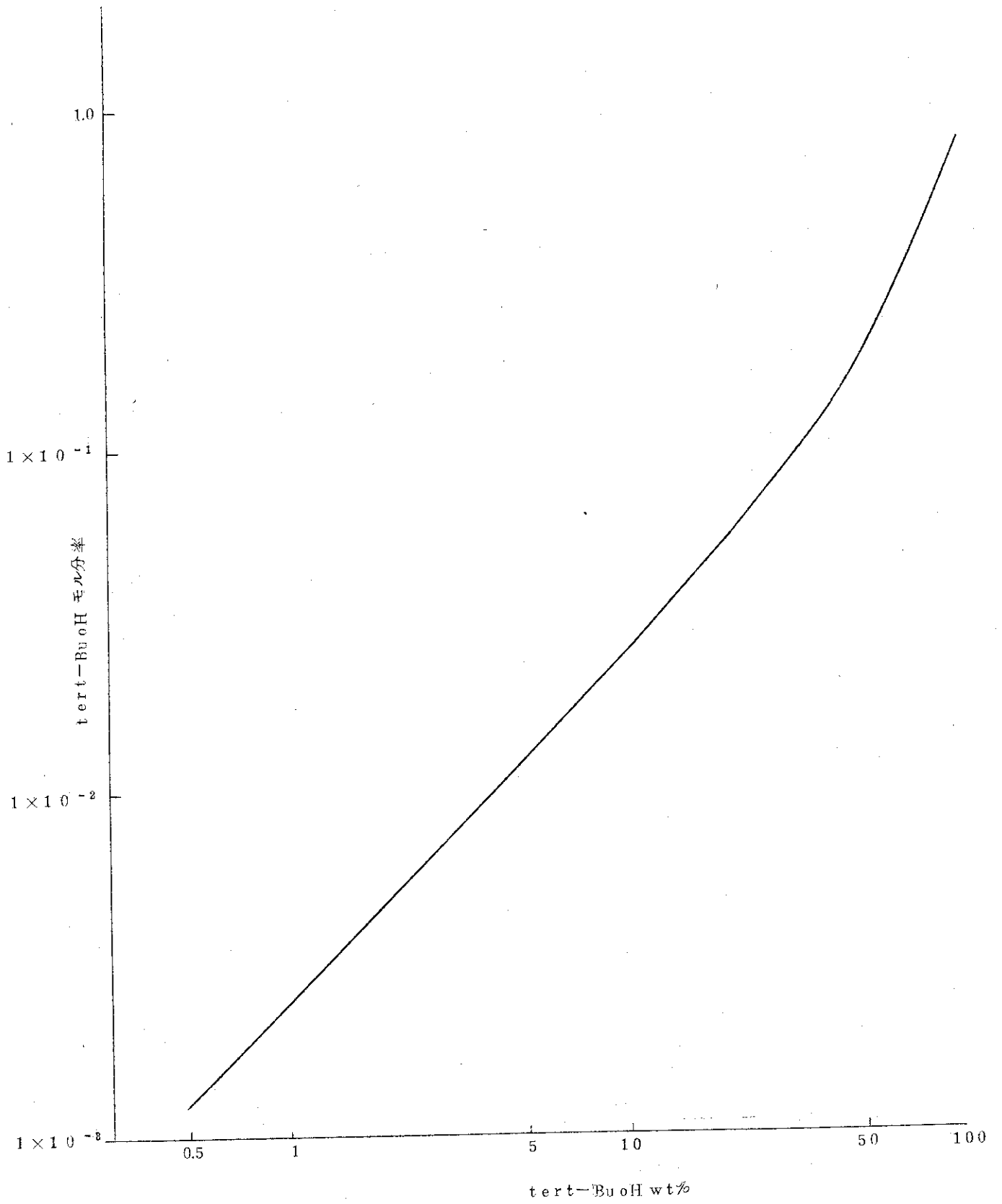


図1 tert-BuOH-H<sub>2</sub>O system, tert-BuOHのwt% とモル分率

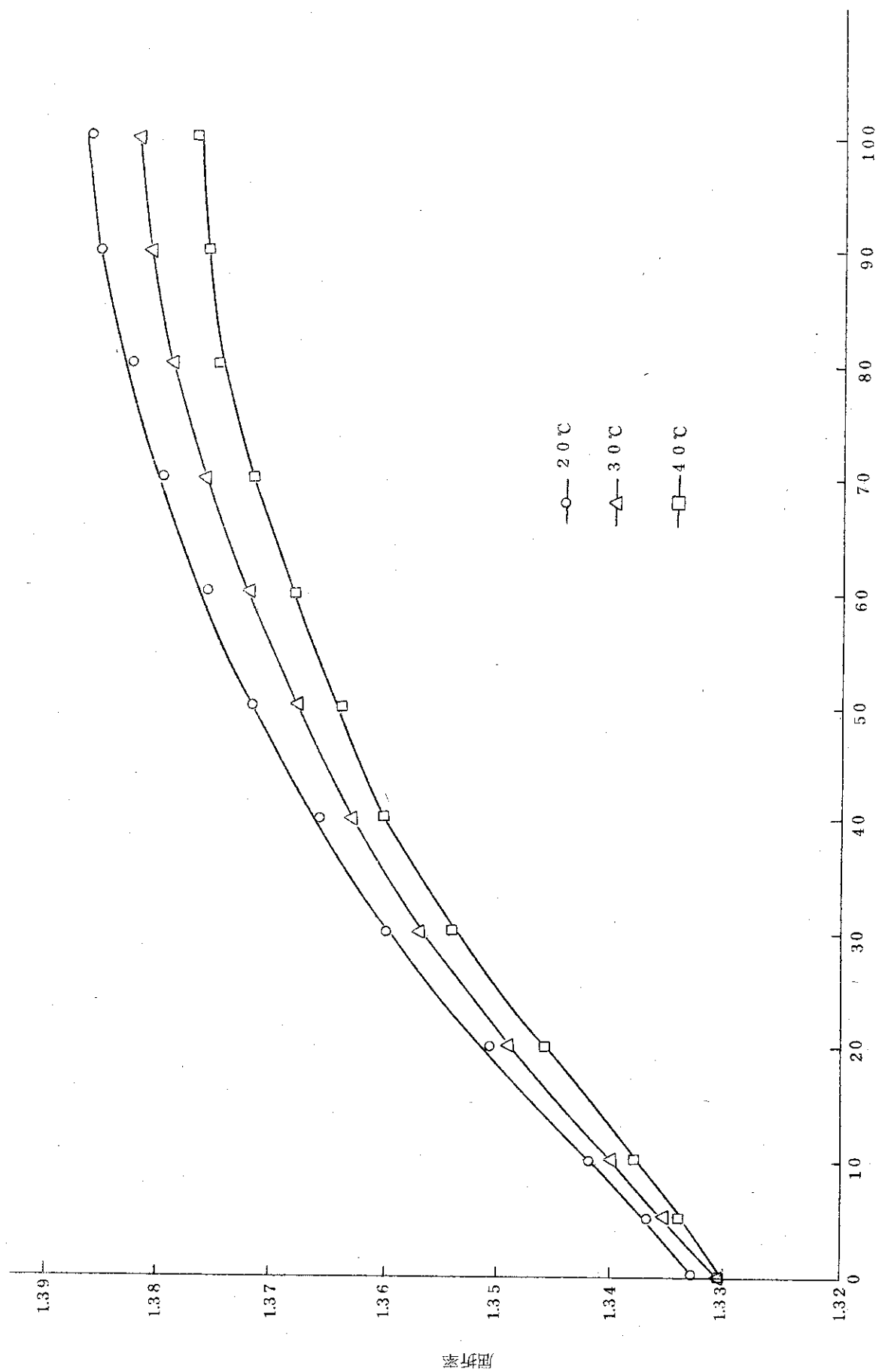


図2 tert-BuOH-H<sub>2</sub>O の屈折率 (アッベ屈折計による測定)

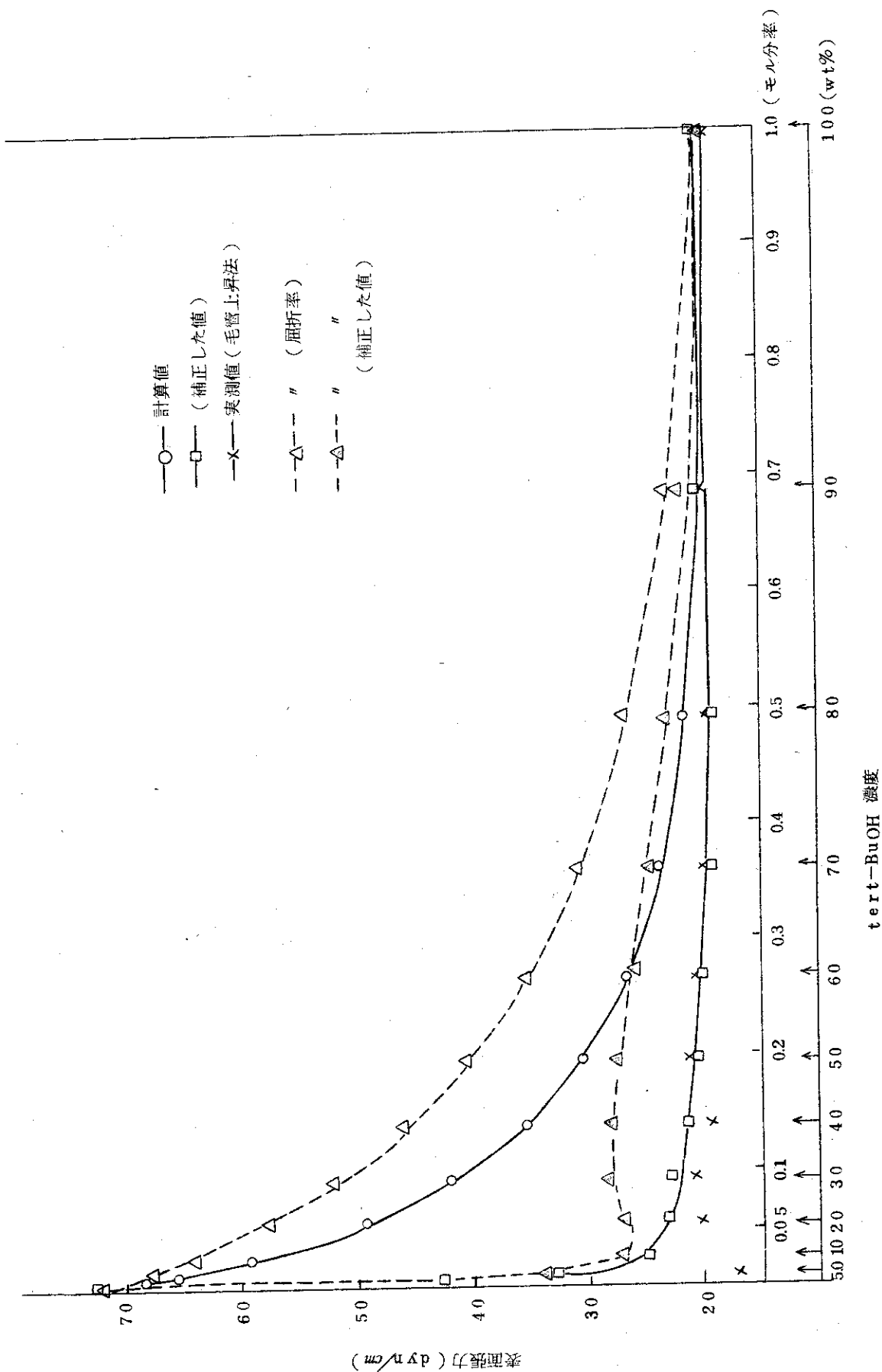


図3. *tert*-BuOH-H<sub>2</sub>O系の表面張力(20°C)



## 附録 物性定数単位換算表

(1) 密度  $[ML^{-3}]$ 

$[g \cdot cm^{-3}]$	$[kg \cdot m^{-3}]$ 又は $[g \cdot l^{-1}]$	$[lb \cdot in^{-3}]$	$[lb \cdot ft^{-3}]$	$[lb \cdot 米-gal^{-1}]$
1	1,000	0.03613	62.43	8.345
0.001	1	0.0,3613	0.06243	0.008345
27.68	27,680	1	1,728	231
0.01602	16.02	0.0,5787	1	0.1337
0.1198	119.8	0.004329	7.481	1

(2) 分子容  $[L^3 \cdot Mol^{-1}]$ 

$[cm^3 \cdot g \cdot mol^{-1}]$	$[m^3 \cdot kg \cdot mol^{-1}]$ 又は $[l \cdot g \cdot mol^{-1}]$	$[in^3 \cdot lb \cdot mol^{-1}]$	$[ft^3 \cdot lb \cdot mol^{-1}]$
1	0.001	27.68	0.01602
1,000	1	27,680	16.02
0.03613	0.0,3613	1	0.0,5787
62.43	0.06243	1,728	1

(3) 粘度  $[ML^{-1}T^{-1}]$ 

[poise] 又は $[g \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-1}]$	[centi poise]	$[kg \cdot m^{-1} \cdot sec^{-1}]$	$[kg \cdot m^{-1} \cdot hr^{-1}]$	$[lb \cdot ft^{-1} \cdot sec^{-1}]$
1	100	0.1	360	0.0672
0.01	1	0.001	3.6	0.0,672
10	1,000	1	3,600	0.672
0.00278	0.278	0.0,278	1	0.0,187
14.88	1,488	1.488	5,357	1

(4) 運動粘度  $[L^2T^{-1}]$ 

[stokes] 又は $[cm^2 \cdot sec^{-1}]$	$[m^2 \cdot hr^{-1}]$	$[m^2 \cdot sec^{-1}]$	$[ft^2 \cdot sec^{-1}]$	$[ft^2 \cdot hr^{-1}]$
1	0.360	0.0001	0.001076	3.875
2.778	1	0.0,2778	0.00299	10.76
10,000	3,600	1	10.7639	38,750
929.0	334.5	0.09290	1	3,600
0.2581	0.09290	0.0,2581	0.0,2778	1

(5) 熱容量 [QM<sup>-1</sup>θ<sup>-1</sup>] 又は [L<sup>3</sup>T<sup>-2</sup>θ<sup>-1</sup>]

[joule·g <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> ]	[cal·g <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> ]	[kcal·kg <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> ]	[B.t.u.·lb <sup>-1</sup> ·°F <sup>-1</sup> ]	[C.h.u.·lb <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> ]
1	0.2389	0.2389	0.2389	0.2389
4.186	1	1	1	1

(6) 熱伝導度 [QL<sup>-1</sup>T<sup>-1</sup>θ<sup>-1</sup>] 又は [MLT<sup>-2</sup>θ<sup>-1</sup>]

[joule·cm <sup>-1</sup> ·sec <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> ]	[cal·cm <sup>-1</sup> ·sec <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> ]	[kcal·m <sup>-1</sup> ·hr <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup> ]	[B.t.u.·ft <sup>-1</sup> ·hr <sup>-1</sup> ·°F <sup>-1</sup> ]	[B.t.u.·ft <sup>-2</sup> ·hr <sup>-1</sup> ·(°F·in <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup> ]
1	0.2389	86.00	57.79	693.5
4.186	1	360	241.9	2,903
0.01163	0.002778	1	0.6720	8.064
0.01730	0.004184	1.483	1	12
0.001442	0.003445	0.124	0.08333	1

(7) 蒸発潜熱 [QM<sup>-1</sup>] 又は [L<sup>3</sup>T<sup>-2</sup>]

[joule·g <sup>-1</sup> ]	[cal·g <sup>-1</sup> ] 又は [kcal·kg <sup>-1</sup> ]	[B.t.u.·lb <sup>-1</sup> ]	[C.h.u.·lb <sup>-1</sup> ]
1	0.2389	0.4300	0.2389
4.186	1	1.800	1
2.326	0.5556	1	0.5556

(8) 表面張力 [MT<sup>-2</sup>]

[dyne·cm <sup>-1</sup> ] 又は [erg·cm <sup>-2</sup> ]	[G·cm <sup>-1</sup> ]	[Kg·m <sup>-1</sup> ]	[Lb·ft <sup>-1</sup> ]
1	0.001020	0.01020	0.06854
980.7	1	0.1	0.06720
9,807	10	1	0.6720
14,592	14.83	1.488	1

(9) 拡散係数 [L<sup>2</sup>T<sup>-1</sup>]

[cm <sup>2</sup> ·sec <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>2</sup> ·day <sup>-1</sup> ]	[m <sup>2</sup> ·hr <sup>-1</sup> ]	[ft <sup>2</sup> ·hr <sup>-1</sup> ]	[in <sup>2</sup> ·sec <sup>-1</sup> ]
1	86,400	0.360	3.875	0.1550
0.01157	1	0.004167	0.04485	0.01794
2.778	240,000	1	10.764	0.4306
0.2581	22,296	0.09290	1	0.040
6.452	557,420	2.323	25.00	1

(10) 圧力 [ML<sup>-1</sup>T<sup>-2</sup>]

[bar] 又は [10 <sup>5</sup> dyne- cm <sup>-2</sup> ]	[Kg·cm <sup>-2</sup> ]	[lb·in <sup>-2</sup> ]	[atm]	水銀柱 (0°C)		水柱 (15°C)	
				[m]	[in]	[m]	[ft]
1	1.0197	14.50	0.9809	0.7500	29.53	10.21	33.48
0.987	1	14.22	0.978	0.7355	28.96	10.01	32.84
0.06895	0.07031	1	0.06804	0.05171	2.036	0.7037	2.309
1.0133	1.0332	14.70	1	0.7693	29.92	10.34	33.93
1.343	1.369	19.34	1.316	1	39.37	13.61	44.64
0.03386	0.03453	0.4912	0.03342	0.02540	1	0.3456	1.134
0.09798	0.09991	1.421	0.09670	0.07345	2.893	1	3.281
0.02966	0.03045	0.4332	0.02947	0.02240	0.8819	0.3948	1

(11) 温度 [θ]

A. °C ⇄ °K

9	1	9	6	9	2
8	0	8	5	8	1
7	9	7	4	7	0
6	8	6	3	6	9
5	7	5	2	5	8
4	6	4	1	4	7
3	5	3	0	3	6
2	4	2	9	2	5
1	3	1	8	1	4
0	2	0	7	0	3
-0	2	-0	7	-0	3
-1	1	-1	6	-1	2
-2	0	-2	5	-2	1
		-3	4	-3	0
		-4	3	-4	9
		-5	2	-5	8
		-6	1	-6	7
		-7	0	-7	6
		-8	9	-8	5
		-9	8	-9	4

B. °F ⇄ (1.8)°C

9	9	9	6	9	7
8	8	8	5	8	6
7	7	7	4	7	5
6	6	6	3	6	4
5	5	5	2	5	3
4	4	4	1	4	2
3	3	3	0	3	1
2	2	2	9	2	0
1	1	1	8	1	9
0	0	0	7	0	8
-0	-0	-0	-3	-0	-2
-1	-1	-1	-4	-1	-3
-2	-2	-2	-5	-2	-4
		-3	-6	-3	-5
		-4	-7	-4	-6
		-5	-8	-5	-7
		-6	-9	-6	-8
		-7	-0	-7	-9
		-8	-1	-8	-0
		-9	-2	-9	-1

本表は、3桁の数を1桁ごとに換算するようにしたものである。ただし、上向の枠の所では1桁上位の数字を1段上げて読み、下向の枠の所では1桁上位の数字を1段下げて読む。また、B表の°Cは1.8倍になっているから、計算尺を併用する。

- 例: 294°C = 477°K, -150°C = 123°K, 286°K = 13°C.  
 257°C = (4, 2, 0) = 539°K, 626°K = (5, 2, 6) = 353°C.  
 720°F = (7, 9, 8) = 688(÷1.8) = 382°C.  
 100°C (×1.8) = 180 = (2, 8, 0) = 212°F.