

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, Н. А. КРЫЛОВ,
В. Ф. НОВИК

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ВОДЫ В НАБУХШЕМ Na-МОНТМОРИЛЛОНИТЕ. ПЕРВАЯ ОБЛАСТЬ НАБУХАНИЯ

В работе Норриша (1) методом рентгеновского анализа было найдено, что монтмориллонитовые глины в процессе набухания дают внутрикристаллические пленки воды с толщинами до 300 Å. В работах одного из авторов статьи с Грин-Келли (2) найдено, что такие пленки обладают двойным лучепреломлением. Можно предполагать, что изменение структуры воды, наблюдаемое в подбных внутрикристаллических пленках, может отразиться на их диэлектрических свойствах.

Для исследования был взят щелочной бентонит Саригюхского месторождения АрмССР. Количество обменных катионов в нем колеблется в

пределах (в мг-экв на 100 г глины): натрий — калий 42—57, кальций — магний 21—46. Дисперсность этих глин характеризуется значениями по фракциям (в процентах): < 1μ 66, > 1μ 34. По методике, описанной Викуловой (3), была выделена фракция < 1μ. Эта фракция была подвергнута обработке в 1N растворе NaCl для удаления катионов Ca и Mg, по обычной методике, принятой в почвоведении (4, 5). Эта Na-форма глины, которую мы будем называть в дальнейшем Na-монтмо-

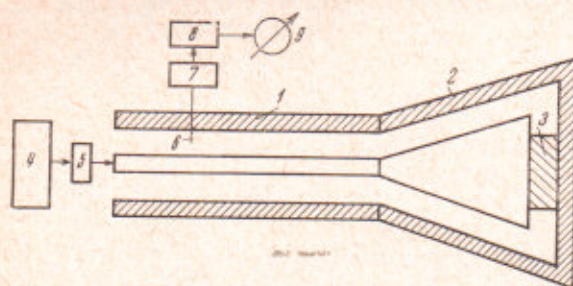


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения диэлектрической проницаемости. 1 — измерительная линия, 2 — конусный переход, 3 — исследуемый образец, 4 — генератор высокой частоты, 5 — аттенуатор, 6 — зонд, 7 — резонатор зонда, 8 — детектор, 9 — измерительный прибор постоянного тока (зеркальный гальванометр)

риллонитом, подвергалась промыванию в 30% водном растворе этилового спирта для освобождения от ионов хлора.

Полученный Na-монтмориллонит высушивался при температуре 180—200°, при которой происходит потеря внутрикристаллической воды согласно термограмме, снятой в Почвенном институте АН СССР. Увлажнение Na-монтмориллонита производилось в эксикаторе в насыщенных парах воды. Влажность определялась весовым способом по отношению к навеске сухой глины. Измерения диэлектрической проницаемости производились в диапазоне дециметровых волн (200—700 Мгц). Этот диапазон был выбран во избежание приэлектродных эффектов, имеющих место в низкочастотном звуковом диапазоне, согласно работам (6, 7), приводящих к росту значения диэлектрической проницаемости с уменьшением частоты поля. С другой стороны, этот диапазон лежит достаточно далеко от области дебаевской депрессии воды, находящейся в диапазоне сантиметровых волн (8).

Установка для измерения диэлектрической проницаемости была собрана по схеме, описанной⁽⁹⁾ Брандтом (рис. 1).

Вычисление действительной части комплексной диэлектрической проницаемости всей гетерогенной системы (глина + воздух) или (глина + воздух + вода) производилось по формуле

$$\varepsilon_{EL}' = \frac{1}{Z_0 C_0 \omega \operatorname{tg} \beta x_M} - \frac{C_{\Pi}}{C_0}, \quad (1)$$

где ε_{EL}' — действительная часть диэлектрической проницаемости гетерогенной системы; Z_0 — волновое сопротивление линии, C_0 — емкость пустого конденсатора; C_{Π} — паразитная емкость; ω — круговая частота переменного поля, подводимого к линии; βx_M — фазовый угол, соответствующий расстоянию x_M между поверхностью образца и углом стоячей волны в линии. Значение емкости C_0 находилось по обычной формуле плоского конденсатора из геометрических размеров, принимая для воздуха $\varepsilon = 1$. Значение паразитной емкости C_{Π} находилось по формуле (1), полагая, что в случае пустого измерительного конденсатора $\varepsilon_{EL}' = \varepsilon = 1$, откуда

$$C_{\Pi} = 1 / Z_0 \omega \operatorname{tg} \beta x_M - C_0. \quad (2)$$

Точность результатов измерений вначале была проверена по эталонным жидкостям, за каковые были взяты бензол и амиловый спирт. Измерения диэлектрической проницаемости этих жидкостей показали, что разброс значений диэлектрической проницаемости, вычисленный по формуле (1), не превышает 5%.

Диэлектрическая проницаемость внутрикристаллических пленок воды, образовавшихся в результате набухания Na-монтмориллонита, вычислялась по формуле Бруггемана⁽¹⁰⁾ для гетерогенных систем типа матрица + включения в форме пластинок. В нашем случае матрицей была система глина + воздух, а включениями являлись внутрикристаллические пленки воды. Кристаллические частицы монтмориллонита имеют, как известно⁽¹¹⁾, пластинчатую форму с размером порядка сотен ангстрем по оси c , при набухании происходит внедрение воды по плоскостям спайности кристаллов и соответствующее изменение размеров кристалла, и поэтому естественно считать внутрикристаллические пленки воды — пластинками. Формула Бруггемана для такой гетерогенной системы имеет вид:

$$\varepsilon_{EL}' = \varepsilon_1 \frac{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_P}{2\varepsilon_2 + \varepsilon_P}, \quad (3)$$

где ε_{EL}' — найденная из измерений диэлектрическая проницаемость гетерогенной системы, ε_1 — диэлектрическая проницаемость включений, ε_2 — диэлектрическая проницаемость матрицы,

$$\varepsilon_P = \delta_1 \varepsilon_1 + \delta_2 \varepsilon_2, \quad \varepsilon_P' = \delta_1 \varepsilon_2 + \delta_2 \varepsilon_1,$$

где δ_1 и δ_2 — объемные концентрации компонентов гетерогенной системы.

Формула (3) была предварительно проверена на гетерогенных системах с компонентами с известными диэлектрическими проницаемостями слюда + бензол и слюда + амиловый спирт. Слюда была взята в виде полидисперсного порошка с размером частиц порядка 2—20 μ в диаметре. Формула Бруггемана дала хорошее совпадение с опытом, тогда как формулы других авторов (Оделевского, Лихтенекера и др.) приводили к существенному расхождению с результатами эксперимента.

Измерения с увлажненным Na-монтмориллонитом на данной экспериментальной установке удалось провести при влажности до 40% по сравнению с сухой навеской глины. Исходя из работ^(15, 11), такое содержание влаги соответствует толщине внутрикристаллических пленок, примерно 12—15 Å. Во всех проведенных измерениях получилось для подобных пленок воды пониженное значение диэлектрической проницаемости

по сравнению с диэлектрической проницаемостью воды в объеме. При этом по всему частотному диапазону (200—700 МГц) наблюдается некоторый разброс ($\sim 30\%$) значений диэлектрической проницаемости, возможно объясненный ошибками измерений. Наблюдается также некоторый разброс результатов измерений от образца к образцу, что требует проведения дальнейших исследований.

В качестве примера можно привести средние значения диэлектрической проницаемости пленок воды:

Влажность, %	13,2	21	32,8
ϵ'	17,4	18,0	31,2

Эти результаты согласуются с результатами исследований, в работе (12). Наличие структурирования в таких пленках приводит к уменьшению доли ориентационной поляризации в значении диэлектрической проницаемости.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 XII 1969

Воронежский лесотехнический институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ K. Norrish, *Disc. Farad. Soc.*, № 18, 120 (1954). ² Д. Грин-Келли, *З. В. Дерягин*, ДАН, 153, № 3, 638 (1963). ³ М. Ф. Викулова, *Методическое руководство по петрографо-минералогич. изучению глины*, М., 1957. ⁴ К. С. Гедройц, *Избр. соч.*, 2, М., 1955. ⁵ Сборн. Рентгеновские методы и структура глинистых минералов, М., 1965. ⁶ А. Н. Ефремов, *ЖФХ*, 34, № 3, 565 (1960). ⁷ И. В. Жилеников, *Автореф. докторской диссертации*, Воронеж, 1962. ⁸ А. Р. Хиппель, *Диэлектрики и волны*, ИЛ, 1960. ⁹ А. А. Брандт, *Исследование диэлектриков на СВЧ*, М., 1963. ¹⁰ D. Bruggeman, *Ann. Phys.*, 24, 636 (1935). ¹¹ Р. Грим, *Минералогия глины*, ИЛ, 1959. ¹² М. С. Мецлик и др., *Сборн. Исследования в области поверхностных сил*, «Наука», 1967.