

УДК 662.34:537.529

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ТРИНИТРАТА ГЛИЦЕРИНА

Д. Н. Садовничий, Ю. М. Милёхин, С. А. Малинин, И. Д. Воропаев

Федеральный центр двойных технологий «Союз», 140090 Дзержинский, fcddt@monnet.ru

Представлены экспериментальные результаты по исследованию диэлектрической релаксации тринитрата глицерина в температурной области существования фазового перехода жидкость — твердое тело. Измерения выполнены в частотном диапазоне электрического поля $1 \div 1264$ МГц. Показано, что диэлектрическая релаксация тринитрата глицерина включает в себя по крайней мере два релаксационных процесса. Обсуждаются возможные факторы, определяющие температурную и частотную зависимость комплексной диэлектрической проницаемости тринитрата глицерина.

Ключевые слова: тринитрат глицерина, диэлектрическая релаксация, комплексная диэлектрическая проницаемость.

DOI 10.15372/FGV20170108

ВВЕДЕНИЕ

Изучение диэлектрических свойств взрывчатых веществ необходимо для выяснения особенностей их электризации при внешних воздействиях и исследования механизма последующего инициирования процессов воспламенения или взрыва в результате действия электрической искры. Тринитрат глицерина (NG) является взрывчатым веществом и широко применяется в технике [1]. Тем не менее сведения о диэлектрической проницаемости NG весьма ограничены. В справочнике [2] указано значение действительной части относительной диэлектрической проницаемости NG только при комнатной температуре. В [3] показано, что статическая относительная диэлектрическая проницаемость NG снижается с увеличением давления в ударной волне, но затем в диапазоне $4.8 \div 12.2$ ГПа не меняется. Диэлектрическая спектроскопия широко применяется для экспериментального изучения структурных и релаксационных процессов в различных диэлектриках [4–6]. Известно, что NG склонен к переохлаждению и в зависимости от условий проведения опыта может затвердевать в двух формах — лабильной и стабильной, которые отличаются температурой замерзания [7, 8]: в стабильной форме — 286.35 К, в лабильной — 275.35 К. Наличие двух твердых фаз при замерзании NG связывают с различием их конфор-

мационных составов [7]. Таким образом, изучение частотной зависимости диэлектрической проницаемости NG необходимо для более глубокого понимания эффектов электризации как самого NG, так и энергетических систем, его содержащих [9, 10]. Цель работы заключалась в изучении влияния температуры на комплексную диэлектрическую проницаемость тринитрата глицерина.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовали образцы свежеприготовленного, химически чистого NG с небольшой добавкой дифениламина (<1 % (масс.)). После синтеза образцы массой 2 г термостатировали при температуре $T = 275 \div 276$ К в течение 20 ч, а непосредственно перед измерениями выдерживали при комнатной температуре в течение 2 ч. Специальных мер по дегазации жидкого NG не предпринимали.

Комплексную диэлектрическую проницаемость определяли с использованием диэлектрического спектрометра Novocontrol BDS-70 в радиочастотной ячейке BDS2200. Измерительные электроды BDS2214 (диаметром 10 мм) с помощью кремниевой вставки фиксировали на толщине слоя NG $h = 100$ мкм. При заданной температуре на образец подавали синусоидальную волну с амплитудой 0.5 В и частотой $f = 1 \div 1264$ МГц. Анализ напряжения в отраженной и падающей волнах позволяет определить

емкость (C) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$). Измерения выполняли не менее чем при 80 значениях частоты электрического поля f с почти равномерным логарифмическим шагом в рассматриваемом интервале. Рассчитывали действительную $\varepsilon' = 4Ch/(\varepsilon_0 \pi d^2)$ и мнимую $\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta$ части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* \varepsilon_0 = \varepsilon' \varepsilon_0 - i \varepsilon'' \varepsilon_0$ (ε_0 — электрическая постоянная).

Измерительную ячейку термостатировали в криотермостате FT-311-80 со спиртовым хладагентом. Контроль температуры вели непосредственно внутри измерительной ячейки с использованием нихром-никелевой термопары измерителя Testo 925. Скорость охлаждения 0.1 К/мин. При температуре измерения образец выдерживали в течение 10 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

На рис. 1 представлены зависимости действительной (ε') и мнимой (ε'') частей комплексной диэлектрической проницаемости NG от частоты электрического поля в диапазоне температур, охватывающем область фазового перехода. При повышении частоты поля f наблюдается частотная дисперсия диэлектрической проницаемости, при которой значения ε'' проходят через максимум, а значения ε' снижаются.

Повышение температуры вызывает смещение максимума ε'' в область более высоких

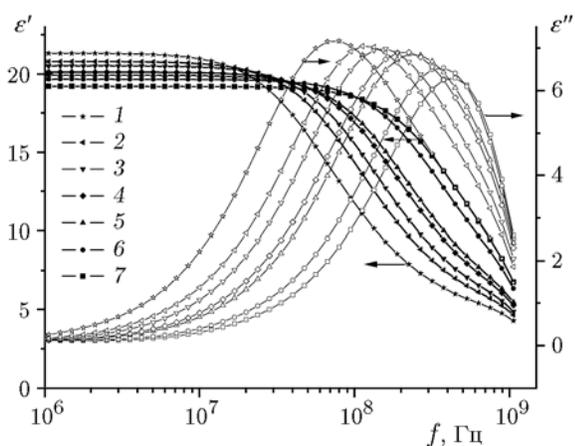


Рис. 1. Действительная (темные значки) и мнимая (светлые значки) части комплексной диэлектрической проницаемости тринитрата глицерина при температурах 303.15 (1), 297.75 (2), 288.15 (3), 285.95 (4), 281.65 (5), 277.65 (6), 271.45 К (7)

частот, что характерно для релаксационных процессов. Это связано с тем, что при повышении температуры уменьшается время релаксации диполей и за период приложенного напряжения поляризация успевает развиться в большей степени. Однако дальнейшее повышение температуры мешает ориентации диполей.

Важно отметить следующее: из рис. 1 видно, что при $T < 288$ К в высокочастотной области за максимумом ε'' на зависимости $\varepsilon'(f)$ отчетливо проявляется формирование плато со значением $\varepsilon' \rightarrow 4.5$.

Для получения сведений о спектре диэлектрической релаксации NG результаты экспериментов представлены в виде диаграммы Коула — Коула (рис. 2, а). При $f < 10$ МГц достигается практически статическое значение относительной диэлектрической проницаемости, которое при $T = 297.65$ К составляет $\varepsilon'_0 = 19.6$ и хорошо совпадает с результатами ранних работ [2, 3]. Аппроксимация экспериментальных кривых на ось ε' в область высоких частот позволяет определить диэлектрическую проницаемость в момент завершения основного процесса диэлектрической релаксации: $\varepsilon'_\infty \lesssim 3.1$. Как известно, показатель преломления NG при $T = 293$ К составляет $n \approx 1.473$ [7], поэтому после прохождения релаксационного процесса следовало ожидать реализации оптического предела диэлектрической проницаемости $\varepsilon'_\infty \approx n^2 \approx 2.17$. Наблюдаемое расхождение, очевидно, связано с дополнительным релаксационным процессом, который реализуется в высокочастотной области. Отметим, что на диаграмме Коула — Коула при $T < 288$ К экспериментальные кривые практически сливаются в области высоких частот поля ($f > 250$ МГц).

В приведенных координатах диаграммы Коула — Коула (рис. 2, б), позволяющей учитывать температурные эффекты [2], удастся объединить в рамках единой кривой только их правую — низкочастотную — ветвь, тогда как в области высоких частот (левая ветвь диаграммы) универсальность достигается только при $T < 288$ К. Для построения диаграммы в приведенных координатах значения ε'_0 при каждом значении температуры находили, аппроксимируя экспериментальные данные (см. рис. 2, а) на ось ε' , а значение ε'_∞ считали равным 2.1.

Диаграммы Коула — Коула при $T > 293$ К в высокочастотной области обладают выраженным участком скошенной дуги, указы-

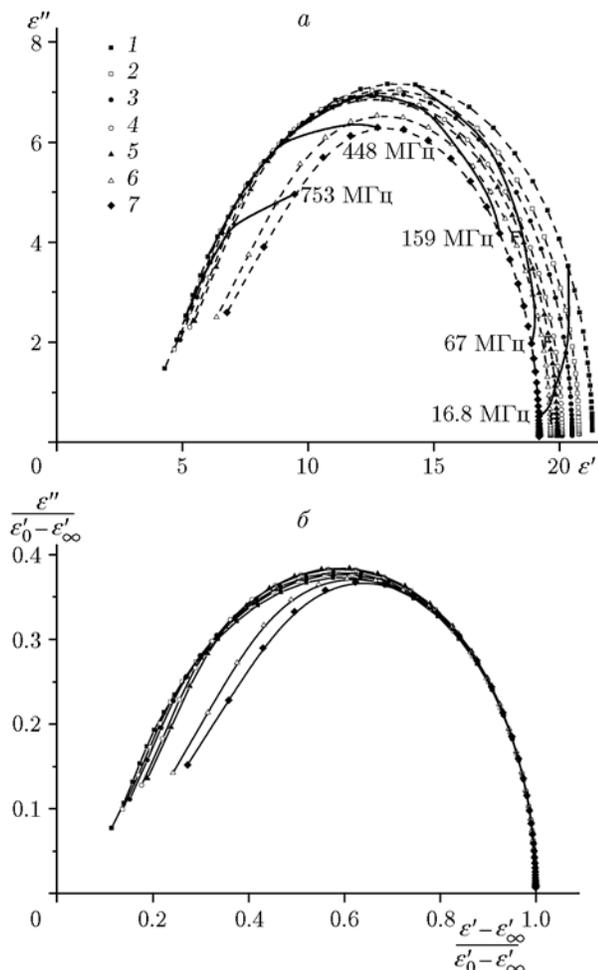


Рис. 2. Диаграммы Коула — Коула тринитрата глицерина в исходных (а) и приведенных (б) координатах при температурах 271.45 (1), 277.65 (2), 281.65 (3), 285.95 (4), 288.15 (5), 297.75 (6) и 303.15 К (7):

а — сплошные кривые объединяют диэлектрические характеристики при разных температурах на одной и той же частоте электрического поля, б — $\epsilon'_{\infty} \approx n^2 \approx 2.1$

вающим на асимметрию в распределении времени диэлектрической релаксации, т. е. на реализацию недебаевского релаксационного процесса. При $T < 288$ К скошенность диаграммы Коула — Коула в области высоких частот ме-

нее выражена.

Наиболее общий вид, пригодный для обработки подобных экспериментальных зависимостей, имеет уравнение Гаврильяка — Негами [2, 4, 5]:

$$\epsilon^* = \epsilon'_{\infty} + \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau)^{1-\lambda}]^{\beta}}$$

(ω — круговая частота электрического поля).

Искажение диаграммы Коула — Коула в виде смещения центра полуокружности ниже оси абсцисс учитывается параметром λ , возможные значения которого находятся в полуинтервале $[0, 1)$, а скошенность диаграммы в области высоких частот учитывается параметром β , определенным на полуинтервале $(0, 1]$.

Параметры уравнения Гаврильяка — Негами для минимальной и максимальной температур проведения экспериментов представлены в таблице, а сравнение расчетных и экспериментальных значений — на рис. 3. Как видно из рис. 3, подбор параметров уравнения Гаврильяка — Негами удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами в области низкочастотной ветви. В области высоких частот точность прогноза ухудшается, особенно при $T = 303$ К.

Положение максимума ϵ'' на частотной зависимости (см. рис. 1) позволяет найти время диэлектрической релаксации $\tau_r = (2\pi f_{\max})^{-1}$, где f_{\max} — частота поля, соответствующая максимальному значению ϵ'' . Полученные таким образом значения времени диэлектрической релаксации не подчиняются уравнению Аррениуса, но хорошо описываются уравнением Фогеля — Фьючера — Таммана, применяемым для описания кооперативных процессов α -релаксации:

$$\tau_r = \tau_0 \exp \frac{B}{T - T_0}$$

Здесь τ_0 — время релаксации в высокотемпературном приближении, T_0 — температура, при которой время релаксации стремится к беско-

Параметры уравнения Гаврильяка — Негами при различных температурах

T, К	ϵ'_{∞}	ϵ'_0	λ	β	τ , с
271.45	3.18	21.32	0.015	0.645	$3.01 \cdot 10^{-9}$
303.15	4.8	19.21	0.018	0.794	$4.15 \cdot 10^{-10}$

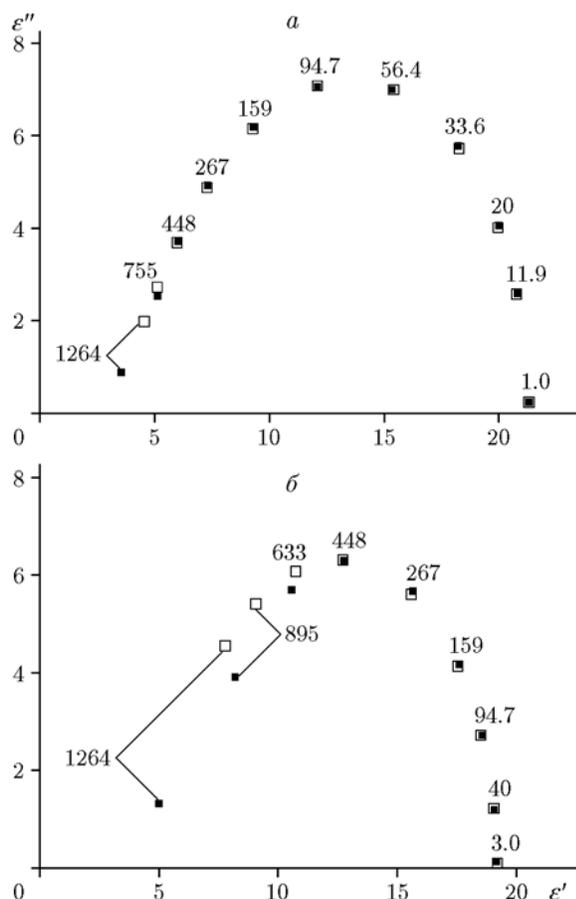


Рис. 3. Сравнение расчетных и экспериментальных результатов при температурах 271.45 (а) и 303.15 К (б):

темные значки — эксперимент, светлые — расчет по модели Гаврильяка — Негами, числа около точек — частота поля, МГц

нечности (обычно она на $20 \div 50$ К ниже температуры стеклования), B — параметр. Как видно из рис. 4, при $\tau_0 = 2.55 \cdot 10^{-11}$ с, $B = 204.5$ К и $T_0 = 225.47$ К достигается достаточно хорошее совпадение с экспериментальными результатами, что указывает на реализацию в основном кооперативного α -релаксационного процесса, характерного для стеклования. Как известно, стеклование имеет двойственную природу. С одной стороны, происходит ограничение трансляционных движений молекул в низкомолекулярных жидкостях, а с другой — замораживание перестройки топологической структуры в процессе охлаждения [11]. Температуру стеклования NG можно найти теперь по уравнению Фогеля — Фьючера — Таммана при $\tau_r = 100$ с. Она оказалась равной 232.5 К (-40.6 °C).

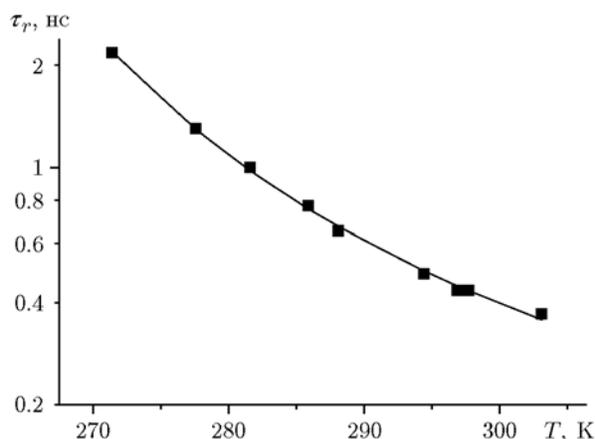


Рис. 4. Зависимость времени диэлектрической релаксации тринитрата глицерина от температуры:

точки — эксперимент, линия — расчет по уравнению Фогеля — Фьючера — Таммана при $\tau_0 = 2.55 \cdot 10^{-11}$ с, $B = 204.5$ К и $T_0 = 225.47$ К

Полученное значение удивительно точно совпадает с температурой, при которой происходит замерзание NG, не имеющего затравки из кристаллов NG [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение спектров протонного магнитного резонанса глицерина и его нитратов в водных растворах кислот показало близость конформационных составов этих соединений, которые характеризуются как пятиспиновая система, обладающая двумя химически эквивалентными группами CH_2 [13]. Поэтому при анализе диэлектрических характеристик NG целесообразно рассмотреть основные закономерности близкого по структуре и тщательно изучаемого соединения — глицерина.

Исследования последних лет показали, что диэлектрическая релаксация глицерина включает в себя высокочастотную некооперативную релаксацию (β -релаксацию), наблюдаемую на фоне кооперативной структурной релаксации (α -релаксации) [14–17]. Причем в глицерине эти два процесса удается разделить только при высоком давлении, начиная с $2 \div 3$ ГПа [18]. Важно учитывать, что в глицерине по сравнению с NG имеется достаточно сильная система водородных связей между молекулами, поэтому при комнатной температуре $\epsilon'_0 \approx 50$, что значительно превышает ϵ'_0 в NG. Система внутри- и межмолекулярных связей в определенном смыс-

ле способствует сохранению некоего подобия динамически подвижной пространственной молекулярной сетки глицерина [19], однако ближний и тем более дальний порядок расположения молекул естественно отсутствует. Недавно полученные результаты по рассеянию нейтронов при различных температурах [20] показали, что в глицерине возможны три вида динамических процессов, предшествующих структурированию: трансляционная диффузия молекулярного центра масс и два дополнительных локальных и не зависящих от температуры процесса.

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что в NG структурной α -релаксации сопутствует еще один релаксационный процесс. На это указывает появление плато на зависимости $\varepsilon'(f)$ в области высоких частот и достижение в высокочастотном пределе значения $\varepsilon_\infty \approx 3.5$, превышающего значение ε' в оптическом приближении, равное ≈ 2.1 .

Более слабая, чем в глицерине, система водородных связей повышает склонность молекул NG к трансляционной диффузии молекул как целого. Свободный объем, в котором происходит перемещение молекулы, позволяет осуществлять вращение полярных групп NG. Отметим, что привлечение концепции свободного объема и молекулярных движений оказалось очень плодотворным для описания температурных эффектов электропроводности при облучении полимеров [21]. Таким образом, появление при нормальных условиях высокочастотного локального процесса диэлектрической релаксации в NG не вызывает удивления.

Диэлектрическая спектроскопия в полярных веществах дает возможность изучать не только процессы релаксации, но и появление фазовых переходов. Поскольку кристаллизация является фазовым переходом первого рода, то при ее реализации в узком температурном интервале должен наблюдаться скачок ε'_0 [22]. Из рис. 5 хорошо видно, что в исследованном диапазоне температур при заданной скорости охлаждения зависимость $\varepsilon'_0(T)$ разделяется на два прямолинейных участка. Разрыв между этими участками приходится на область $T \approx 286 \div 288$ К, куда попадает температура затвердевания технического NG в стабильной фазе, равная 286.35 К.

Наличие разрыва на зависимости $\varepsilon'_0(T)$ именно в области затвердевания NG заслуживает самого пристального внимания. Отметим,

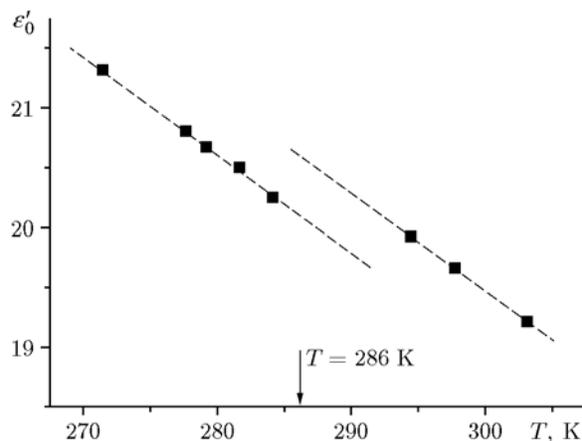


Рис. 5. Зависимость относительной статической диэлектрической проницаемости тринитрата глицерина от температуры

что аналогичные закономерности обнаруживаются и на зависимости от температуры параметра $(\varepsilon'_0 - \varepsilon'_\infty)$, характеризующего ширину распределения спектра диэлектрической релаксации в NG. Тем не менее общим остается повышение значения ε'_0 при понижении температуры на обоих участках, на что влияет соответствующее возрастание плотности NG и ограничение свободы движения дипольных молекул. То есть с понижением температуры происходит перестройка структуры NG, которая впоследствии должна способствовать началу формирования зародышей кристаллической фазы. При этом кристаллическая фаза, как таковая, в условиях эксперимента не формируется, что следует из отсутствия ожидаемого возрастания времени релаксации основного α -процесса (см. рис. 4).

В жидкой фазе NG может находиться в цис- и транс-формах, которые характеризуются разными дипольными моментами [7]. В этой связи можно полагать, что при понижении температуры и, соответственно, повышении вязкости цис-форма NG склонна к переходу в более энергетически выгодную транс-форму. То есть динамическое равновесие между цис- и транс-формой смещается в сторону преобладания транс-формы. При этом понижаются эффективный дипольный момент молекулы и величина ε'_0 , а также уменьшается ширина распределения времени релаксации. К сожалению, температурные исследования конформационных изменений в чистом NG нам не известны, поэтому более детальное обсуждение

затронутых вопросов представляется преждевременным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В экспериментах обнаружена достаточно сложная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости тринитрата глицерина от частоты электрического поля и температуры. Показано, что при температуре ниже 288 К закономерности диэлектрической релаксации носят достаточно универсальный характер и ее можно описать единой кривой в приведенных координатах диаграммы Коула — Коула.

Установлено, что тринитрат глицерина в изученном температурном диапазоне характеризуется не менее чем двумя процессами диэлектрической релаксации. Зависимость времени релаксации основного α -процесса структурной релаксации кооперативного типа от температуры описывается уравнением Фогеля — Фьючера — Таммана. Обнаруженный второй процесс релаксации проявляется на высокочастотной ветви основного релаксационного процесса в виде плато на зависимости диэлектрической проницаемости от частоты при температуре ниже ≈ 288 К. То есть, несмотря на более слабую водородную связь в тринитрате глицерина по сравнению с глицерином, основные закономерности их диэлектрической релаксации во многом достаточно схожи.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Энергетические** конденсированные системы: краткий энциклопедический словарь / под ред. Б. П. Жукова. — М.: Янус-К, 1999.
2. **Ахадов Я. Ю.** Диэлектрические свойства чистых жидкостей. — М.: Изд-во стандартов, 1972.
3. **Набатов С. С., Якушев В. В., Дремин А. Н.** Индуцированная ударной волной электрическая поляризация нитроглицерина // Физика горения и взрыва. — 1976. — Т. 12, № 2. — С. 251–255.
4. **Потапов А. А.** Ориентационная поляризация: поиск оптимальных моделей. — Новосибирск: Наука, 2000.
5. **Усманов С. М.** Релаксационная поляризация диэлектриков: расчет спектров времен диэлектрической релаксации. — М.: Наука, Физматлит, 1996.
6. **Ngai K. L.** Relaxation and diffusion in complex systems. — N. Y.: Springer, 2011.
7. **Орлова Е. Ю.** Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. — Л.: Химия, 1973.
8. **Meyer R., Köhler J., Homburg A.** Explosives. — Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
9. **Нишпал Г. А., Милехин Ю. М., Смирнов Л. А., Осавчук А. Н., Гусаковская Э. Г.** Теория и практика взрывобезопасности энергоемких материалов. — М.: Химмаш, 2002.
10. **Садовничий Д. Н., Марков М. Б., Воронцов А. С., Милехин Ю. М.** Особенности распространения электромагнитного импульса в твердотопливной энергетической установке // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 1. — С. 110–116.
11. **Сандитов Д. С., Бартенев Г. М.** Физические свойства неупорядоченных структур. — Новосибирск: Наука, 1982.
12. **Наум Ф.** Нитроглицерин и нитроглицериновые взрывчатые вещества (динамиты): пер. с нем. / под ред. Б. Ю. Ройзмана. — М.; Л.: Гос. хим.-технол. изд-во ОНТИ, 1934.
13. **Юнда Н. Г., Лагодзинская Г. В., Казаков А. И., Королев А. М., Рубцов Ю. И., Манелис Г. Б., Еременко Л. Т.** Исследование равновесия нитрования в системе глицерин — водная азотная кислота. Сообщение 3. Параметры ПМР, конформационное строение и свойства глицерина и его нитратов // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1991. — № 2. — С. 381–389.
14. **Power G., Nagaraj M., Vij J. K., Johari G. P.** Debye process and dielectric state of an alcohol in a nonpolar solvent // J. Chem. Phys. — 2011. — V. 134, N 4. — P. 044525(1–9).
15. **Richert R., Agapov A., Sokolov A.** Appearance of a Debye process at the conductivity relaxation frequency of a viscous liquid // J. Chem. Phys. — 2011. — V. 134, N 10. — P. 104508(1–7).
16. **Casalini R., Roland C. M.** On the Low frequency loss peak in the dielectric spectrum of glycerol // J. Chem. Phys. — 2011. — V. 135, N 9. — P. 094502(1–3).
17. **Puzenko A., Hayashi Y., Ryabov Y. T., Balin I., Feldman Y., Kaatze U., Behrends R.** Relaxation dynamics in glycerol-water mixtures: I. Glycerol-rich mixtures // J. Phys. Chem. B. — 2005. — V. 109, N 12. — P. 6031–6035.
18. **Пронин А. А., Кондрин М. В., Ляпин А. Г., Бражник В. В., Волков А. А., Люнкенхаймер Р., Лойдл А.** Смена динамики релаксационных процессов в глицерине под давлением // Письма в ЖЭТФ. — 2010. — Т. 92, вып. 7. — С. 528–533.
19. **Крестов Г. А.** Термодинамика процессов в растворах. — Л.: Химия, 1984.
20. **Vispa A., Busch S., Tamarit J. L., Unruh T., Fernandez-Alonso F., Pardo L. C.** A robust comparison of dynamical scenarios in a glass-forming liquid // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2016. — V. 18, N 5. — P. 3975–3981.

21. **Тютнев А. П., Садовничий Д. Н., Саенко В. С., Пожидаев Е. Д.** Молекулярные движения и их роль в переносе избыточных носителей заряда в полимерах // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. — 2000. — Т. 42, № 1. — С. 16–26.
22. **Кинг Р., Смит Г.** Антенны в материальных средах: в 2 кн.: пер. с англ. / под ред. В. Б. Штейншлейгера. — М.: Мир, 1984. — Кн. 1.

Поступила в редакцию 25/III 2016 г.
