

УДК 539.1:678.01

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ — ТВЕРДОЕ ТЕЛО

© А. Н. Алексеев¹, М. М. Лазаренко¹, М. В. Лазаренко²,
К. Н. Ковалев¹, С. Ю. Ткачев¹

Статья поступила 3 июля 2015 г.

Предложен метод определения комплексной диэлектрической проницаемости жидких систем, учитывающий изменение геометрических параметров (толщины) образца в зависимости от температуры и прохождения области фазового перехода. Разработанную методику, позволяющую проводить измерения в широком диапазоне температур (–190 ... 60 °С) при различных частотах (0,1 – 100 кГц), использовали при расчете температурных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости этилового спирта. Точность совпадения полученных значений с литературными данными составила 3 %.

Ключевые слова: комплексная диэлектрическая проницаемость; жидкие системы; фазовые превращения.

При исследовании комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ жидкостей на частотах $f \leq 1000$ кГц используют измерительные конденсаторные ячейки с плоскопараллельными или коаксиальными цилиндрическими электродами, которые непосредственно контактируют с образцом [1]. В ходе эксперимента измеряют параметры ячейки (комплексные сопротивление Z^* или проводимость G^*) в зависимости от температуры T и частоты f с помощью мостов переменного тока, RLC - и Q -метров или методов «временной спектроскопии» (time-domain methods), применяя Фурье-преобразования временных зависимостей токов заряда и разряда $i(t)$ измерительной ячейки с образцом [2].

Для расчета ε' и ε'' по полученным значениям Z^* или G^* необходимо знать геометрические параметры образцов и электродов ячейки, которые можно определить или прямыми измерениями, или в процессе калибровки ячейки с использованием эталонных образцов жидкостей, диэлектрические свойства которых известны. Такое определение при комнатных температурах — достаточно простая процедура, но при изучении $\varepsilon^*(T)$ необходимо учитывать термическое расширение образцов, ячейки и другие факторы. При исследованиях в широком интервале температур, включающем область фазовых переходов жидкость — твердое тело, которые сопровождаются изменениями размеров образцов, возникают деформации ячейки, иногда ведущие даже к ее разрушению. Поэтому желательна герметизация образцов непосредственно после

подготовки их к измерениям, так как химический состав вследствие испарения растворителя, окисления и загрязнения при контакте с материалом измерительной ячейки может меняться.

Цель работы — разработка метода исследования диэлектрических свойств жидких систем в температурном интервале, включающем область фазовых переходов, и его апробация при изучении поведения комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(T, f)$ этилового спирта.

Образец жидкости герметизировали при комнатной температуре в эластичной полимерной капсуле (ПК) правильной геометрической формы из тонкой пленки. ПК размещали в измерительной системе с четырьмя электродами [3], которая позволяла контролировать толщину образца в процессе измерения (рис. 1).

Параметры системы — емкости C_{12}^*, C_{14}^* (измеряли на контактах 1 и 2, 1 и 4 соответственно, см. рис. 1), тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta_{12}^*$ — определяли с помощью установки на базе автоматического моста переменного тока Р5083, сопряженного с компьютером.

В эксперименте использовали две измерительные ячейки, состоящие из двух одинаковых четырехэлектродных систем (см. рис. 1), размещенных в воздушном термостате. Это позволяло исследовать $\varepsilon^*(T, f)$ в интервале температур $T = -190 \dots 60$ °С и диапазоне частот $f = 0,1 - 100$ кГц. Температуру электродов и образца определяли с помощью дифференциальных термпар (медь-константан) с фиксированной температурой ($T = 0$ °С) внешнего спая.

Для нахождения ε'_L и ε''_L жидкого образца необходимо учитывать температурные зависимости толщин плен-

¹ Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев, Украина; e-mail: kovalovkostya@univ.kiev.ua, maxs@univ.kiev.ua, tkachevserg@ukr.net

² Национальный университет пищевых технологий, г. Киев, Украина.

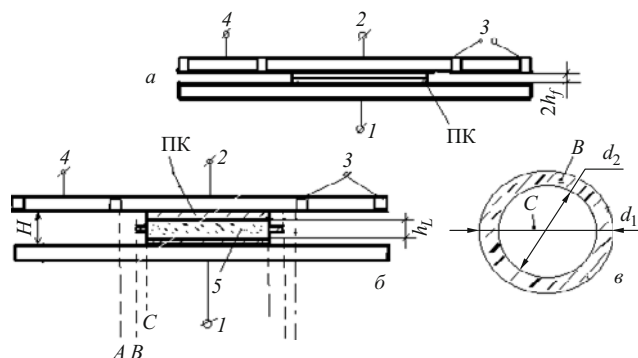


Рис. 1. Схема измерительной системы: а и б — ПК без образца и с образцом; в — ПК (1 — 4 — электроды; 5 — жидкий образец; А, В, С — области конденсатора с воздухом, с полимером и воздухом и с образцом и полимером соответственно)

ки h_f и образца h_L . Погрешность непосредственных измерений h_f микрометром при комнатной температуре составляет $\Delta h_f/h_f \approx 10\%$ (и это без учета деформации пленки), поэтому целесообразна двойная калибровка измерительной ячейки.

При калибровке пустой ячейки между электродами 1 и 3 (см. рис. 1) помещали диэлектрические столбики толщиной h (погрешность измерения $\Delta h = 10^{-5}$ м) и получали зависимости $C_{14}^*(h^{-1})$ и $C_{12}^*(h^{-1})$, которые в пределах погрешности измерения емкости мостом Р5083 имеют вид

$$C_{12}^* = \frac{A_{12}}{h} + C'_{12}, \quad (1)$$

$$C_{14}^* = \frac{A_{14}}{h} + C'_{14}, \quad (2)$$

где A_{12} и A_{14} — коэффициенты, C'_{12} и C'_{14} — монтажные емкости и емкости соединительных проводников. Оказалось, что A_{12} , A_{14} , C'_{12} , C'_{14} постоянны (погрешность порядка 1 %) во всем исследуемом диапазоне частот и температур (при условии $h \leq 2,5$ мм).

ПК изготавливали из двойной тонкой ($2h_f = 0,14$ мм) полимерной пленки (полиэтилен), сваренной по кругу ($d_1 = 35$ мм, $d_2 = 30$ мм, см. рис. 1) с помощью нагретого пуансона. В капсуле оставляли полость и канал, через который с помощью шприца ее заполняли образцом. После этого, удалив остатки воздуха и заварив канал, ПК помещали в электродную систему ячейки и измеряли C_{12}^* , C_{14}^* и $\text{tg } \delta_{12}^*$ (сначала для пустой ПК, затем для ПК с жидкостью). Воздушный термостат с электродной системой в сосуде Дьюара охлаждали жидким азотом и выдерживали некоторое время.

Последовательное измерение емкости C^* и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta^*$ обеих систем электродов осуществляют или в режиме термостабилизации, или при монотонном нагреве со скоростью примерно $1^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Емкость C_{12}^* и $\text{tg } \delta_{12}^*$ конденсатора, содержащего ПК и емкость воздушного конденсатора C_{14}^* , определяли с помощью автоматического моста переменного тока Р5083, сопряженного с компьютером через контроллер СЕТУ-10 ($\Delta C/C = 0,1\%$; $\Delta C = 10^{-3}$ пФ; $\Delta \text{tg } \delta = 10^{-5}$). ТермоЭДС термопары измеряли компаратором напряжений Р3003 и регистрировали контроллером ($\Delta T = 0,5^\circ\text{C}$). Полученные данные использовали для расчета зависимостей $\epsilon_L^*(T, f)$ и $h_L(T)$.

Если электродная система содержит пустую ПК общей толщиной $2h_f$, то измеряемые емкости $C_{12}^*(h_f)$ и $C_{14}^*(h_f)$ можно представить в виде

$$C_{12}^*(h_f) = C_{12}^0(h_f) + C_f(h_f) - C_f^0(h_f) + C'_{12}, \quad (3)$$

$$C_{14}^*(h_f) = \frac{A_{14}}{2h_f} + C'_{14}, \quad (4)$$

где $C_{12}^0(h_f) = \frac{A_{12}}{A_{14}} (C_{14}^*(h_f) - C'_{14})$, $C_f^0(h_f) = \frac{\epsilon_0 S_1}{2h_f}$,

$C_f(h_f) = \epsilon_f C_f^0(h_f)$ — емкости конденсатора C_{12} с воздушным диэлектриком толщиной $2h_f$, конденсатора с воздушным диэлектриком той же геометрии, что и ПК, и конденсатора с ПК соответственно ($\epsilon_0 = 8,85$ пФ/м — диэлектрическая проницаемость вакуума).

Тогда

$$C_f(h_f) = C_{12}(h_f) + \frac{\epsilon_0 S_1 - A_{12}}{A_{14}} C_{14}(h_f), \quad (5)$$

$$2h_f = \frac{A_{14}}{C_{14}(h_f)}, \quad (6)$$

где $C_{12}(h_f) = C_{12}^*(h_f) - C'_{12}$; $C_{14}(h_f) = C_{14}^*(h_f) - C'_{14}$; $S_1 = \pi d_1^2/4$ — общая площадь ПК.

Если поместить в четырехэлектродную систему ПК с жидкостью общей толщиной $H = h_L + 2h_f$ то

$$C_{12}^*(H) = C_{12}^0(H) + C_{\text{ж}}(H) - C_{\text{ж}}^0(H) + C'_{12}, \quad (7)$$

$$C_{14}^*(H) = \frac{A_{14}}{H} + C'_{14}, \quad (8)$$

где $C_{\text{ж}}(H)$ — емкость области между электродами, в которой находится ПК (см. рис. 1, б);

$$C_{12}^0(H) = \frac{A_{12}}{A_{14}} C_{14}(H); \quad C_{\text{ж}}^0(H) = \frac{\epsilon_0 S_1}{H} = \epsilon_0 S_1 \frac{C_{14}(H)}{A_{14}}.$$

Для расчета $C_{\text{ж}}(H)$ использовали электрическую эквивалентную схему положения образца в ячейке (рис. 2).

Тогда

$$\frac{1}{C_{\text{Л}}(H)} = \frac{1}{C_f(h_f)} + \frac{1}{C_L(h_L) + C_E(h_L)}, \quad (9)$$

где $h_L = H - 2h_f$; $C_L(h_L) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_L S_2}{H - 2h_f}$, $S_2 = \pi d_2^2 / 4$ — площадь образца;

$$C_E(h_L) = \frac{\varepsilon_0 (S_1 - S_2)}{H - 2h_f}. \quad (10)$$

Величину $C_{\text{Л}}^{-1}(H)$ можно определить также по результатам измерений $C_{12}(H)$ и $C_{14}(H)$ аналогично (3) – (6):

$$\frac{1}{C_{\text{Л}}(H)} = \left[C_{12}(H) + \frac{\varepsilon_0 S_1 - A_{12}}{A_{14}} C_{14}(H) \right]^{-1}. \quad (11)$$

Используя формулы (9) – (10), получим

$$C_L(h_L) + C_E(h_L) = \frac{\varepsilon_0}{h_L} [S_2(\varepsilon_L - 1) + S_1]. \quad (12)$$

В то же время из (9) следует

$$\frac{1}{C_L(h_L) + C_E(h_L)} = \frac{1}{C_{\text{Л}}(H)} - \frac{1}{C_f(h_f)} \equiv \frac{1}{\Delta C(H, h_f)}. \quad (13)$$

Объединив (12) и (13), после преобразований получим формулы для расчета диэлектрической проницаемости ε_L и толщины слоя h_L :

$$\varepsilon'_L = 1 - \frac{S_1}{S_2} + \frac{\Delta C}{C_{L0}}, \quad (14)$$

$$h_L = H - 2h_f = A_{14} \left[\frac{1}{C_{14}(H)} - \frac{1}{C_{14}(h_f)} \right], \quad (15)$$

где $C_{L0} = \varepsilon_0 S_2 / h_L$.

Формулы (14) и (15) содержат величины, определяемые экспериментально при измерениях емкости системы электродов с ПК с образцом $[C_{12}(H), C_{14}(H)]$ и без $[C_{12}(h_f), C_{14}(h_f)]$, а также площадей ПК (общей S_1 и образца S_2) ($\Delta S/S = 0,5\%$).

Для нахождения тангенса угла диэлектрических потерь жидкости $\text{tg } \delta_L$ использовали формулы для результирующих C^* и $\text{tg } \delta^*$ при последовательном (—) и параллельном (||) соединении конденсаторов с параметрами $C_1, \text{tg } \delta_1$ и $C_2, \text{tg } \delta_2$ (при условии $\text{tg}^2 \delta \ll 1$):

а) последовательное соединение —

$$\frac{1}{C_{--}^*} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}, \quad (16)$$

$$(C_1 + C_2) \text{tg } \delta_{--}^* = C_2 \text{tg } \delta_1 + C_1 \text{tg } \delta_2, \quad (17)$$

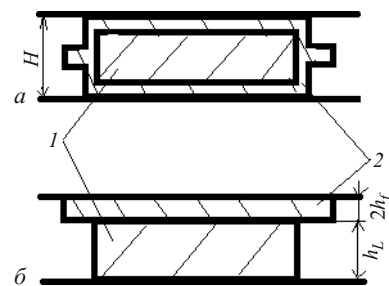


Рис. 2. Положение образца в измерительной ячейке (а), электрическая эквивалентная схема для расчетов (б): 1 — образец; 2 — ПК

б) параллельное соединение —

$$C_{||}^* = C_1 + C_2, \quad (18)$$

$$C_{||}^* \text{tg } \delta_{||}^* = C_1 \text{tg } \delta_1 + C_2 \text{tg } \delta_2. \quad (19)$$

Для полиэтилена (материал ПК в нашем случае) и воздуха $\text{tg } \delta_f \approx 10^{-4} \approx 0$. Из формул (16) – (19) с учетом этого условия получим выражения для $\text{tg } \delta_L$ и мнимой компоненты диэлектрической проницаемости жидкости ε_L'' :

$$\text{tg } \delta_L = \text{tg } \delta_{12}^* \frac{C_{12}^*(H)}{C_f(h_f)} \left[1 + \frac{1}{\varepsilon_L} \frac{\Delta S}{S_2} \right], \quad (20)$$

$$\varepsilon_L'' = \text{tg } \delta_{12}^* \frac{C_{12}^*(H)}{C_f(h_f)} \left[\varepsilon_L + \frac{\Delta S}{S_2} \right], \quad (21)$$

где $\Delta S = S_1 - S_2$.

Результаты прямого измерения микрометром толщины пустой ПК и ПК с жидкостью при расчете не учитывали из-за большой погрешности даже при комнатной температуре. Вместо этого для определения h_L использовали данные по емкости C_{14} воздушного конденсатора ($\Delta C/C = 0,1\%$), что дало возможность получить зависимость $h_L(T)$ непосредственно в ходе эксперимента и корректно учесть ее при расчете ε'_L и ε_L'' . Это особенно важно при исследованиях в окрестности фазовых переходов и стеклования жидких систем, где h_L может сильно меняться.

Предложенную методику апробировали при исследовании комплексной диэлектрической проницаемости этилового спирта (фирма-производитель CHIMIE-PLUS Laboratoires), характеризующегося наличием фазовых переходов в исследуемом диапазоне температур. Результаты приведены на рис. 3.

Для определения природы физических процессов, протекающих в образце при нагревании, анализировали полученные зависимости (см. рис. 3) с помощью методики, описанной в работе [8].

В окрестности -140°C сдвиг перегиба $\varepsilon'(T)$ и максимума $\varepsilon''(T)$ в область более высоких температур при росте частоты связан с процессом диэлектрической релаксации [4], который также проявляется в виде перегиба на кривых температурной зависимости удельной теплоемкости $C_p(T)$ и относительной толщины $\Delta h/h_0(T)$.

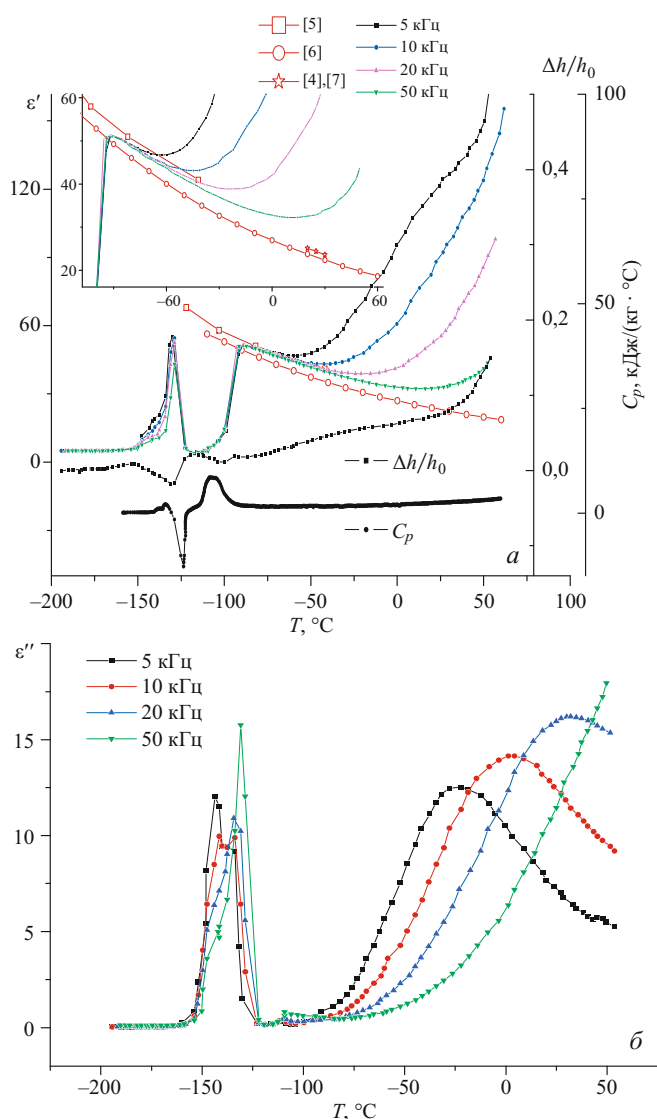


Рис. 3. Температурные зависимости действительной ϵ' (а) и мнимой ϵ'' (б) частей диэлектрической проницаемости

Наблюдаемые в области -130°C максимумы на кривых $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$, а также эндотермический пик на $C_p(T)$, возможно, обусловлены фазовым переходом первого рода.

При дальнейшем возрастании температуры экзотермический пик на $C_p(T)$ в области -122°C сопровождается падением $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ и возрастанием относительной толщины $\Delta h/h_0(T)$, что, вероятно, вызвано процессом перекристаллизации в образце.

Одновременно с эндотермическим пиком на $C_p(T)$ около -114°C наблюдается возрастание $\epsilon'(T)$, что можно объяснить фазовым переходом твердое тело — жидкость.

При более высоких температурах релаксационный процесс характеризуется уменьшением ϵ' с ростом частоты. При этом максимум на кривой $\epsilon''(T)$ смещается в сторону повышенных температур.

Полученные результаты сравнивали с литературными данными в интервале $-90 \dots -70^\circ\text{C}$, где

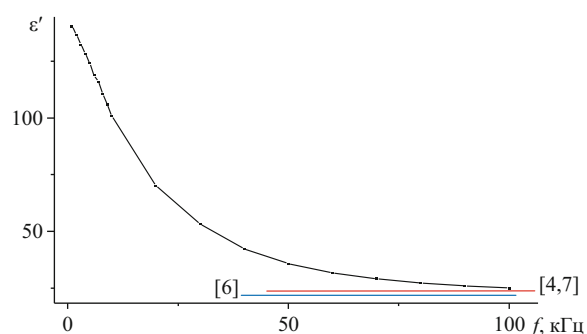


Рис. 4. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости этилового спирта ($T = 30^\circ\text{C}$)

диэлектрическая проницаемость не зависит от частоты (см. рис. 3). Совпадение составило 5 (работа [6]) и 3 % (работа [5]). В свою очередь, результаты работ [5, 6] отличаются между собой на 8 %.

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости этилового спирта при 30°C представлена на рис. 4. Видно, что ϵ' уменьшается с ростом частоты и приближается к значениям статической диэлектрической проницаемости, полученным в работах [4, 6, 7]. При 100 кГц погрешность составляет 4 [4, 7] и 10 % [6]. Литературные данные [4, 6, 7] расходятся между собой на 10 %.

Таким образом, предложенная методика позволяет определять характеристики пищевых продуктов, которые могут использоваться в производственных технологических процессах [9, 10]. Полученные результаты подтверждают необходимость контроля толщины образца и несут дополнительную информацию о фазовых и релаксационных процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усиков С. В. Электрометрия жидкостей. — Л.: Химия, 1974. — 144 с.
2. Гусев Ю. А. Основы диэлектрической спектроскопии. — Казань: КГУ, 2008. — 112 с.
3. Голик А. З., Алексеев А. Н., Забашта Ю. Ф. Низкотемпературная релаксация диэлектрических свойств полиоксиметиленов I. Постановка вопроса и методика исследования / УФЖ. 1977. Т. 22. № 6. С. 944 – 949.
4. Gregory A. P., Clarke R. N. Traceable measurements of the static permittivity of dielectric reference liquids over the temperature range $5 - 50^\circ\text{C}$ / Meas. Sci. Technol. 2005. Vol. 16. P. 1506 – 1516.
5. Brand R., Lunkenheimer P., Schneider U., Loidl A. The excess wing in the dielectric loss of glass-forming ethanol: A relaxation process / Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 8878.
6. Диэлектрические свойства чистых жидкостей / Под ред. Н. Еськовой. — М.: Химия, 1972. — 412 с.
7. Mohsen-Nia M., Amiri H., Jazi B. Dielectric Constants of Water, Methanol, Ethanol, Butanol and Acetone: Measurement and Computational Study / J. Solution Chem. 2010. Vol. 39. P. 701 – 708.
8. Alekseev O. M., Lazarenko M. M., Puchkovs'ka G. O., Bezrodnaya T. V., Sendzyuk A. A. Peculiarities of the thermal motion in crystals formed by cetyltrimethylammonium bromide molecules / Ukr. J. Physics. 2010. Vol. 55. N 9. P. 973 – 979.
9. Поп Г. С., Рациборська А. А., Біленька В. І., Бодачівська Л. Ю., Алексеев О. М., Лазаренко М. М. Особливості теплового молекулярного руху аміноамідів кислот ріпакової олії / Вопросы химии и химической технологии. 2012. Т. 3. С. 64 – 69.
10. Лазаренко М. М., Лазаренко М. В., Баглюк С. В., Копильцев Д. В., Плешакова О. В. Вплив молекулярної рухливості у сис-

темі триацилгліцеринів на їх діелектричні та теплофізичні властивості / Наукові праці Національного університету харчових технологій. 2013. № 50. С. 119 – 123.

REFERENCES

1. **Usikov S. V.** Élektrometriya zhidkosti [Electrometry of liquids]. — Leningrad: Khimiya, 1974. — 144 p. [in Russian].
2. **Gusev Yu. A.** Osnovy diélektricheskoi spektroskopii [Fundamentals of dielectric spectroscopy]. — Kazan: Izd. KGU, 2008. — 112 p. [in Russian].
3. **Golik A. Z., Alekseev A. N., Zabashta Yu. F.** Nizkotemperaturnaya relaksatsiya diélektricheskikh svoistv polioksimetilenov I. Postanovka voprosa i metodika issledovaniya [Low-temperature relaxation of dielectric properties of polyoxymethylene I. Formulation of the problem and methodology of experiment] / Ukr. Fiz. Zh.. 1977. Vol. 22. N 6. P. 944 – 949 [in Russian].
4. **Gregory A. P., Clarke R. N.** Traceable measurements of the static permittivity of dielectric reference liquids over the temperature range 5 – 50 °C / Meas. Sci. Technol. 2005. Vol. 16. P. 1506 – 1516.
5. **Brand R., Lunkenheimer P., Schneider U., Loidl A.** The excess wing in the dielectric loss of glass-forming ethanol: A relaxation process / Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. P. 8878.
6. **Es'kova N.** (ed.), Diélektricheskie svoistva chistyykh zhidkosti [The dielectric properties of pure liquids]. — Moscow: Khimiya, 1972. — 412 p. [in Russian].
7. **Mohsen-Nia M., Amiri H., Jazi B.** Dielectric Constants of Water, Methanol, Ethanol, Butanol and Acetone: Measurement and Computational Study / J. Solution Chem. 2010. Vol. 39. P. 701 – 708.
8. **Alekseev O. M., Lazarenko M. M., Puchkovs'ka G. O., Bezrodnaya T. V., Sendzyuk A. A.** Peculiarities of the thermal motion in crystals formed by cetyltrimethylammonium bromide molecules / Ukr. J. Physics. 2010. Vol. 55. N 9. P. 973 – 979.
9. **Pop G. S., Ratsibors'ka A. A., Bilen'ka V. I., Bodachivs'ka L. Yu., Alekseev O. M., Lazarenko M. M.** Osoblivosti teplovogo molekulyarnogo rukhu aminoamidiv kislot ripakovoï oliï [Features of thermal molecular motion amineamides of rapeseed oil acids] / Vopr. Khimii Khim. Tekhnol. 2012. Vol. 3. P. 64 – 69 [in Ukrainian].
10. **Lazarenko M. M., Lazarenko M. V., Baglyuk S. V., Kopil'tsev D. V., Pleshakova O. V.** Vîliv molekulyarnoï rukhlivosti u sistemi triatsilgli-tseriniv na îkh dielektrichni ta teplofizichni vlastivosti [Effect of molecular mobility in the system of triacylglycerols on their dielectric and thermal prooerties] / Nauk. Pratsi Nats. Univ. Kharch. Tekhnol. 2013. N 50. P. 119 – 123 [in Ukrainian].