

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Sur les propriétés diélectriques du Méthyl-2-Pentanc-Diol 2-4
Autor: Moriamez, Cl. / Moriamez, M. / Arnoult, R.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739593>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 05.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Sur les propriétés diélectriques du Méthyl-2-Pentane-Diol 2-4

Mme Cl. MORIAMEZ, MM. M. MORIAMEZ et R. ARNOULT

Laboratoire de Physique Electronique, Faculté des Sciences de Paris-Orsay

Summary.

The complex permittivity of Methyl-2-Pentane-Diol 2-4 has been determined in the frequency spacing 40 c/s — 10.000 Mc/s from — 80 to + 80° C. It has been possible to determine the variations of the correlation factor of Kirkwood, g , with temperature. The values of this parameter appear to be higher than those of normal glycols. This may be accounted for by a "trans" disposition of the hydrogen bondings, which disposition itself is favoured by the restriction of rotation of the hydroxyl group, on account of the presence of the methyl radical on the same atom of carbon.

Or it is possible that the property presented by the molecule of methyl-2-pentane-diol 2-4 of chelating itself should give rise to a different mode of correlation between the dipoles.

The study of the relaxation spectrum leads one to admit, at lower temperatures, the existence of a BF domain of dispersion, called "domain 1", followed in higher frequencies by another domain known as 1_b . Toward still higher frequencies there appears another domain, "domain 2". The representations of $\log f_{c_1}$ and $\log f_{c_{1b}}$ as functions of the inverse of the absolute temperature are curves very nearly parallel.

For higher temperatures only the domains 1 and 2 are observable. Those phenomena are interpreted as previously.

En vue d'étendre aux glycols à chaîne ramifiée, l'étude effectuée antérieurement sur la permittivité des glycols à chaîne courte normale [1], nous avons déterminé la permittivité complexe $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ du Méthyl-2-Pentane-Diol-2-4, à l'état liquide, dans la bande de fréquence 40 Hz-10.000 MHz, dans l'intervalle de température — 80 à + 80° C.

A. PRODUIT — MÉTHODES DE MESURE

Le produit utilisé a été fourni par la Société Electrochimique d'Ugine; sa pureté ayant été contrôlée par spectroscopie infrarouge [2], il a été distillé sous pression réduite en vue d'éliminer d'éventuelles traces d'eau.

La conductivité spécifique à la température ambiante, a été trouvée égale à $4,2 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Nous avons maintenu la « cellule » de mesure contenant le liquide à *température fixe* par deux méthodes, suivant l'intervalle de température:

— entre $+ 25$ et $+ 80^\circ \text{C}$, à l'aide d'une cuve thermostatique « Pro-labo », à circulation d'eau distillée.

— entre $- 80^\circ$ et 0°C , la « cellule » était refroidie par un courant d'air comprimé ayant préalablement circulé dans un ensemble de spires métalliques plongeant dans l'azote liquide. Le refroidissement se faisait par l'intermédiaire d'une masse métallique convenablement alésée pour contenir la « cellule » et pourvue d'une résistance chauffante permettant d'ajuster et de maintenir la température à la valeur désirée, à $\pm 0,2^\circ \text{C}$ près.

Les mesures de permittivité ont été effectuées au moyen du pont General Radio type 716 C dans la bande de fréquence 40 Hz à 1 MHz (précision relative estimée à 1% pour ϵ' et à 2% pour ϵ''), du pont Wayne Kerr B 801 dans la bande 1 à 100 MHz $\left(\frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon'} \text{ et } \frac{\Delta \epsilon''}{\epsilon''} : \text{de } 2 \text{ à } 7\% \right)$, de l'admittancemètre General Radio type 1602 B dans la bande 40 à 1000 MHz $\left(\frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon'} \text{ et } \frac{\Delta \epsilon''}{\epsilon''} : \text{de l'ordre de } 2\% \right)$ et de la ligne fendue General Radio type 874 LM dans la bande 700 à 4000 MHz [3] $\left(\frac{\Delta \epsilon'}{\epsilon'} \text{ de l'ordre de } 2\%; \frac{\Delta \epsilon''}{\epsilon''} \text{ de } 2 \text{ à } 5\% \right)$.

A la fréquence 10.000 MHz, la permittivité a été déterminée par la mesure du taux d'ondes stationnaires dans un guide d'ondes terminé par un tronçon court-circuité rempli de liquide.

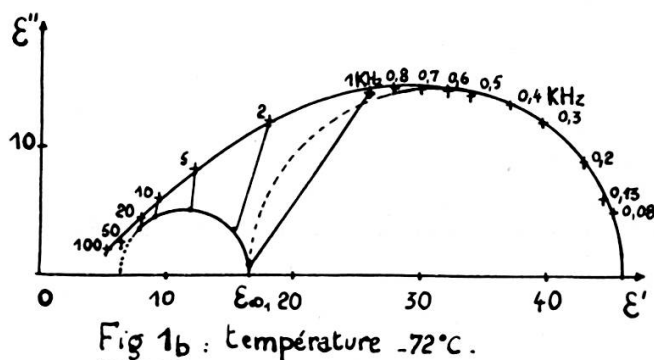
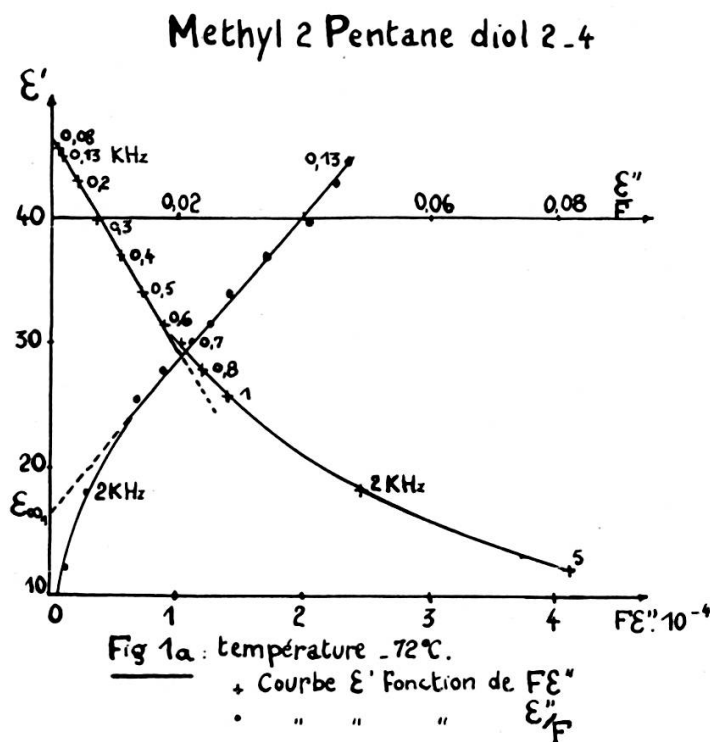
Rappelons que cette permittivité complexe a déjà été déterminée par White et Morgan [4] dans la bande de fréquence 1 à 100 KHz et dans l'intervalle de température $- 90$ à $- 30^\circ \text{C}$.

B. RÉSULTATS

1) Polarisation statique.

Ayant déterminé, à différentes températures, la valeur de ϵ_0 (permittivité aux fréquences très faibles devant la fréquence « critique » du phénomène de dispersion, à la température considérée), nous pouvons calculer, comme nous l'avons fait précédemment pour d'autres glycols [1] et [5], le facteur de corrélation g à partir de la formule de Kirkwood [6].

Les tables [7] donnent: $D_4^{17} = 0,9254$ $D_4^{22} = 0,9231$ pour la densité et $n_D^{16} = 1,4297$ $n_D^{17} = 1,4294$ pour l'indice optique. En admettant, en fonction de la température, une variation linéaire pour la densité et une variation suivant la formule de Clausius-Mosotti pour le carré de l'indice



optique, nous obtenons le tableau I dans lequel apparaissent les variations de g .

Nous retrouvons nos résultats précédents [1]: à savoir que, dans un large intervalle de température, les variations relatives de g demeurent faibles, contrairement au cas des monoalcools. Par contre, *contrairement au cas des glycols à chaîne droite*, g présente, dans le cas du Méthyl-2-Pentane-Diol 2-4, des valeurs nettement plus élevées que la valeur théorique (2,67):

ceci indique que le moment quadratique moyen d'une chaîne polymère est plus élevé dans le second cas et donnerait à penser que la disposition en « trans » des liaisons Hydrogène, l'une par rapport à l'autre, est favorisée dans ces polymères [8], probablement par restriction des possibilités de

Methyl 2 Pentane diol 2.4

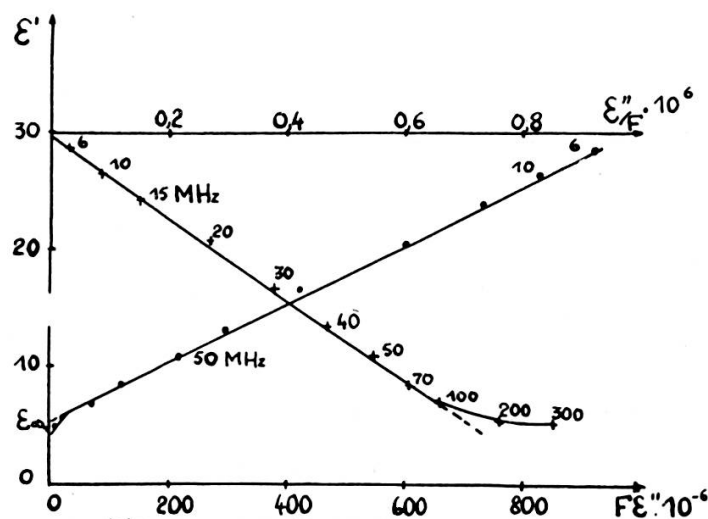


Fig 2_a: température 0°C.

+ Courbe ϵ' fonction de $F\epsilon''$
 " " " " $\frac{\epsilon''}{F}$

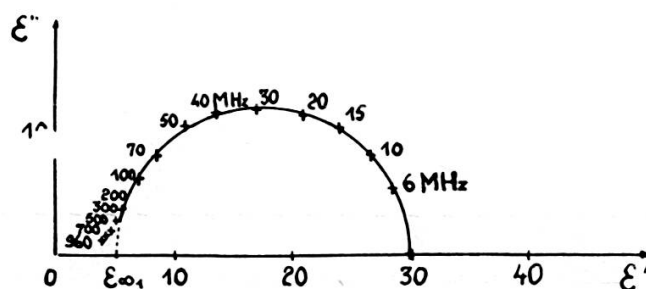


Fig 2_b: température 0°C

rotation de l'un des dipôles OH de la molécule sur son cône de valence, du fait de la présence d'un radical méthyl sur le même carbone que le groupement OH.

Il se pourrait aussi qu'il faille envisager, entre les différents dipôles du liquide, un autre mode de corrélation que celui invoqué dans le cas des glycols normaux ayant leurs deux hydroxyles en bout de chaîne.

En effet, il a été constaté que le phénomène de chélation est prépondérant dans la molécule de Méthyl-2-Pentane-Diol 2-4 en solution très

diluée [9]. Cet effet peut demeurer important, même en milieu condensé: en admettant pour chaque atome d'oxygène la possibilité d'être deux fois accepteur de protons, le nombre de coordination de chaque dipôle d'une molécule ainsi chélatée serait égal à 3 ($g_{\text{calculé}} = 3,50$).

2) Relaxation diélectrique: existence de plusieurs « domaines » de dispersion.

Nous avons représenté les deux composantes de la permittivité complexe, en fonction de la température et de la fréquence, par divers diagrammes: $\epsilon'' = \varphi(\epsilon')$, $\epsilon' = \varphi(F\epsilon'')$ et $\epsilon' = \varphi\left(\frac{\epsilon''}{F}\right)$ [10]. Nous constatons que l'aspect global du spectre diffère de l'aspect théorique présenté par un spectre à temps de relaxation unique et *ceci d'autant plus fortement que la température à laquelle ont été effectuées les mesures est plus basse*.

Nous pensons qu'il est possible, dans tous les cas, d'interpréter le spectre global comme résultant de la superposition de plusieurs domaines distincts. Cette superposition rend compte en particulier de l'allure *asymétrique* des courbes représentant l'absorption (ϵ'' fonction de la fréquence) qui peut être interprétée comme résultant de *l'existence de plusieurs processus de relaxation*.

Aux températures les plus basses, nous pouvons ainsi définir:

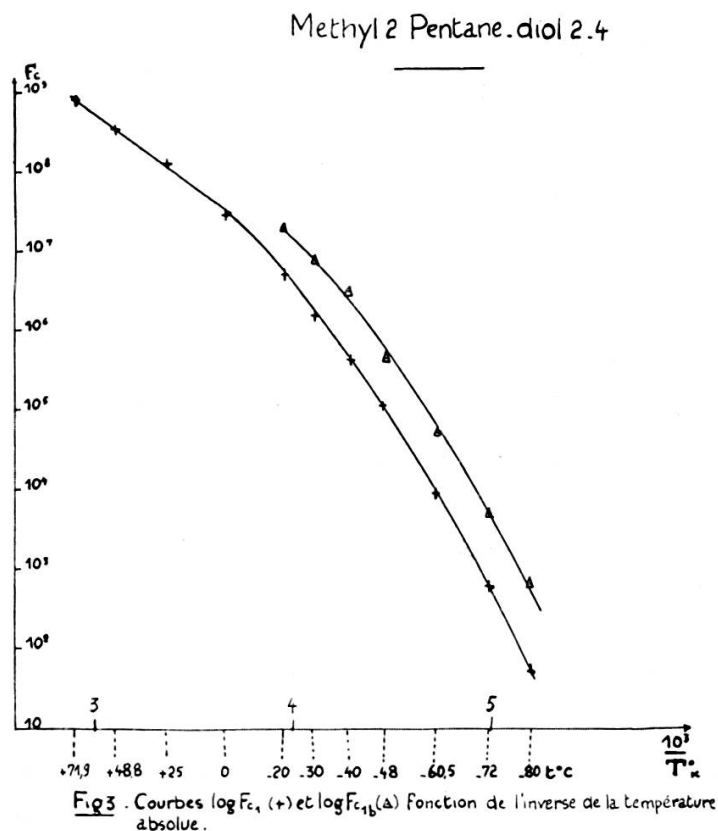
— un premier domaine de dispersion, caractérisé par ϵ_{01} , $\epsilon_{\infty 1}$, valeurs de la permittivité pour les fréquences respectivement très faibles et très élevées par rapport à la fréquence critique F_{c1} . Ce premier domaine semble être à temps de relaxation unique.

— Un autre domaine de dispersion apparaissant vers les plus hautes fréquences, à la suite du premier, et caractérisable également par un temps de relaxation unique.

Nous avons, dans le cas des glycols normaux, observé un « domaine HF » présentant des propriétés analogues à celles du domaine BF et que nous avons désigné par l'indice 1_b [1], [5]: en effet, ce domaine 1_b était, comme le premier, à temps de relaxation unique et les courbes représentant, en fonction de l'inverse de la température absolue, les variations de F_{c1} et F_{c1b} , étaient sensiblement parallèles. Les mécanismes responsables de ces deux domaines étaient caractérisés par la même énergie d'activation [11] et les phénomènes de relaxation correspondants simplement décalés sur l'axe des fréquences: nous avons alors pensé qu'ils avaient même origine

et pouvaient consister en la libération de dipôles engagés dans les liaisons Hydrogène, par deux processus distincts, l'un étant plus rapide que l'autre.

Comme nous retrouvons ces résultats dans le cas présent, nous désignons encore par l'indice 1_b le domaine qui fait suite au premier vers les hautes fréquences.



Une brusque décroissance de $\varepsilon_{\infty 1}$ ($= \varepsilon_{01b}$) fait apparaître une diminution rapide de l'amplitude du domaine 1_b , définie par $\varepsilon_{01b} - \varepsilon_{\infty 1b}$. Les figures 1 (a et b) et 2 (a et b) montrent l'évolution du spectre d'orientation entre deux températures très différentes telles que -72 et 0°C .

La figure 3 représente les variations de $\log F_{c1}$ et $\log F_{c1b}$ en fonction de l'inverse de la température absolue.

Nous pouvons formuler deux remarques à partir de cette représentation:

a) le domaine 1_b « suit » le domaine 1 avec régularité lorsque la température varie.

Il est indispensable de rapprocher cette remarque des observations de Luszczynski [12] qui établit, dans le cas du glycérol, une comparaison

entre les « fréquences de corrélation » obtenues par les méthodes de la résonance magnétique nucléaire, de l'absorption diélectrique et de la visco-élasticité et qui conclut sur l'existence, à une même température, de deux possibilités de mouvements ou « sauts » moléculaires par deux processus dont l'un est plus rapide que l'autre.

b) l'une et l'autre de ces représentations sont effectivement des courbes et non des droites comme le laisserait prévoir la théorie d'Eyring [11].

Nous pensons pouvoir expliquer ce fait par un début de vitrification qui se manifesterait par des liaisons plus nombreuses et un groupement plus compact des différentes chaînes polymériques.

L'importance croissante des forces de cohésion et l'augmentation du nombre de coordination moyen d'un dipôle expliquent l'accroissement de l'énergie d'activation avec la température décroissante. Vers les hautes températures, la courbure est moins accentuée et il est même possible de définir une partie linéaire entre 0 et $+72^{\circ}\text{C}$: la valeur limite de la pente correspondante est alors de 8,6 Kcal/mole, valeur anormalement faible comparée à celles trouvées pour les glycols normaux (de 10 à 12 Kcal/mole).

Faisant suite au domaine 1_b vers les fréquences encore plus élevées, apparaît un autre domaine de dispersion.

Pour les hautes températures, le premier domaine de dispersion est suivi d'un domaine HF que nous désignerons par l'indice 2. A 0°C , par exemple, la dispersion qui subsiste, après soustraction des contributions du premier domaine, est caractérisée par une fréquence critique beaucoup trop élevée pour être en continuité avec la courbe $\log F_{c1_b} = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$: c'est pourquoi, pour les températures égales et supérieures à 0°C , nous affectons le domaine HF de l'indice 2. Le processus responsable du domaine 2 serait différent de celui correspondant au domaine 1_b .

Les valeurs des paramètres caractéristiques des domaines 1, 1_b , 2, sont présentées dans le tableau II.

En conclusion, si l'étude du Méthyl-2-Pentane-Diol 2-4 a permis de retrouver certains résultats obtenus pour les glycols normaux à chaîne courte, elle a fait apparaître quelques singularités dans le comportement de ce glycol, dues sans doute à la présence du groupement méthyl sur le même carbone que l'une des fonctions alcool.

TABLEAU 1.

$t^{\circ}\text{C}$	+ 72	+ 49	+ 25	0	— 20	— 30	— 40	— 48	— 60,5	— 72	— 80
ϵ_0	20,3 ($\pm 0,2$)	22,9 ($\pm 0,2$)	25,0 ($\pm 0,2$)	29,8 ($\pm 0,2$)	33,7 ($\pm 0,2$)	35,7 ($\pm 0,2$)	36,8 ($\pm 0,2$)	38,7 ($\pm 0,2$)	40,5 ($\pm 0,2$)	46 ($\pm 0,5$)	50 (± 1)
g	3,05 ($\pm 0,10$)	3,17 ($\pm 0,10$)	3,15 ($\pm 0,10$)	3,45 ($\pm 0,10$)	3,57 ($\pm 0,10$)	3,61 ($\pm 0,10$)	3,55 ($\pm 0,10$)	3,53 ($\pm 0,10$)	3,51 ($\pm 0,10$)	3,77 ($\pm 0,15$)	3,92 ($\pm 0,20$)

TABLEAU 2. — Dispersion diélectrique du Méthyl-2-Pentane-Diol 2-4.

$t^{\circ}\text{C}$	+ 72	+ 49	+ 25	0	— 20	— 30	— 40	— 48	— 60,5	— 72	— 80
ϵ_{01}	20,3 $\pm 0,2$	22,9 $\pm 0,2$	25,0 $\pm 0,2$	29,8 $\pm 0,2$	33,7 $\pm 0,2$	35,7 $\pm 0,2$	36,8 $\pm 0,2$	38,7 $\pm 0,2$	40,5 $\pm 0,2$	46 $\pm 0,5$	50 ± 1
$\epsilon_{\infty 1}$	4 $\pm 0,2$	4,3 $\pm 0,2$	5,2 $\pm 0,2$	5,2 $\pm 0,2$	8,4 $\pm 0,5$	9,2 $\pm 0,5$	9,4 $\pm 0,5$	12,6 $\pm 0,5$	15,5 $\pm 0,5$	16,5 $\pm 0,5$	16,5 $\pm 0,5$
F_{c1}	770 MHz ± 10	346 MHz ± 4	135 MHz ± 2	28 MHz ± 1	5,3 MHz $\pm 0,1$	1,53 MHz $\pm 0,04$	441 KHz ± 10	108 KHz ± 5	9,0 KHz $\pm 0,5$	620 Hz ± 20	58 Hz ± 2
ϵ_{02}	—	—	5,2 $\pm 0,2$	5,2 $\pm 0,2$	8,4 $\pm 0,5$	9,2 $\pm 0,5$	9,4 $\pm 0,5$	12,6 $\pm 0,5$	15,5 $\pm 0,5$	16,5 $\pm 0,5$	16,5 $\pm 0,5$
$\epsilon_{\infty 2}$	—	—	3,6 $\pm 0,2$	3,6 $\pm 0,2$	4,5 ± 1	4 ± 1	4 ± 1	6,5 $\pm 0,5$	6 $\pm 0,4$	7,2 $\pm 0,5$	8 $\pm 0,5$
F_{c2}	—	—	960 MHz ± 100	500 MHz ± 100	20 MHz ± 5	8 MHz ± 2	4 MHz ± 1	450 KHz ± 50	50 KHz ± 5	5 KHz $\pm 0,5$	700 Hz ± 100
					4,5	4	4	6,5	6	7,2	8

BIBLIOGRAPHIE

1. MORIAMEZ, M^{me} Cl., *Thèse. Doct.*, Lille (1960).
2. BUC, H., Communication privée.
3. LE BLOA, A., *D.E.S.*, Paris (Orsay) (1961).
4. WHITE, A. et S. O. MORGAN, *Physics* (1932), 2, p. 313-21.
5. MORIAMEZ, M^{me} Cl., *C.R. 8^e Colloque Ampère* (1960), p. 48-53.
6. OSTER, G. et J. G. KIRKWOOD, *J. Chem. Phys.* (1943), 11, p. 175-8.
7. BEILSTEINS *Handbuch der organischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin (1958).
8. BROT, P. C., *Thèse Doct.*, Paris (1955).
9. BUC, H. et J. NEEL, *C.R. Acad. Sci.*, Paris (1961), 252, p. 1786-8.
10. COLE, K. S. et R. H. COLE, *J. Chem. Phys.* (1941), 9, p. 341; COLE, R. H., *J. Chem. Phys.* (1955), 23, p. 493.
11. GLASSTONE, LAIDLER, EYRING, *The Theory of rate processes*, McGraw Hill, N.Y. (1941),
12. LUSCZYNSKI, K., J. A. E. KAIL and J. G. POWLES, *Proc. Phys. Soc. G.B.* (1960) 75, 2, p. 243-56.

DISCUSSION

M. Ducros: Le cercle est-il centré sur l'axe des abscisses?

M. Moriametz: Les deux premiers domaines 1 et 1b sont toujours à temps de relaxation unique: pas de distribution de temps de relaxation, dans le cas de ce glycol tout particulièrement.