

54
А 81



Химический факультет

На правах рукописи

Т.Л.ПОДЛОВЧЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ, ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

Физическая химия - 078

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА • 1971

СК

Работа выполнена на Химическом факультете МГУ.

Научные руководители :

канд. физ-мат наук В.В.Левин,
проф. М.И.Шахиаронов,
канд. техн. наук Л.В.Каменев

Официальные оппоненты :

докт. техн. наук В.Н.Маслов,
канд. хим. наук Г.Г.Маленков

Рецензирующая организация - Харьковский Политехнический институт.

Автореферат разослан " " 1971 г.

Защита диссертации состоится " " 1971г.

на Заседании Ученого Совета физико-химического отделения (секция термодинамики и строения вещества) Химического факультета МГУ.

Адрес : Москва, Ленинские горы, Химический факультет МГУ, Северная химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ.

Секретарь Ученого Совета
канд. физ-мат наук

Ланшина
/Л.В.Ланшина/

54
А81

В диссертации излагаются результаты исследования диэлектрических свойств этиленгликоля, диэтиленгликоля и полиэтиленгликолей /ПЭГ/ $HO-(CH_2-CH_2-O)_nH$ со средним молекулярным весом от 200 до 1500. Этиленгликоль, диэтиленгликоль и полиэтиленгликоли широко применяются в народном хозяйстве, например, как растворители, компоненты антифризов и пластификаторы. Полиэтиленгликоли входят в состав молекул неионных поверхностно-активных веществ и в значительной степени определяют поверхностную активность этих соединений. Знание диэлектрических свойств этиленгликоля, диэтиленгликоля и полиэтиленгликолей необходимо не только потому что эти вещества широко применяются в практике. С помощью сведений о статической диэлектрической проницаемости и диэлектрических свойствах в области сверхвысоких частот можно получить ценную информацию о механизмах молекулярных процессов, протекающих в жидкостях, структуре жидкостей и взаимодействиях между молекулами. Это необходимо для понимания теоретических основ тех производственных процессов, в которых принимают участие гликоли, и представляет существенный интерес для теории жидкого состояния вещества.

Диссертация состоит из 4 глав.

В первой главе кратко изложены современные представления о связи электрической поляризации в статических полях и в области дисперсии диэлектрической проницаемости со структурой жидкостей. Большое внимание уделено вопросу о влиянии водородных связей на диэлектрические свойства жидкостей. Рассмотрены имеющиеся в литературе сведения о диэлектрических свойствах, инфракрасных спектрах, спектрах ЯМР этиленгликоля, диэтилен-

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Кыргызской ССР

гликоля и полиэтиленгликолей. Показано, что эти сведения противоречивы. Нет обоснованного представления о механизмах электрической поляризации в этих веществах, неясным является вопрос о роли межмолекулярных водородных связей в процессах релаксации электрической поляризации этих веществ, а в ряде работ возможность существования водородных связей вообще не учитывается. Даже для наиболее изученного вещества - этиленгликоля - не установлен вид функции, описывающий дисперсию диэлектрической проницаемости. Одной из основных причин этого является узость изученных интервалов частот и температур и низкая точность измерений, особенно в области дисперсии диэлектрической проницаемости.

Поэтому необходимо было получить данные о диэлектрических свойствах этиленгликоля, диэтиленгликоля и полиэтиленгликолей в возможно более широком интервале частот и температур, используя методы измерения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, обеспечивавшие высокую точность.

Во второй главе диссертации описана методика эксперимента. Измерения статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь ϵ'' исследованных нами соединений производились в интервале температур от 20 до 150°C. Величины ϵ' и ϵ'' на длинах волн 4,1; 8,2; 100 мм определялись балансным методом, разработанным в лаборатории растворов МГУ В.В.Левиним; на длине волны 17 мм - методом цилиндрического стерженька, на длине волны 32 мм - тем и другим методом.

В основе балансного метода лежит раздельное определение длины волны в жидкости $\lambda_{ж}$ и постоянной затухания α .

Связь между измеренными величинами $\lambda_{ж}$ и α и ϵ' и ϵ'' дается выражениями:

$$\epsilon' = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{кр}}\right)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{ж}}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{\alpha \lambda_{ж}}{2\pi}\right)^2\right] \quad (1/)$$

$$\epsilon'' = 2 \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{ж}}\right)^2 \cdot \left(\frac{\alpha \lambda_{ж}}{2\pi}\right) \quad (2/)$$

где λ_0 - длина волны в свободном пространстве, $\lambda_{кр}$ - критическая длина измерительной ячейки.

Для измерения длины волны $\lambda_{ж}$ пользуются следующей схемой. Сигнал от генератора СВЧ через ферритовый вентиль поступает на делитель мощности. Здесь он разделяется на опорную и измерительные компоненты. Первая из них через аттенватор и фазовращатель и далее постоянный аттенватор и буферный фидер поступает в боковое плечо двойного тройника, выполняющего роль волноводного моста. Во второе боковое плечо тройника поступает сигнал, прошедший через ферритовый вентиль, волноводный затвор, согласующие трансформаторы и измерительную ячейку. Сигнал на выходе Е плеча двойного тройника, Н плеча которого нагружено согласованной нагрузкой, является векторной суммой этих двух сигналов.

Измерительная ячейка представляет собой два вертикально расположенных цилиндрических волновода, вставленных друг в друга, герметизация которых снизу осуществлена стеклянными или тефлоновыми втулками, между которыми находится исследуемая жидкость.

Если с помощью аттенватора и фазовращателя добиться баланса моста при определенной толщине слоя жидкости, исключившей влияние многократных отражений волн между входом и выходом ячей-

ки, то для зависимости мощности СВЧ на выходе моста от толщины слоя жидкости X можно получить выражение:

$$P(X) = 1 - 2e^{-\alpha X} \cos\left(\frac{2\pi X}{\lambda_{жс}}\right)X + e^{-2\alpha X} \quad /3/$$

Отметим, что функция $P(X)$ нормирована относительно мощности опорного сигнала.

Измерение длины волны $\lambda_{жс}$ сводится к определению расстояний от точки баланса до экстремальных точек кривой /3/. Обычно измеряется расстояние до первого минимума.

Для измерения затухания электромагнитной волны в жидкости α детекторная камера подключается непосредственно к выходу ячейки. Если детектор квадратичен, а характеристика индикаторного прибора линейна, то показания последнего с увеличением толщины слоя жидкости на величину ΔX уменьшаются в $e^{2\alpha \Delta X}$ раз.

Оценка погрешностей измерений $\lambda_{жс}$ и α показывает, что точность измерения ϵ' и ϵ'' не ниже 2-3%.

Нами был использован также модифицированный вариант метода цилиндрического стерженька. Усовершенствование метода было проведено В.В.Левиним, Т.М.Усачевой, В.Г.Петросяном. Измерительная ячейка представляет собой два скрещенных под углом 90° волновода, в один из которых вставлен капилляр с исследуемой жидкостью. Для измерения ϵ' и ϵ'' используется неподвижный зонд, расположенный в ячейке на расстоянии $3/4$ длины волны от капилляра. Диаметр капилляра должен определяться из соотношения $d/a < 0,1$, где a - размер широкой стенки волновода. Методы определения активной и реактивной проводимости образца основаны на использовании синусоидального распределе-

ния поля в короткозамкнутом волноводе. Диэлектрические потери ϵ'' определяются с точностью 2-3% независимо от величины потерь и значений ϵ' . Однако расчеты ϵ'' приводят к заниженным результатам. Поэтому для определения истинного значения ϵ' вносилась поправка, которая находилась при помощи калибровочных кривых, построенных по эталонным жидкостям.

Статическая диэлектрическая проницаемость измерялась резонансным методом. Точность измерения $\pm 1\%$.

В третьей главе диссертации описана методика и результаты очистки веществ. После очистки этиленгликоль и диэтиленгликоль имели следующие физико-химические свойства:

Название вещества	Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	Плотность $\text{г}/\text{см}^3$ 20°C	Показатель преломления 20°	Темп. пл. $^{\circ}\text{C}$	Молек. вес	
					по гидр. числу	рассч.
Этиленгликоль	197,5-198 /760 мм рт.ст./	1,1188	1,48184	-12,6	61,88	62,07
Диэтиленгликоль	244,8-245 /754 мм рт.ст./	1,1169	1,44736	-6,2	108,63	106,1

Полиэтиленгликоли /ПЭГ/ представляли собой смесь полимеромологов ряда $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n(\text{OH})_2$. Для измерений использовались образцы японской фирмы "Chemical Union Carbide"/бесцветные жидкости/. Свойства полиэтиленгликолей со средним молекулярным весом 200, 300, 400, 600, 1000 и 1500 приведены в таблице:

Название вещества	Число окислительных групп	Модек. вес по гидр. числу	Плотность $\rho/\text{см}^3$ 20°C	Показатель преломления 20°C
ПЭГ - 200	4,1	202	1,1274	1,4603
ПЭГ - 300	6,4	312	1,1280	1,4640
ПЭГ - 400	8,7	388	1,1282	1,4668
ПЭГ - 600	13,2	582	1,1282	1,4690
ПЭГ - 1000	23	946	1,1041/50°	1,4559/50°
ПЭГ - 1500	34	1523	1,0963/60°	1,4551/60°

В третьей главе приведены и результаты измерений ϵ_s , ϵ' и ϵ'' . В таблице I эти результаты измерений приведены выборочно с интервалом 20-30°.

В четвертой главе диссертации содержится обсуждение экспериментальных результатов.

Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s .

Зависимости статической диэлектрической проницаемости ϵ_s изученных нами соединений от обратного значения абсолютной температуры в пределах ошибок эксперимента 1% /писываются уравнениями вида $\epsilon_s = A/T - B$, где A и B - некоторые константы. С ростом молекулярного веса статическая диэлектрическая проницаемость в ряду полиэтиленгликолей сначала резко уменьшается, затем быстро достигает насыщения. Оказалось, что предельное значение ϵ_s намного превосходит значение n_D^2 , тогда как в таких гомологических рядах, как спирты, алкилгалогениды, кетоны ϵ_s в пределе стремятся к

Таблица I

	$t, ^\circ\text{C}$	λ						
		20	40	60	80	100	120	150
Стигматилликоль	ϵ_s	41,4	37,2	33,5	30,2	27,4	24,8	21,5
		ϵ'	11,9	18,9	25,3	27,2	26,1	24,3
	10 см ϵ''	12,5	15,4	12,8	8,33	5,51	3,61	2,03
		ϵ'	6,30	8,30	11,5	15,7	18,7	20,0
	3,2 см ϵ''	5,65	8,60	11,0	11,8	10,8	8,65	5,61
		ϵ'	5,12	6,00	7,49	9,51	11,9	13,9
	1,7 см ϵ''	3,35	5,40	7,53	9,05	10,1	9,60	7,91
		ϵ'	4,52	5,02	5,43	6,29	7,34	8,51
	8,23 мм ϵ''	2,02	3,20	4,54	5,75	6,84	7,57	7,97
		ϵ'	4,14	4,40	4,52	-	-	-
	4,1 мм ϵ''	1,15	1,87	2,66	-	-	-	-
		ϵ_s	31,4	28,1	24,9	22,3	20,2	18,2
10 см ϵ'	-	10,2	14,5	17,5	18,3	17,4	15,0	
	ϵ''	-	9,00	9,42	7,65	5,05	3,17	1,70
3,2 см ϵ'	5,04	5,87	7,35	9,25	11,2	12,6	13,1	
	ϵ''	2,77	4,35	6,09	7,15	7,30	6,51	4,50
1,7 см ϵ'	4,39	4,79	5,34	6,29	-	-	-	
	ϵ''	1,65	2,75	3,85	4,85	-	-	-
8,2 мм ϵ_s	4,00	4,15	4,42	4,90	5,20	5,70	6,53	
	ϵ'	1,16	1,69	2,37	3,08	3,82	4,49	4,95
ПЭГ - 200	ϵ_s	20,0	18,1	16,5	15,1	13,8	12,6	11,1
	10 см ϵ'	6,40	8,36	11,0	12,3	12,5	12,0	10,8
		ϵ''	4,01	5,40	5,60	4,40	3,19	2,14
	3,2 см ϵ'	4,64	5,35	6,32	7,40	8,41	9,20	9,30
		ϵ''	2,11	3,11	4,02	4,53	4,52	4,00
	1,7 см ϵ_s	4,07	4,42	4,91	5,49	-	-	-
		ϵ''	1,38	2,05	2,86	3,38	-	-

Продолжение таблицы I.

λ		t°, C								
		20	40	60	80	100	120	150		
П В Г - 200	8,23 мм	ε'	3,74	3,91	4,08	4,38	4,71	5,05	5,60	
		ε''	0,94	1,37	1,84	2,29	2,66	2,92	3,11	
	4,1 мм	ε'	3,38	3,48	3,57	3,69	-	-	-	
		ε''	0,63	0,88	1,20	1,43	-	-	-	
	П В Г - 300	10 см	ε _s	16,0	14,6	13,4	12,3	11,4	10,5	9,45
			ε'	5,70	7,34	9,12	10,2	10,5	10,1	9,12
ε''			2,92	3,98	4,15	3,37	2,43	1,64	0,96	
3,2 см		ε'	4,40	5,02	5,88	6,68	7,37	7,92	8,22	
		ε''	1,67	2,51	3,19	3,60	3,45	3,11	2,39	
1,7 см		ε'	3,95	4,22	4,60	5,06	-	-	-	
	ε''	1,18	1,72	2,24	2,66	-	-	-		
8,5 мм	ε'	3,57	3,72	3,88	4,11	4,42	4,69	5,20		
	ε''	0,79	1,13	1,50	1,81	2,05	2,31	2,39		
П В Г - 400	10 см	ε _s	14,2	13,0	12,1	11,2	10,4	9,67	8,75	
		ε'	-	7,28	8,53	9,49	9,63	9,25	8,50	
		ε''	-	3,33	3,55	2,81	2,04	1,40	0,85	
	3,2 см	ε'	4,52	5,16	5,76	6,45	7,18	7,56	7,48	
		ε''	1,88	2,46	2,91	3,26	3,11	2,81	2,11	
	1,7 см	ε'	3,89	4,16	4,51	4,94	-	-	-	
ε''		1,08	1,61	2,13	2,52	-	-	-		
8,5 мм	ε'	-	3,81	3,89	4,08	4,35	4,55	4,68		
	ε''	-	1,14	1,46	1,80	2,05	2,26	2,23		
П В Г - 600	10 см	ε _s	-	11,3	10,5	9,85	9,25	8,73	8,12	
		ε'	-	-	7,88	8,60	8,70	8,47	7,92	
		ε''	-	-	2,99	2,36	1,74	1,23	0,77	
	3,2 см	ε'	4,17	4,60	5,27	5,92	6,53	7,00	7,15	
		ε''	1,43	1,95	2,53	2,75	2,66	2,45	1,90	

Продолжение таблицы I

λ		t°, C								
		20	40	60	80	100	120	150		
П В Г - 600	1,7 см	ε'	3,65	3,81	4,29	4,68	-	-	-	
		ε''	1,02	1,33	1,83	2,15	-	-	-	
	8,3 мм	ε'	-	3,81	3,98	4,15	4,19	4,31	4,80	
		ε''	-	1,16	1,45	1,70	1,81	1,88	2,11	
	П В Г - 1000	8,2 см	ε _s	-	-	9,61	9,08	8,58	8,15	7,55
			ε'	-	-	5,09	5,71	6,39	6,75	6,80
ε''			-	-	2,38	2,61	2,56	2,35	1,90	
3,2 см		ε _s	-	-	9,10	8,57	8,14	7,76	7,28	
		ε'	-	-	5,00	5,60	6,20	6,50	6,50	
		ε''	-	-	2,25	2,40	2,40	2,25	1,90	

значении n_D^2 . Эта интересная особенность полиэтиленгликолей объясняется ниже.

Анализ данных о статической диэлектрической проницаемости выполнен на основе уравнения Онзагера - Кирквуда - Фрелиха

$$\mu_{кс}^2 = \mu_{в}^2 g = \frac{9\kappa}{4\pi N} \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{\epsilon_s(\epsilon_\infty + 2)^2} \nu_M T \quad (4)$$

где ϵ_{∞} - статическая диэлектрическая проницаемость, обусловленная деформационной поляризацией, μ_v - дипольный момент молекулы в вакууме, V_m - молярный объем, k - константа Больцмана, T - абсолютная температура, N - число молекул в единице объема, g - фактор корреляции, $\mu_{ж}$ - эффективный вакуумный дипольный момент молекулы в жидкой фазе.

Фактор корреляции g для этиленгликоля уменьшается от 2,4 при 10° до 2,0 при 140°С. Это указывает на присутствие в этиленгликоле устойчивых ассоциатов, которые могут быть обусловлены водородными связями $O - H \dots O$. Для диэтиленгликоля и полиэтиленгликолей имеющиеся в литературе данные о μ_v не вполне надежны. Поэтому здесь мы ограничились расчетами $\mu_{ж}^2$. В случае этиленгликоля и диэтиленгликоля $\mu_{ж}^2$ падает с ростом температуры. С дальнейшим увеличением молекулярного веса ПЭГ изменения $\mu_{ж}^2$ с температурой становятся менее заметными и, начиная с ПЭГ-600, в изученном нами интервале температур практически отсутствуют.

Оказалось, что величина $\mu_{ж}^2$ при постоянной температуре, начиная с ПЭГ-300 ($n \sim 6$), является линейной функцией числа n - оксигиленовых групп ($-O-CH_2-CH_2-$) в молекуле, так что

$$\mu_{ж}^2 = a^2 + \mu_o^2 n \quad (5)$$

где $a \approx 3,1 D$, $\mu_o \approx 1,4 D$, причем μ_o представляет собой дипольный момент группы C_2H_4O . Рассчитанный дипольный момент этой группы равен $\sim 1,4 D$.

Поэтому при больших n , когда $a^2 \ll \mu_o^2 n$, ϵ_s полиэтиленгликолей следует уравнению, которое получается из урав-

нения (4), если в нем $\mu_{ж}^2$ заменить на $\mu_o^2 n$, а V_m на $n V_o$, где $V_o = 38,9$ (20°С) - есть молярный объем одной группы C_2H_4O . Иначе говоря, выполняется уравнение Ойзагера для гипотетической жидкости, молекулы которой представляют собой полярные группы C_2H_4O . Отсюда следует, что при больших n ориентации групп C_2H_4O в полиэтиленгликолях вероятнее всего распределены хаотически. Можно полагать, что в рассматриваемых нами гликолях наряду со связями $O - H \dots O$ имеются и связи $O - H \dots O \overset{C}{\underset{C}{\curvearrowright}}$, $C - H \dots O \overset{C}{\underset{C}{\curvearrowright}}$, $C - H \dots O \overset{C}{\underset{H}{\curvearrowright}}$. Поэтому при ассоциации соседние группы C_2H_4O могут иметь целый ряд различных взаимных ориентаций.

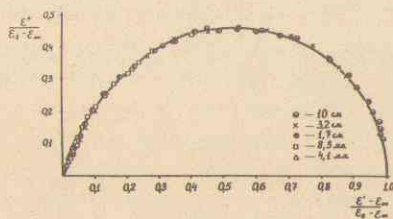
Высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ'
и диэлектрические потери ϵ'' .

Кривые $\epsilon' = f(\omega)$ в изученном нами интервале частот и температур в пределах ошибок опыта описываются уравнением Дэвидсона - Коула

$$\epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_{\infty 1} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty 1}}{(1 + i\omega\tau_o)^\beta} \quad (6)$$

где $\epsilon_{\infty 1}$ - высокочастотный предел области дисперсии диэлектрической проницаемости, ω - круговая частота, τ_o - максимальное время релаксации, β - параметр распределения времен релаксации.

При установлении вида функций $\varepsilon' = f(\varepsilon'')$ на первом этапе мы пользовались методом приведенных диаграмм в комплексной плоскости, позволяющих использовать температурную зависимость ε' и ε'' . На рисунке показана приведенная диаграмма для этиленгликоля.



Приведенная диаграмма для этиленгликоля. Здесь представлены все экспериментальные точки, полученные нами на длинах воли: 10 см; 3,2 см; 1,7 см; 8,3 мм; 4,1 мм в интервале температур от 20 до 150°C.

$\beta = 0,8$, $\varepsilon_{\infty 1} (20^\circ\text{C}) = 3,72$. Температурная зависимость $\varepsilon_{\infty 1}$ рассчитана по уравнению Клаузюса - Мосотти.

Для расчетов времени релаксации τ_0 по уравнению (6) использовался метод последовательных приближений, поскольку уравнение (6) содержит еще два неизвестных параметра β и $\varepsilon_{\infty 1}$. Параметры $\varepsilon_{\infty 1}$ и β определялись следующим образом. Экспериментальные значения ε' и ε'' для исследованных веществ

при температурах 20 - 40°C в основном находятся на линейном участке смещенной дуги. Это дает возможность экстраполяцией линейного участка до пересечения с осью ε' с хорошей степенью приближения определить $\varepsilon_{\infty 1}$. С увеличением температуры $\varepsilon_{\infty 1}$, как правило, уменьшается. Как показывает опыт, можно принять, что изменение $\varepsilon_{\infty 1}$ с температурой подчиняется уравнению Клаузюса - Мосотти. Для определения параметра β мы пользовались соотношением $\varepsilon''(\text{макс})/\varepsilon_{\infty 1} = f(\beta)$. Затем подбиралось τ_0 так, чтобы ε' и ε'' , рассчитанные по уравнению (6), наилучшим образом соответствовали экспериментальным ε' и ε'' . Величины τ_0 , β и $\varepsilon_{\infty 1}$ приведены в таблице 2.

Таблица 2. Величины τ_0 , $\varepsilon_{\infty 1}$, β , ΔH_E^\ddagger , ΔS_E^\ddagger и ΔH_L^\ddagger для этиленгликоля, диэтиленгликоля и полиэтиленгликолей

		$t, ^\circ\text{C}$						
		20	40	60	80	100	120	150
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ	$\tau_0 \cdot 10^{11}$ сек.	16	7,6	4,1	2,5	1,6	1,2	0,75
	$\varepsilon_{\infty 1}$	3,72	3,65	3,58	3,51	3,45	3,39	3,30
	β	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
	ΔH_E^\ddagger ккал/моль			6,6				4,8
	ΔS_E^\ddagger э.е.			9,1				3,5
	ΔH_L^\ddagger ккал/моль			6,9		5,6		4,9
ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ	$\tau_0 \cdot 10^{11}$ сек.	36	15	7,0	4,0	2,5	1,6	1,1
	$\varepsilon_{\infty 1}$	3,52	3,47	3,41	3,36	3,30	3,25	3,17
	β	0,72	0,73	0,74	0,75	0,76	0,78	0,80
	ΔH_E^\ddagger ккал/моль			7,5		5,6		4,7
	ΔS_E^\ddagger э.е.			10,5		4,7		-0,7

Продолжение таблицы 2

		$t, ^\circ\text{C}$						
		20	40	60	80	100	120	150
ПЭГ - 300	$\tau_0 \cdot 10^{11}$ сек	37	14	7,0	4,1	2,7	1,8	1,2
	$\epsilon_{\infty 1}$	3,06	3,02	2,97	2,92	2,87	2,83	2,77
	β	0,61	0,64	0,66	0,67	0,68	0,69	0,69
	ΔH_E^\ddagger ккал/моль		7,7		5,3		4,2	
	ΔS_E^\ddagger э.е.		11,1		3,6		0,64	
	ΔH_L^\ddagger ккал/моль		8,9		6,6		4,7	
ПЭГ - 400	$\tau_0 \cdot 10^{11}$ сек	43	15	7,2	4,2	2,7	1,8	1,1
	$\epsilon_{\infty 1}$	2,87	2,83	2,79	2,75	2,71	2,67	2,61
	β	0,55	0,59	0,62	0,64	0,65	0,66	0,66
	ΔH_E^\ddagger ккал/моль		8,4		5,5		3,5	
	ΔS_E^\ddagger э.е.		13		4,3		1,1	
	ΔH_L^\ddagger ккал/моль		8,5		7,4		5,0	
ПЭГ - 400	$\tau_0 \cdot 10^{11}$ сек	40	14	6,9	3,8	2,5	1,7	1,1
	$\epsilon_{\infty 1}$	2,81	2,77	2,73	2,69	2,65	2,61	2,56
	β	0,55	0,56	0,61	0,63	0,64	0,66	0,68
	ΔH_E^\ddagger ккал/моль		8,4		5,5		3,5	
	ΔS_E^\ddagger э.е.		13		4,3		-0,9	
	ΔH_L^\ddagger ккал/моль		8,3		6,4		5,2	
ПЭГ - 600	$\tau_0 \cdot 10^{11}$ сек	37	14	7,0	3,8	2,5	1,7	1,2
	$\epsilon_{\infty 1}$	2,78	2,74	2,70	2,66	2,62	2,59	2,53
	β	0,55	0,59	0,60	0,61	0,63	0,64	0,64
	ΔH_E^\ddagger ккал/моль		7,7		5,4		3,3	
	ΔS_E^\ddagger э.е.		10,9		4,1		-1,4	
	ΔH_L^\ddagger ккал/моль		7,6		6,5		5,2	

Найдено, что времена релаксации электрической поляризации для полиэтиленгликолей практически не зависят от их молекулярного веса и по абсолютному значению велики, — они более чем на порядок превышают аналогичные величины для неассоциированных жидкостей с подобными молекулярными весами.

Времена релаксации этиленгликоля, диэтиленгликоля и полиэтиленгликолей в зависимости от температуры хорошо описываются уравнением $\tau_0 = A e^{B/T-T_\infty}$, где A , B и T_∞ — некоторые константы. В этом же интервале температур для полиэтиленгликолей имеет место и аналогичная зависимость вязкости от температуры. Можно полагать, что элементарные молекулярные взаимодействия, лежащие в основе процессов диэлектрической релаксации и вязкого течения имеют много общего.

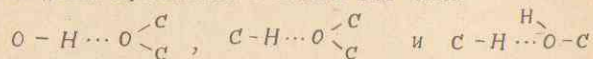
В диссертации показано, что эти особенности в поведении релаксационных характеристик мало зависят от способа описания функции $\epsilon' = f(\epsilon'')$. Они сохраняются даже в том случае, если пользоваться данными об ϵ' и ϵ'' , соответствующими низкочастотной части функции /6/, приближенно принять, что ϵ' и ϵ'' следует уравнению Дебая.

Энтальпия ΔH_E^\ddagger и энтропия ΔS_E^\ddagger активации электрической поляризации, рассчитанные с помощью известных соотношений теории абсолютных скоростей реакций, существенно зависят от температуры и величины ΔH_E^\ddagger близки к энтальпии активации вязкого течения /см. табл. 2/. ΔH_E^\ddagger при низких температурах превышает 6 ккал/моль. ΔS_E^\ddagger положительна. Высокие значения ΔH_E^\ddagger дают основание считать, что релаксация поляризации обусловлена процессами перераспределения водородных связей.

При низких температурах значения $\Delta H_{\epsilon}^{\ddagger}$ несколько превышают энергию водородной связи $O-H \dots O$. С повышением температуры число водородных связей уменьшается, появляются ассоциаты, включающие лишь небольшое число молекул. Кроме того, возрастает число молекул, имеющих только одну водородную связь, и потому способных сравнительно свободно вращаться. Энтальпия активации для этих кинетических единиц будет сравнительно низкой, а энтропия активации отрицательной. В результате мы наблюдаем некий суммарный процесс, включающий как перераспределение водородных связей, так и броуновские вращения комплексов и концевых молекул. $\Delta H_{\epsilon}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\epsilon}^{\ddagger}$ представляют собой некоторые усредненные характеристики. Поэтому величины $\Delta H_{\epsilon}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\epsilon}^{\ddagger}$ при повышении температуры постепенно уменьшаются.

Для диэтиленгликоля и его гомологов картина несколько усложняется, благодаря эфирному кислороду, также способному участвовать в образовании водородной связи. Чем выше молекулярный вес полиэтиленгликолей, тем вероятнее образование водородных связей типа $O-H \dots O \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown C \end{smallmatrix}$ и $C-H \dots O \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown C \end{smallmatrix}$ и тем меньше наблюдаемые значения энтальпии активации электрической поляризации.

Но существу, в полиэтиленгликолях с высокими молекулярным весом должны образовываться в основном лишь связи



Если бы $\Delta H_{\epsilon}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\epsilon}^{\ddagger}$ определялись только процессами разрыва водородных связей, мы нашли бы, что с ростом молекулярного веса $\Delta H_{\epsilon}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\epsilon}^{\ddagger}$ должны были бы асимптотически стремиться к $\Delta H_{\epsilon}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\epsilon}^{\ddagger}$ разрыва водородных связей вида $O-H \dots O \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown C \end{smallmatrix}$

и $C-H \dots O \begin{smallmatrix} \diagup C \\ \diagdown C \end{smallmatrix}$ сверху.

Однако, надо иметь в виду, что $\Delta H_{\epsilon}^{\ddagger}$ и $\Delta S_{\epsilon}^{\ddagger}$ в действительности должны состоять из двух частей - одна из них обусловлена процессами разрыва водородной связи, другая - локальными изменениями состояния жидкости, необходимыми для переориентации молекул или их частей. В случае жестких молекул вторая составляющая должна возрастать пропорционально увеличению молекулярного веса. Но если звенья молекулы имеют возможность вращаться, то, как показано Фрелихом, эта составляющая энтальпии активации должна увеличиваться с ростом n , приближаясь к некоторому предельному значению снизу. Наши данные о равновесной диэлектрической проницаемости полиэтиленгликолей и данные об ИК спектрах указывают на относительно свободное вращение групп $(-CH_2-CH_2-O-)$ вокруг эфирной связи. Поэтому механизм, предложенный Фрелихом, представляется нам в принципе возможным и в случае полиэтиленгликолей.

В результате влияния двух указанных выше противоположно действующих факторов суммарные изменения $\Delta H_{\epsilon}^{\ddagger}$, $\Delta S_{\epsilon}^{\ddagger}$ и τ_{ϵ} с ростом n в гомологическом ряду ПЭГ должны быть невелики. Именно это мы и наблюдаем.

Если о механизме основной области дисперсии диэлектрической проницаемости этиленгликоля и полиэтиленгликолей в литературе ранее уже высказывались некоторые предположения, то вопрос о природе высокочастотной дисперсии, насколько нам известно, не рассматривался. Используя данные Коидзуми о зависимости статической диэлектрической проницаемости этиленгликоля от температуры в твердом состоянии при очень низких температурах, мы рассмотрели вопрос о высокочастотных механизмах дисперсии диэлектрической проницаемости. Показано, что высокочастотная

область дисперсии диэлектрической проницаемости в этиленгликоле по всей вероятности определяется вращением свободных гидроксильных групп посредством перехода через потенциальные барьеры между тремя положениями равновесия.

Краткие выводы

1. Измерены статические диэлектрические проницаемости этиленгликоля, диэтиленгликоля и полиэтиленгликолей со средними молекулярными весами 200, 300, 400, 600, 1000 и 1500 в интервале температур от 20 до 150°C.

2. В том же интервале температур балансным методом и методом цилиндрического стерженька определены диэлектрические проницаемости ϵ' и диэлектрические потери ϵ'' изученных соединений в области СВЧ на длинах волн от 4 до 100 мм.

3. Показано, что структура полиэтиленгликолей обусловлена несколькими типами межмолекулярных водородных связей. Среднестатистическое распределение взаимных ориентаций оксигиленовых групп^в полиэтиленгликолях со средним молекулярным весом больше 600 является хаотическим.

4. Установлено, что кривые $\epsilon' = f(\epsilon'')$ в изученном нами интервале частот и температур в пределах ошибок опыта описываются уравнением Дэвидсона - Коула. Времена релаксации для полиэтиленгликолей практически не зависят от их молекулярного веса. Значения энергии активации электрической поляризации близки к энергии разрыва молекулярных водородных связей, энергия активации электрической поляризации положительна.

5. Установлено, что в интервале температур от 20 до 150°C для полиэтиленгликолей имеет место нелинейная зависимость логарифма времени релаксации от обратного значения абсолютной

температуры.

6. Показано, что процессы релаксации электрической поляризации в основном обусловлены перераспределением межмолекулярных водородных связей между комплексами молекул. Наблюдаемые закономерности в поведении релаксационных характеристик в полиэтиленгликолях можно объяснить, исходя из предположения о наличии разных типов водородных связей в полиэтиленгликолях и допущения об относительно свободном вращении оксигиленовых групп вокруг эфирной связи.

7. Показано, что высокочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости обусловлена вращением свободных гидроксильных групп посредством перехода через потенциальные барьеры между тремя положениями равновесия и вращательными колебаниями полярных групп в ассоциатах.

Работа выполнена в лаборатории растворов Химического факультета МГУ.

Результаты работы докладывались на Второй Всесоюзной конференции по теории растворов /Алма-Ата, ноябрь, 1968г./, на конференции по акустическим свойствам жидкостей /Москва, февраль, 1969 г./, на 3-ем симпозиуме по физико-химическому анализу жидких систем /Рига, апрель, 1969 г./, на общезаочном семинаре по физике и физической химии жидкого состояния вещества /МГУ, апрель, 1970 /.

Основные результаты изложены в следующих работах:

1. Т.Л.Подловченко, В.В.Левин, Л.В.Каменев, Тезисы докладов на Второй Всесоюзной конференции по теории растворов, Алма-Ата, 1968 .
2. В.В.Левин и Т.Л.Подловченко, Журн.струк.химии, 10,4,749,1969.

3. Т.Л.Подловченко, В.В.Левин, Тезисы докладов на 3-ем симпозиуме по физико-химическому анализу жидких систем, Рига, 1969.
4. В.В.Левин и Т.Л.Подловченко, Журн.Струк.химии, II, 4, 766, 1970 .

ПОДП. К ПЕЧАТИ 3/Ш-71 Г. Л-81851. Ф. 60x90/16
ФИЗ.П.Л. 1,25. УЧ.-ИЗД.Л. 1,0. ЗАК. 2186. ТИР. 300

ОТВЕЧАНО НА РОТАПРИНТАХ В ТИП. ИЗД. МГУ
МОСКВА, ЛЕНГОРЫ.