

УДК 538.956.406:547.42

ДИНАМИЧЕСКИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУТАНДИОЛОВ

В.И. Журавлев, Т.М. Усачева

(кафедра физической химии; e-mail: zhura-061@yandex.ru)

Проведены экспериментальные исследования комплексной диэлектрической проницаемости ряда бутандиолов в интервале температур от 20 до 150°C и диапазоне частот от 1 МГц до 36 ГГц. Показано, что все экспериментальные кривые описываются уравнением Дэвидсона-Коула. Получены предварительные параметры релаксации.

Ключевые слова: бутандиолы, статическая диэлектрическая проницаемость, фактор корреляции, комплексная диэлектрическая проницаемость, уравнение Дэвидсона-Коула, диэлектрические потери.

Современный уровень развития техники позволяет с хорошей точностью определять значения комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$ в широком диапазоне частот [1].

Настоящая работа является продолжением исследований структуры многоатомных спиртов и их растворов, а также молекулярных механизмов процессов ее перестройки в ходе теплового движения [2–3].

Диолы, как известно [2], относятся к числу жидкостей, молекулы которых могут принимать участие в образовании сетчатых структур. Благодаря наличию в молекуле двух гидроксильных групп бутандиолы способны к образованию межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей, что может приводить к широкому разнообразию существующих в жидкости ассоциатов, в том числе и обладающих пространственной сеточной структурой. В настоящее время для таких жидкостей модели расчета их структуры в рамках

теории Онсагера–Кирквуда–Фрелиха не разработаны. Поэтому было предложено [3] использовать для определения среднего дипольного момента (μ_c) кластеров (сетчатых ассоциатов) теорию Диссадо–Хилла [4–5], позволяющую рассчитывать значение μ_c на основании анализа не равновесных, а релаксационных свойств жидкостей. В нашей работе изложены результаты экспериментального исследования динамических свойств 1,3-; 1,4- и 2,3-бутандиолов, которые могут служить базой для дальнейших расчетов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны 2,3-; 1,4-; 1,3-бутандиолы. Эти соединения подвергали осушке и фракционной перегонке в вакууме, а затем определяли их физико-химические свойства. Полученные данные о свойствах бутандиолов представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Физико-химические свойства исследованных веществ

Вещество	$T_{\text{кип}}$		n_d		ρ	
	эксперимент	литература [24]	эксперимент	литература [24]	эксперимент	литература [24]
2,3-бутандиол	91–91,5 (23**)	182,5 (760**) 86 (16**)	1,4310 (25*)	1,4310 (25*)	0,988 (25*)	1,0033 (25*)
1,4-бутандиол	120 (10**)	120 (10**)	1,4470 (20*)	1,4467 (20*)	1,016 (20/4*)	1,020 (20/4*)
1,3-бутандиол	120–120,5 (25**) 105–106 (10**)	207,5 (760**) 109 (14**)	1,4399 (20*)	1,4401 (20*)	1,0043 (20*)	1,0041 (20*)

*Температура, °С; **давление, мм рт. ст.

Дисперсия диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon''$$

сильноассоциированных жидкостей, таких, как диолы и триолы, и слабоассоциированных жидкостей, таких, как ацетонитрил, описывается разными формами уравнения Гаврильяка–Негами [6]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\left[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}\right]^\beta}, \quad (1)$$

где параметры α и β характеризуют функцию распределения времен релаксации, ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость, ε_∞ – высокочастотный предел области дисперсии. При $\alpha = 0$, $\beta = 1$ уравнение (1) переходит в уравнение Дебая (D), при $\beta = 1$, $0 \leq \alpha < 1$ – в уравнение Коула–Коула (C–C), при $\alpha = 0$ и $0 < \beta \leq 1$ – в уравнение Дэвидсона–Коула (D–C).

Первые работы по исследованию диэлектрических свойств 1,4-бутандиола относятся к 1962 г. [7]. Диапазон частот составлял 100 кГц–14 ГГц, интервал температур 288–323 К. Авторы [7] описали дисперсию $\varepsilon^*(\omega)$ с помощью уравнения Коула–Коула с параметром $\alpha = 0,09$ при $T = 298$ К. В работе [8] исследовали водные растворы диолов: этандиола, 1,2- и 1,3-пропандиолов; 1,2-, 1,3-, 1,4- и 2,3-бутандиолов до 70 ГГц при $T = 293$ К. Для всех изученных диолов дисперсия $\varepsilon^*(\omega)$ описывалась уравнением Дэвидсона–Коула. Полученные параметры для 1,4-бутандиола составляли: $\beta = 0,69$; $\tau_{D-C} = 1282$ пс. В работе [9] исследовали бинарные растворы тех же диолов в 1-бутаноле и *трет*-бутаноле в том же диапазоне частот при $T = 293$ К. Полученные диэлектрические спектры авторы описывали при помощи нескольких областей Дебая. В работе [10–11] изучали ряд диолов: 1,2-этандиол; 1,3-пропандиол; 1,4-бутандиол и 1,5-пентандиол в диапазоне от 10 МГц до 10 ГГц при $T = 293$ К. Для всех изученных диолов дисперсия $\varepsilon^*(\omega)$ также описывалась уравнением Дэвидсона–Коула. Полученные параметры для 1,4-бутандиола составляли: $\varepsilon_s = 30,9$; $\beta = 0,86$; $\beta\tau = 820$ пс.

Первые работы по исследованию диэлектрических свойств 2,3-бутандиола, по-видимому, относятся к 1978 г. [12]. В [13–15] исследовали равновесные свойства чистых диолов и равновесные свойства водных растворов диолов: этандиола, 1,2- и 1,3-пропандиолов; 1,2-, 1,3-, 1,4- и 2,3-бутандиолов на частоте 1 МГц в интервале температур от 283 до 383 К.

Таблица 2

Экспериментальные значения диэлектрической проницаемости ε' , диэлектрических потерь ε'' на различных частотах в интервале температур для 1,3-бутандиола

$T, ^\circ\text{C}$	ε_s	$\lambda = 15$ см		$\lambda = 10,3$ см		$\lambda = 3,2$ см		$\lambda = 0,8$ см	
		ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''
20	29,45	–	–	–	–	–	–	–	–
25	28,81	4,56	2,67	4,07	2,23	3,56	1,00	3,15	0,51
30	27,92								
40	26,27	5,50	4,42	4,74	3,30	3,78	1,61	3,23	0,75
50	24,86	6,35	6,04	5,42	4,20	4,01	2,06	3,30	0,94
60	23,68	8,25	7,28	6,45	5,35	4,37	2,68	3,38	1,15
70	22,59	10,85	7,92	7,74	6,62	4,77	3,42	3,47	1,40
80	21,41	14,00	7,65	9,45	7,58	5,29	4,19	3,58	1,70
90	20,41	15,15	7,00	11,70	7,61	5,96	4,98	3,70	2,02
100	19,41	15,86	6,24	13,62	6,75	6,81	5,57	3,84	2,40
110	18,36	16,15	5,00	14,68	5,90	7,80	6,06	4,00	2,78
120	17,50	16,25	3,60	15,20	5,14	8,98	6,24	4,19	3,11
130	16,64	15,85	2,82	15,23	4,25	9,94	5,71	4,39	3,39
140	15,82	15,25	2,20	15,04	3,40	10,66	5,25	4,62	3,65
150	15,00	14,65	1,75	14,60	2,43	11,32	4,96	4,92	3,95

Т а б л и ц а 3

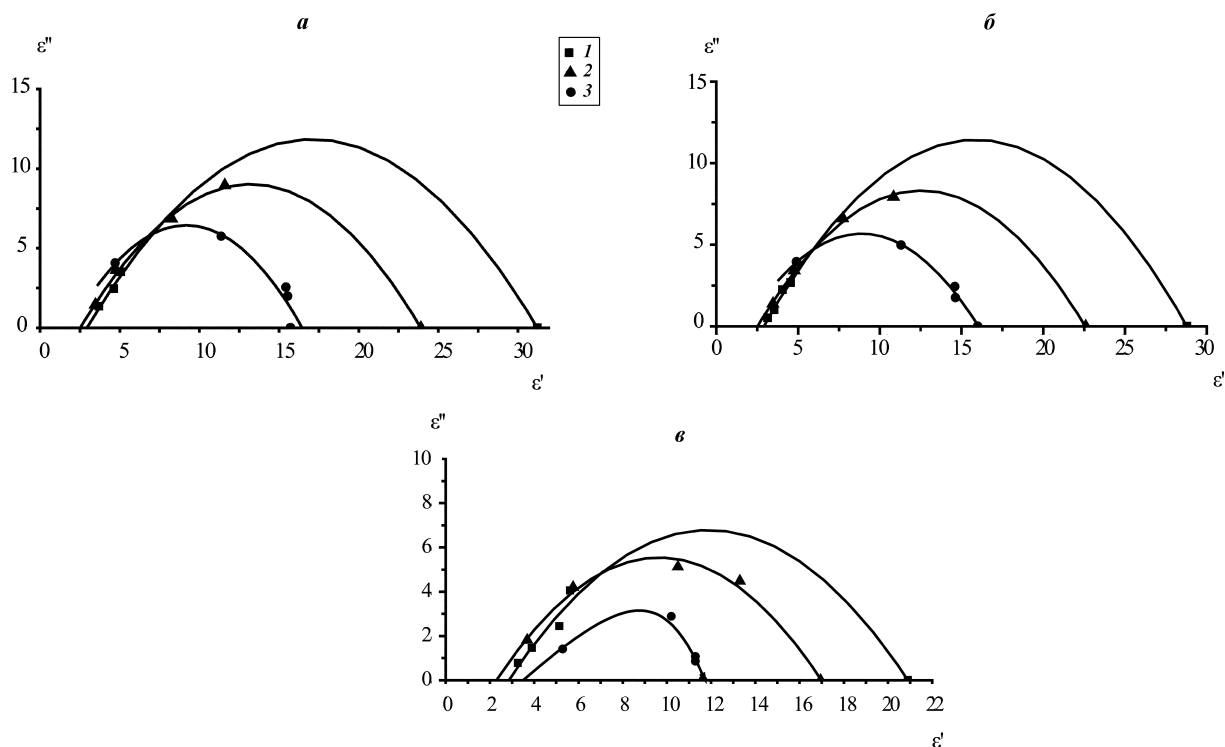
Экспериментальные значения диэлектрической проницаемости ϵ' , диэлектрических потерь ϵ'' на различных частотах в интервале температур для 2,3-бутандиола

T, °C	ϵ_s	$\lambda=15$ см		$\lambda=10,3$ см		$\lambda=3,2$ см		$\lambda=0,8$ см	
		ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''
20	21,42	–	–	–	–	–	–	–	–
25	20,91	5,63	4,05	5,15	2,43	3,90	1,45	3,27	0,77
30	20,30	–	–	–	–	–	–	–	–
40	19,45	7,10	5,85	6,15	3,55	4,31	2,20	3,39	1,08
50	18,45	9,30	5,83	7,17	4,39	4,67	2,90	3,48	1,30
60	17,73	12,00	5,32	8,75	5,04	5,16	3,54	3,57	1,54
70	16,95	13,30	4,48	10,50	5,12	5,76	4,20	3,68	1,81
80	16,00	13,96	3,73	11,76	4,97	6,50	4,65	3,79	2,10
90	15,45	13,90	3,05	12,65	4,27	7,36	5,02	3,92	2,40
100	14,73	13,60	2,45	13,05	3,45	8,25	5,08	4,08	2,75
110	14,14	13,08	1,98	12,90	2,76	8,84	4,89	4,26	3,08
120	13,36	12,58	1,60	12,67	2,07	9,73	4,47	4,46	3,39
130	12,86	12,10	1,30	12,40	1,58	10,00	3,96	4,68	3,57
140	12,23	11,66	1,05	11,90	1,26	10,14	3,44	4,95	3,72
150	11,64	11,30	0,85	11,30	1,06	10,21	2,87	5,30	3,83

Т а б л и ц а 4

Экспериментальные значения диэлектрической проницаемости ϵ' , диэлектрических потерь ϵ'' на различных частотах в интервале температур для 1,4-бутандиола

T, °C	ϵ_s	$\lambda=15$ см		$\lambda=10,3$ см		$\lambda=3,2$ см		$\lambda=0,8$ см	
		ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''
20	31,70	–	–	–	–	–	–	–	–
25	31,23	5,08	3,50	4,63	2,45	3,70	1,34	3,25	0,60
30	30,03	–	–	–	–	–	–	–	–
40	28,40	6,08	4,90	5,30	3,60	3,97	1,92	3,30	0,83
50	26,90	7,40	6,60	5,95	4,57	4,14	2,50	3,34	1,01
60	25,40	9,40	8,50	6,88	5,86	4,40	3,05	4,40	1,22
70	23,91	11,60	8,95	8,25	6,86	4,78	3,62	3,47	1,46
80	22,77	13,90	8,98	9,60	7,48	5,08	4,48	3,56	1,72
90	21,64	15,50	8,00	12,25	7,63	5,82	5,06	3,66	2,02
100	20,50	17,00	6,47	14,30	6,80	6,44	5,96	3,78	2,30
110	19,36	17,38	5,43	15,43	5,85	7,30	6,42	3,91	2,60
120	18,41	17,40	4,45	16,18	4,94	8,52	6,80	4,07	2,96
130	17,59	16,90	3,60	16,15	4,10	9,81	6,76	4,27	3,43
140	16,68	16,20	2,63	15,90	3,07	10,62	6,32	4,47	3,80
150	15,73	15,55	1,98	15,45	2,54	11,38	5,74	4,72	4,06



Диэлектрические спектры на комплексной плоскости: *a* – 1,4- бутандиол; *b* – 1,3-бутандиол; *v* – 2,3- бутандиол при разных температурах, К: 1 – 298; 2 – 343; 3 – 423

В [16] приведены параметры уравнения Дэвидсона–Коула, полученные для четырех изомеров: 2,3-; 1,2-; 1,3- и 1,4-бутандиолов при 293 К в частотном диапазоне от 10 МГц до 4 ГГц. Полученные в [16] параметры уравнения Дэвидсона–Коула для 2,3-бутандиола составляли: $\epsilon_s = 23,1$; $\beta = 0,58$; $\beta\tau = 853$ пс.

Первые работы по исследованию диэлектрических свойств 1,3-бутандиола относятся к 1958 г. [17]. Исследования проводили в диапазоне частот 0,1–2500 МГц и в интервале температур 253–298 К. Было выделено две области дисперсии. Высокочастотную область описали с помощью уравнения Коула–Коула с параметром $\alpha = 0,21$ при $T = 298$ К. В 1964 г. те же авторы провели измерения при частоте 14 ГГц [18] (параметр $\alpha = 0,05$ при $T = 98$ К). В 1962 г. в работе [19] провели измерения в интервале частот 0,1–1200 МГц и диапазоне температур 283,3–297 К. Дисперсия была описана с помощью уравнения Дэвидсона–Коула с параметром $\beta = 0,85$ –0,70. В работе [20] изучали водные растворы 1,3-бутандиола в интервале частот от 10 МГц до 20 ГГц при $T = 298$ К. Методики наших измерений диэлектрической

проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь ϵ'' приведены в [21]. Показано, что все кривые описываются уравнением Дэвидсона–Коула [22]. Для определения параметров уравнения Дэвидсона–Коула был выбран метод наименьших квадратов (МНК) [23].

На рисунке представлены зависимости $\epsilon''(\epsilon')$ для: *a* – 1,4-бутандиола, которая описывается уравнением Дэвидсона–Коула для трех температур (при температуре 298 К параметр $\beta = 0,57$; $\epsilon_s = 31,23$; $\epsilon_\infty = 2,69$, $\tau = 2,35 \cdot 10^{-9}$ с, среднеквадратичная ошибка описания составила $1,33 \cdot 10^{-2}$); *b* – 1,3-бутандиола (при температуре 298 К параметр $\beta = 0,59$; $\epsilon_s = 28,81$; $\epsilon_\infty = 2,65$; $\tau = 2,59 \cdot 10^{-9}$ с, среднеквадратичная ошибка описания составила $1,91 \cdot 10^{-2}$); *v* – 2,3-бутандиола (при температуре 298 К параметр $\beta = 0,526$, $\epsilon_s = 20,91$, $\epsilon_\infty = 2,51$, $\tau = 1,09 \cdot 10^{-9}$ с, среднеквадратичная ошибка описания составила $5,6 \cdot 10^{-2}$).

Полученные результаты позволят в дальнейшем установить связь эмпирических параметров уравнения Дэвидсона–Коула с молекулярными характеристиками исследуемых жидкостей в рамках релаксационной теории Диссадо–Хилла [25].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин В.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1966. № 4. С. 59.
2. Журавлев В.И. // ЖФХ. 1992. **66**. С. 225
3. Усачева Т.М., Журавлев В.И., Лифанова Н.В. // ЖХФ. 1998. **17**. С. 116
4. Усачева Т.М., Лифанова Н.В. Журавлев В.И. и др. // ЖФХ. 2001. **75**. С. 1258.
5. Zhuravlev V.I., Lifanova N.V., Usacheva T.M. // J. Mol. Lig. 2005. **120**. P. 107.
6. Havriliak S., Negami S. // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1966. **14**. P. 89.
7. Sagal M.W. // J. Chem. Phys. 1962. **36**. P. 2437.
8. Lux A., Stockhausen M. // Phys. Chem. Lig. 1993. **26**. P. 67.
9. Becker U., Stockhausen M. // J. Mol. Lig. 1999. **81**. P. 89.
10. Hanna F.F., Gestblom Bo, Soliman A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. **2**. P. 5071.
11. Hanna F.F., Gestblom Bo, Soliman A. // J. Mol. Lig. 2002. **95**. P. 27.
12. Venkateswara Rao A., Bhanumathi A. // Indian J. Pure Appl. Phys. 1978. **16**. P. 553.
13. Grineva O.V., Zhuravlev V.I. // J. Chem. Eng. Date. 1996. **41**. N 3. P. 604.
14. Grineva O.V., Zhuravlev V.I., Lifanova N.V. // J. Chem. Eng. Date. 1996. **41**. N 2. P. 155.
15. Журавлев В.И., Гринева О.В., Лифанова Н.В. и др. // ЖФХ. 1997. **71**. С. 2282.
16. Szabat B., Langner K.M., Klosgen B., Weron K. // Akta Phys. Pol. 2004. **36**. P. 1823.
17. Moriamez C. // Arch. Sci. Phys. Nat. 1958. **11**. P. 77.
18. Moriamez C., Raczy L., Constant E., Levrin A. // J. Chem. Phys. 1964. **61**. P. 146.
19. Mc Duffie G.E., Litovitz T.A. // J. Chem. Phys. 1962. **37**. P. 1699.
20. Sudo S., Shinyashiki N., Kitsuki Y., Yagihara S. // J. Phys. Chem. 2002. **106**. P. 458.
21. Журавлев В.И., Усачева Т.М., Лифанова Н.В. // ЖФХ. 1998. **72**. С. 132.
22. Davidson D.V., Cole R.H. // J. Chem. Phys. 1951. **19**. P. 1484.
23. Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T. Numerical recipes (The Art of the Scientific Computing). Cambridge, 1986. P. 254.
24. Краткий химический справочник / Под ред. В.А. Рабиновича. Л., 1978.
25. Dissado L.A., Hill R.M. // Philos. Mag. Part. B. 1980. **41**. P. 625.

Поступила в редакцию 16.02.09

DYNAMIC DIELECTRIC PROPERTIES OF BUTANEDIOLS

V.I. Zhuravlev, T.M. Usachiova

(Division of Physical Chemistry)

Experimental values of complex dielectric permittivity between 1 MHz and 36 GHz are presented in the temperature range from 20 to 150 °C for 1,3-, 1,4- and 2,3-butanediols. It is shown that all experimental curves may be described by the Davidson-Cole equation and some relaxation parameters are reported.

Key words: butanediols, static dielectric permittivity, correlation factor, complex dielectric permittivity, Davidson-Cole equation, dielectric loss.

Сведения об авторах: Журавлев Владимир Иванович – вед. науч. сотр. кафедры физической химии, канд. физ.-матем. наук (zhura-061@yandex.ru); Усачева Татьяна Михайловна – ст. науч. сотр. кафедры физической химии, канд. физ.-матем. наук (8(495)9391455).