53
П-39
6841/—

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ имени А. М. ГОРЬКОГО

На правах рукописи

ПЛОТНИЦКИЙ
Борис Федорович

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СОВМЕСТНОГО ВЛИЯНИЯ ФОРМ СВЯЗИ ВЛАГИ И МИКРОСТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ВЛАЖНЫХ ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСНЫХ ТЕЛ НА ПАРАМЕТРЫ ВНУТРЕННЕГО ВЛАГОПЕРЕНОСА

01.04.15 — Молекулярная физика

Диссертация написана на русском языке

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова
100313643

Киев — 1974

Работа выполнена на кафедре физики Ивано-Франковского педагогического института им. В. С. Стефаника и в отраслевой лаборатории кафедры физики Киевского государственного педагогического института им. А. М. Горького.

Научный руководитель — кандидат физико-математических наук, доцент **Дущенко В. П.**

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор технических наук, профессор **Чураев Н. В.**;

кандидат физико-математических наук, доцент **Мигляченко Н. В.**

Ведущее предприятие — Институт технической теплофизики АН УССР.

Автореферат разослан «12» сентября 1974 г.

Защита диссертации состоится «13» ноября 1974 г. на заседании Ученого Совета физико-математического факультета Киевского государственного педагогического института имени А. М. Горького в 14 часов, ауд. 431 (252030, Киев-30, ул. Пирогова, 9).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь Совета
кандидат физико-математических наук, доцент **И. И. Тычина.**

ВВЕДЕНИЕ

Влажные твердые дисперсные системы (ТДС) относятся к весьма распространенным и применяемым типам материалов в различных отраслях народного хозяйства в качестве сырья или основного продукта. Они поглощают значительное количество влаги, которая по-разному связывается с твердой фазой тела. Свойства ТДС в большой степени зависят не только от общего количества влаги, но и от ее форм связи.

Процессы переноса влаги и тепла внутри дисперсных систем лежат в основе их гидро- и гигротермической обработки в самых разнообразных отраслях народного хозяйства как составных, так и основных частей в технологических процессах при производстве различных продуктов и промышленных изделий.

Одной из важнейших теоретических и прикладных задач современной молекулярной физики влажных ТДС является установление определяющих зависимостей между параметрами внутреннего влагопереноса в гигроскопической области и их влагосодержанием с одновременным учетом форм связи поглощенной влаги и микроструктурных изменений, происходящих в системах в процессе сорбции.

Дальнейшее углубленное теоретическое изучение явлений влагопереноса в гигроскопической области представляет основу получения дисперсных тел с наперед заданным комплексом новых свойств и качеств, а также выбора оптимальных параметров высокоинтенсивных технологических процессов во многих отраслях народного хозяйства.

Знание параметров изотермического и неизотермического внутреннего влагопереноса типичных ТДС является также основой для расчета, регулирования и автоматизации многих технологических процессов.

Несмотря на значительный прогресс в этой области молекулярной теплофизики ТДС, многие аспекты этой проблемы еще далеки от своего более менее полного решения.

К ним можно отнести совместное взаимообуславливающее влияние форм связи и локализации влаги, поглощенной ТДС при одновременном учете микроструктурных изменений (микрокристаллическое набухание в гигроскопической области, раздвижение макромолекулярных цепей в полимерах и др.), и некоторые другие.

Имеющиеся в литературе сведения касательно этого комплексного вопроса, во-первых, крайне недостаточны и, во-вторых, носят отрывочный, несистематический характер. Это не позволяет произвести соответствующие обобщения и тем самым снижает научную ценность имеющейся информации.

Выше перечисленное достаточно полно свидетельствует об актуальности проведения исследования относительно совместного влияния форм связи влаги и микроструктурных изменений в типичных ТДС на характер зависимости основных параметров внутреннего влагопереноса от влагосодержания и температуры для гигроскопической области.

С нашей точки зрения, весьма плодотворным для решения этих задач должно быть совместное применение прямых методов определения параметров внутреннего влагопереноса (коэффициент диффузии влаги, термоградиентный коэффициент), а также сорбционных и рентгеноструктурных исследований.

Исходя из этого, главные задачи данной диссертационной работы свелись к следующим:

1. Выбор простых в экспериментальном отношении и одновременно надежных методов определения параметров внутреннего влагопереноса типичных ТДС для гигроскопической области и частично влажного состояния.

2. Изучение дифференциальных водоудерживающих свойств и пористой структуры образцов исследования, а также получение дифференциальных термодинамических функций поглощенной влаги.

3. Получение информации прямыми опытами и расчетным путем относительно зависимостей основных параметров внутреннего влагопереноса образцов исследования от влагосодержания и температуры.

4. Изучение микроструктурных изменений относительно определяющих структурных расстояний образцов исследования в процессе поглощения ими влаги для гигроскопической области.

5. На основе такого комплексного изучения выявить совместное влияние физико-химической природы, пористой структуры, дифференциальных водоудерживающих свойств

и микроструктурных изменений в образцах исследования на характер зависимости основных параметров внутреннего влагопереноса в типичных ТДС от влагосодержания и температуры.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и общих выводов, изложенных на 132 страницах машинописного текста, и содержит 45 рисунков (39 страниц), 6 таблиц (7 страниц), а также список литературы, включающий 202 наименования (13 страниц).

I.

В первой главе (стр. 7—41) приводится современная классификация влажных ТДС по акад. АН БССР А. В. Лыкову, приведен обзор современных представлений о формах и состояниях влаги, поглощенной дисперсными системами, разработанных в фундаментальных работах А. В. Думанского, С. М. Липатова, А. В. Лыкова, П. А. Ребиндера, М. Ф. Казанского и др., описаны представления о структуре пор, развитые в работах М. М. Дубинина, А. В. Киселева, Ю. Л. Кавказова и других.

Для термодинамического описания состояния влаги при различных влагосодержаниях и температурах ТДС были использованы дифференциальные термодинамические функции: внутренняя ΔU и свободная ΔF энергии, энтропия ΔS удерживаемой влаги. Кроме того, теоретическая и практическая значимость величин ΔF заключается в том, что они дают возможность предсказать направление переноса влаги в рамках потенциальной теории влагопереноса, определить термодинамические параметры и коэффициенты нестационарного внутреннего влагопереноса [$(\frac{\partial \mu}{\partial T})_u$ — температурный коэффициент химического потенциала влагопереноса; C_m — удельная изотермическая влагоемкость; δ — термоградиентный коэффициент].

Для расчета ΔUu и ΔSu в работе введен прием, который базируется на использовании известного термодинамического соотношения $\Delta Fu = \Delta Uu - T\Delta Su$, записанного для двух близких температур T_1 и T_2 при наличии двух опытных изотерм десорбции для этих температур.

Величина ΔFu рассчитывалась по формуле $\Delta Fu = -RT\ln\frac{Ps}{p}$, где Ps — стандартное давление (760 мм рт. ст.), p — равновесное давление адсорбции.

Особое внимание в работе акцентируется на гигроскопическую область (моносорбция, полисорбция и капиллярная конденсация).

В работе применен комплекс сорбционных, калориметрических и рентгеноструктурных исследований для изменения характера взаимодействия влаги в ТДС. Применялись наиболее надежные современные методы анализа форм связи с твердой фазой ТДС в гигроскопической области.

Для получения изотерм сорбции—десорбции объектами исследования использовалась вакуумная сорбционная установка, а также тензиметрический метод по ван Беммену. По полученным опытным данным в координатах влагосодержание тела — относительная влажность воздуха ($u—\varphi$) строились изотермы сорбции и десорбции.

В дальнейшем для анализа форм связи поглощенной влаги объектами исследования полученные изотермы обрабатывались по уравнениям полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) и Смита и графически представлены соответственно в координатах: $\varphi/u(1—\varphi)—\varphi$; $u—[—\ln(1—\varphi)]$.

Для регистрации теплот смачивания использовалась методика, основанная на применении адиабатического калориметра; для определения количеств связанной воды применялся метод индикатора по Думанскому А. В.; для анализа форм связи и состояния влаги, поглощенной ТДС, для гигроскопического и влажного состояния ТДС — кинетический метод термограмм сушки, разработанный М. Ф. Казанским.

В работе приведено детальное описание и методика проведения опытов применявшихся установок.

II.

Во второй главе (стр. 42—57) проведен анализ рентгеноструктурных методов исследования изменения микроструктуры ТДС в процессе сорбционного поглощения влаги.

В случае набухающих ТДС для установления локализации поглощенной влаги, а также регистрации линейных параметров структуры наиболее чувствительным методом следует считать метод рентгеноструктурного анализа.

Прохождение рентгеновских лучей через ТДС, наряду с их поглощением и рассеянием, дает возможность получить дифракционную картину, которая отображает характер структуры и ее изменения в процессе поглощения водяных паров. Изменение дифракционной картины связано в этом

случае с так называемым внутримицеллярным поглощением влаги, т. е. с проникновением влаги во внутрь структурных образований дисперсной системы.

Из литературных источников нам известны оригинальные работы Н. Р. Катца, М. П. Воларовича и К. Ф. Гусева и др., которые относятся к некоторым отдельным представителям ТДС. Однако вопросы корреляции межструктурных изменений ТДС с кинетикой и динамикой поглощения влаги, которые представляют значительный теоретический и практический интерес в области молекулярной физики гидрофильных дисперсных систем, включая и процессы изотермического внутреннего влагопереноса в этих системах, остаются еще недостаточно изученными.

ТДС, содержащие влагу или другие жидкости, дают рассеяние рентгеновских лучей в непосредственной близости от первичного пучка. Поэтому в настоящее время для исследования ТДС широко применяется метод рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами.

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами рентгеноструктурного анализа.

Так как малоугловое рентгеновское рассеяние определяется только размерами, формой и пространственным распределением рассеивающих элементов и не зависит от их внутреннего строения, отпадает необходимость проводить сложное разделение влияния на картину рассеяния размеров структурных ячеек (единиц) и искажений решетки. Кроме того, при малых углах практически отсутствуют некогерентное комптоновское и диффузное тепловое рассеяние, что устраняет необходимость введения поправок на эти виды рассеяния при интерпретации результатов исследования.

Описаны метод и методика рентгеноструктурного анализа изменения микроструктуры коллоидных капиллярнопористых тел в процессе сорбционного поглощения влаги.

Для съемки малоуглового рентгеновского рассеяния важным вопросом является выбор типа рентгеновской камеры. Такой камерой следует считать камеру по Катцу.

В работе приводится подробное описание конструктивно измененной и непосредственно автором изготовленной рентгеновской камеры типа Катца.

Описана разработанная методика подготовки и герметической упаковки влажных образцов фиксированного влагосодержания для исследования рентгеноструктурными методами изменений межструктурных расстояний микронабухающими дисперсными телами при сорбции ими влаги.

Пригодность изготовленной рентгеновской камеры для рентгеноструктурных исследований ТДС, содержащих влагу, была непосредственно проверена на примере картофельного крахмала.

Вместе с тем, нами была использована рентгеновская камера Дебая (РКД) для работы с рентгеновской установкой УРС-55, а также дифрактометр УРС-50ИМ.

Описан режим съемки, обработка рентгенограмм, включающая фотометрирование при работе на установке УРС-55, а также при работе на дифрактометре УРС-50ИМ и расшифровка дифрактограмм.

Для оценки точности измерений межплоскостных расстояний $\frac{d}{n}$ был использован метод малых выборок Стьюдента и Фишера. По этому методу были проведены оценки точности полученных величин $\frac{d}{n}$ для всех образцов исследования при среднем восьмикратном повторении опытов при использовании камер типа Катца и РКД.

III.

В третьей главе (стр. 58—120) проведен анализ основных литературных данных и данных, полученных автором, относительно физико-химических, гидрофильных и структурно-геометрических характеристик объектов исследования.

Приводится описание выбранных для исследования образцов дисперсных тел. При выборе объектов исследования мы руководствовались тем, чтобы выбранные образцы по возможности характерно передавали разнообразия пористой и кристаллической структуры, коллоидно-физических, дифференциальных водоудерживающих и других свойств этих тел. При этом учитывались также их распространенность в природе и народнохозяйственное значение их изучения.

Группу коллоидных тел представляют картофельный крахмал и амилопектин из него, а также целлюлоза в виде фильтровальной бумаги. Наличие среди объектов исследования крахмала и целлюлозы, имеющих одинаковый химический состав, обусловлено различием их строения. Кроме того, целлюлоза является в настоящее время принятым эталонным телом для исследования потенциала влагопереноса.

Группу коллоидных капиллярнопористых тел представляют Глуховецкий каолин, Черкасский и Пыжевский бентониты, Коломыйская глина.

В работе описана структура и строение коллоидных тел. Нами были сняты рентгенограммы воздушно сухого картофельного крахмала, амилопектина и представлены их натуральные рентгенограммы и дифрактограммы.

Микроструктура (форма и размер частиц) картофельного крахмала и амилопектина иллюстрируется электронномикроскопическими снимками, по которым видно, что микрочастицы картофельного крахмала имеют размер 0,3—1 мкм, форма их неправильная, пластинчатая, а средний размер частиц амилопектина 0,6 мкм, форма их также неправильная, пластинчатая.

В работе в качестве целлюлозы была взята необработанная фильтровальная бумага — обеззоленная сульфитная беленая целлюлоза.

Нами представлена натуральная рентгенограмма и дифрактограмма фильтровальной бумаги.

Основными структурными элементами глинистых минералов являются кремнекислородный тетраэдр и алюмо-кислородно-гидроксильный октаэдр.

Пакет Глуховецкого каолина образован сочленением одной кремнекислородной сетки с одной алюмо-кислородно-гидроксильной сеткой и образует слоистую структуру кристаллического мотива типа 1:1. Молекулярное отношение $SiO_2:R_2O_3$ для каолинита равно 2.

Структурная ячейка Пыжевского и Черкасского бентонитов состоит из двух кремнекислородных тетраэдрических и одной октаэдрической сеток, находящихся между ними. Их структурный мотив 2:1, молекулярное отношение $SiO_2:R_2O_3 \geqslant 4$.

Межслоевое пространство монтмориллонита является лабильным и способно к изменению межслоевых расстояний $\frac{d}{n}$ нормально к базисным плоскостям в широких пределах. Речь идет о внутрикристаллическом набухании вследствие межслоевой адсорбции.

В работе также исследовалась Коломыйская глина. Она в своем составе имеет частички каолинита, которые, наряду с четкой окристаллизованностью, обладают и весьма несовершенной структурой; крупные пакеты монтомориллонита — их форма неупорядочена и совершенно лишена огранки; частицы гидрослюды совокупно с пакетами монтмориллонита как включения в них.

В работе представлены натуральные рентгенограммы, дифрактограммы и электронномикроскопические фотографии глинистых материалов; приводятся литературные данные

о спектроскопических исследованиях в ИК области для глинистых материалов.

Дифференциальные водоудерживающие свойства для всех образцов исследования представлены в таблицах.

Для всех образцов исследования емкость монослоя $u_м$, суммарное количество связанной влаги $u_{св}$, максимальное гигроскопическое влагосодержание $u_{мг}$ с повышением температуры согласно принципу Ле Шателье уменьшаются, максимальная влагоемкость образцов исследования увеличивается.

Дифференциальные водоудерживающие свойства амилопектина несколько выше по сравнению с крахмалом. Это, очевидно, связано с наличием в амилопектине сильно разветвленной цепи глюкозных остатков, так как соотношение полярных и неполярных групп в крахмале и амилопектине, примерно, одинаковое.

Целлюлоза имеет меньшую гидрофильность по сравнению с крахмалом. Причиной «жесткости» целлюлозы является наличие межмолекулярных водородных связей.

Для всех исследуемых полимеров величины $u_м$, полученные из изотерм сорбции по теории БЭТ, меньше таковых, полученных из термограмм сушки. Это, очевидно, связано с разрывом межмолекулярных связей в процессе предварительного увлажнения образцов, а для крахмала еще и потому, что при этом в процессе набухания происходит проникновение воды внутрь замкнутых мицелл, и возможен разрыв макромолекулярных связей.

Для картофельного крахмала это обстоятельство должно быть причиной повышения максимального влагосодержания $u_{мв}$ с повышением температуры. Для амилопектина повышение $u_{мв}$ с повышением температуры следует связывать с возрастанием осмотического микронабухания, что подтверждается сопутствующим повышением вязкости водных суспензий в интервале 25—60°С, а для целлюлозы с совместным влиянием влаги и температуры на разрыв межмолекулярных связей.

На основе комплексного исследования установлена однотипность активных центров на поверхности глинистых материалов и выделены следующие типы активных центров: а) электронноакцепторные центры, в том числе и кислотные центры различной силы, которые могут быть обусловлены протонизированными гидроксильными группами и электроннонасыщенными атомами на границе структурных слоев, адсорбированными катионами и сильно поляризованными хемосорбированными молекулами воды; б) электроннодонор-

ные центры, обусловленные изоморфизмом в структуре и ненасыщенными связями на ребрах.

Обращает на себя внимание тот факт, что дифференциальные водоудерживающие свойства, полученные разными методами, наиболее близки между собой для слабонабухающих глинистых минералов (Глуховецкий каолин и Коломыйская глина). Наиболее гидрофильными являются монтмориллонитовые глины.

Величины дифференциальных водоудерживающих свойств исследуемых глинистых материалов близки к таковым, полученным другими авторами.

Нами проведен анализ пористой структуры образцов исследования; описаны их дифференциальные и интегральные характеристики; приведены полученные интегральные и дифференциальные кривые распределения пор по эффективным размерам.

Дифференциальные кривые, полученные дискретным дифференцированием, для всех образцов исследования имеют явно выраженный максимум, который соответствует наиболее преобладающим эффективным размерам пор. Для сильно набухающих материалов эти данные имеют только ориентировочный характер и могут быть использованы только для качественных оценок явлений, в которых существенную роль играет поровая структура тела.

Для интерпретации явлений влагопереноса в ТДС значительный интерес представляют дифференциальные термодинамические функции $\triangle Fu$, $\triangle Uu$, $\triangle Su$ поглощенной влаги.

Дифференциальные термодинамические функции рассчитывались для изотермического перехода единицы массы водяного пара из стандартного газового состояния при $p=760$ мм рт. ст. на адсорбционную поверхность при различных ее покрытиях сорбированной влагой.

Для всех тел дифференциальные свободные энергии $\triangle Fu$ уменьшаются при повышении влагосодержания u.

Наиболее резкое уменьшение величины $\triangle Fu$ приходится на область мономолекулярной адсорбции.

Для этой области величины $\triangle Fu$ для амилопектина несколько больше по сравнению с крахмалом, что следует увязывать с более ветвистой его макромолекулярной структурой и лучшей доступностью его гидроксильных групп для молекул воды в процессе сорбции (амилопектин более гидрофилен по сравнению с крахмалом).

Сравнительный ход кривых $\triangle Fu(u)$ для крахмала и целлюлозы также находится в прямой связи с их гидрофильными свойствами и межмакромолекулярными связями.

Аналогичная картина имеет место и для микрокристаллически набухающих Пыжевского и Черкасского бентонитов.

Для слабо микрокристаллически набухающих Коломыйской глины и особенно Глуховецкого каолина на графиках $\Delta Fu(u)$ более рельефно выявляется область резкого уменьшения величин ΔFu, которая приходится на интервал суммарного количества связанной влаги и находится в прямой связи с зависимостью $u_{св}$ от температуры.

Кривые $\Delta Fu(u)$ прямо свидетельствуют об энергетической неоднородности связанной воды, что дает основание предполагать последовательное изменение ее структуры.

На графиках кривые $\Delta Uu(u)$ для крахмала, в отличие от целлюлозы, при $u=u_{св}$ имеют минимум. Величина ΔUu в минимумах, очевидно, должна определяться разностью между теплотой интраструктурного связывания воды и работой ее интраструктурного внедрения. Для целлюлозы этот эффект проявляется менее значительно при более высокой температуре, когда частично ослабевают связи между цепями ее макромолекул.

Для слабонабухающих Глуховецкого каолина и Коломыйской глины величины ΔUu для интервала связанной влаги плавно уменьшаются.

Кривые $\Delta Uu(u)$ для Пыжевского и Черкасского бентонитов при общей тенденции уменьшения ΔUu при повышении влагосодержания имеют выраженно волнообразный характер, что связано, по-видимому, с частично прерывным изменением межпакетных расстояний при образовании полимолекулярных слоев связанной воды.

Кривые $\Delta Su(u)$ более рельефно отображают переход от одной формы связи к другой, т. е. доля дифференциальной связанной энергии более чувствительна к смене природы сил, удерживающих влагу в ТДС, и локализации влаги в них.

Для всех исследуемых образцов величины ΔSu при увеличении влагосодержания имеют общую тенденцию к уменьшению. Это является прямым свидетельством упорядочения структуры связанной влаги.

Для картофельного крахмала и амилопектина минимумы кривых $\Delta Su(u)$, примерно, приходятся на емкость монослоя при соответствующих температурах.

Наличие нескольких минимумов на кривых $\Delta Su(u)$ для Черкасского и Пыжевского бентонитов, очевидно, связано с послойным размещением влаги внутри пакетов. При этом возрастает роль конфигурационной энтропии.

Для Коломыйской глины и Глуховецкого каолина интервал уменьшения величин ΔSu приходится на область сум-

марного количества связанной влаги; затем величины ΔSu остаются, примерно, постоянными.

IV.

В четвертой главе (стр. 121—136) исследованы некоторые вопросы микроструктурных изменений во влажных ТДС при поглощении влаги в гигроскопической области.

В работе на рисунках представлены кривые зависимости изменения расстояния между структурными элементами $\frac{d}{n}$ для всех образцов исследования от поглощенной ими сорбционным путем влаги, которые получены с использованием специально изготовленной рентгеновской камеры типа Катца.

Для крахмала, как полимера с достаточно гибкими макромолекулами, увеличение значений $\frac{d}{n}$ частично происходит в области влагосодержаний мономолекулярной адсорбции, определяемой из термограмм сушки, отсюда становится понятным превышение значений u_m, получаемых из термограмм сушки, по сравнению со значениями u_m, получаемыми из изотерм сорбции при формальном использовании теории БЭТ.

В области u_m увеличивается доступность молекул воды к гидроксильным группам глюкозного остатка крахмала, поэтому взаимодействие крахмала с водой необходимо считать не поверхностным смачиванием, а гидратацией даже при невысоких значениях $\varphi=0{,}1—0{,}4$ (речь идет об «интрамицеллярном» поглощении влаги).

В области $u_{св}$ величина $\frac{d}{n}$ для крахмала монотонно увеличивается. При этом $\Delta\left(\frac{d}{n}\right)$ по сравнению с сухим крахмалом равно 2,23 Å, что близко к диаметру молекулы воды.

Обращает на себя внимание также результат, что во всем процессе связывания каждая гидроксильная группа крахмала связывает, примерно, одну молекулу воды, т. е. на глюкозное кольцо крахмала приходится, примерно, три молекулы воды.

Для амилопектина, как более разветвленного по сравнению с крахмалом полимера, на кривых $\frac{d}{n}$ (u) имеет место плавное увеличение расстояний $\frac{d}{n}$, которое зафиксировано

в интервале влагосодержаний, соответствующих емкости монослоя. Величина $\Delta\left(\frac{d}{n}\right)$ составляет $\approx 0{,}19$ Å, что меньше, чем для крахмала. Это, очевидно, — прямой результат более сильной разветвленности амилопектина. Для влагосодержаний $u > u_m$ величины $\frac{d}{n}$ остаются постоянными. Значит, при дальнейшем связывании воды активными центрами молекулы воды не имеют практически никаких стерических препятствий.

Связывание воды целлюлозой, как и крахмалом, амилопектином, происходит по гидроксильным группам водородными связями.

При образовании из макромолекул целлюлозы волокон некоторые гидроксильные группы экранируются и тем самым становятся недоступными для молекул воды. Этим и объясняется, что количество молекул, приходящихся на глюкопиранозное кольцо для общего количества связанной воды $u_{св}$, составляет 1,6 и является почти в 2 раза меньше, чем для крахмала. Максимальная величина $\Delta\left(\frac{d}{n}\right)$ для целлюлозы в гигроскопической области составляет $=0{,}18$ Å, что меньше по сравнению с крахмалом почти в 13 раз.

Величины $\frac{d}{n}$ для всех глинистых минералов, кроме Коломыйской глины, получены на рентгеновском дифрактометре УРС-50ИМ, а для Коломыйской глины — с помощью рентгеновской камеры РКД.

Между соседними слоями Глуховецкого каолина в структуре пакетов существует жесткая связь, реализуемая водородными связями, которые возникают между поверхностными гидроксилами октаэдрической сетки и атомами кислорода тетраэдрической сетки. Поэтому проникновение молекул воды в пространство между структурными слоями и раздвижение их в направлении оси «с» не должно реализоваться. Нами зарегистрировано, что в пределах емкости мономолекулярной адсорбции величина d_{001} для Глуховецкого каолина остается постоянной, в пределах полимолекулярной адсорбции до влагосодержаний $u_{св}$ зарегистрировано увеличение $\frac{d}{n}$ (d_{001}) на 0,04 Å. Это, очевидно, связано с наличием блоковых дислокаций в кристаллической структуре и разрывом сетки гидроксильных групп в октаэдрической сетке.

Ход кривой $\frac{d}{n} = f(u)$ для Коломыйской глины таковой, как и для Глуховецкого каолина, однако, наличие в ней, кро-

ме каолинитовых частиц, пакетов монтмориллонита с включением гидрослюды сильно утрудняет анализ этих кривых даже в качественном отношении. Поэтому мы ограничились только фактическим изменением величин $\frac{d}{n}$ в области связанной влаги.

Характерной особенностью структуры бентонитов является то, что молекулы воды могут проникать между структурными слоями, вызывая их набухание.

Для Пыжевского и Черкасского бентонитов до $u \approx 4\%$ ($\varphi \approx 0{,}05$) величины $\frac{d}{n}$ остаются постоянными, значит, сорбция воды при этом происходит лишь на наружной поверхности кристаллов. Для значений $\varphi > 0{,}05$ в пределах емкости мономолекулярной сорбции для обоих бентонитов зарегистрировано увеличение значений $\frac{d}{n}$, соответственно равных, примерно, 1,87 и 2,78 Å. Эти различия могут быть объяснены характером упаковки молекул воды в междуслойном пространстве монтмориллонита.

Для Пыжевского бентонита молекулы воды образуют с основанием кремнекислородного тетраэдра решетки тетраэдры, для Черкасского бентонита расширение решетки вдоль оси «с» будет из всех возможных максимальным, молекулы воды размещены вертикально над центрами кислородных атомов кремнекислородного слоя.

Здесь, очевидно, играют роль следующие обстоятельства. Основным отличием Черкасского бентонита от других бентонитов, включая и Пыжевский, является повышенное содержание Fe^{3+} в октаэдрах (это, очевидно, следует связывать с его генезисом). У Черкасского монтмориллонита базальные рефлексы заметно ослаблены даже по сравнению с Пыжевским монтмориллонитом, что вызывается наличием катионов Fe в октаэдрах.

Структура Черкасского бентонита более несовершенна по сравнению с Пыжевским, что и определяет его несколько более высокую гидрофильность в пределах емкости монослоя в результате ослабленного взаимодействия смежных слоев, межслоевое пространство между которыми доступно для внедрения молекул дисперсной среды.

В пределах общего количества связанной влаги $u_{св}$ для Пыжевского бентонита $\Delta\left(\frac{d}{n}\right) = 3{,}87$ Å, что соответствует ситуации, когда молекулы воды образуют поверхности раз-

дела вода—вода тетраэдры (результирующее $\Delta(\frac{d}{n})$ может быть представлено в виде суммы 1,78 Å + 2,09 Å).

При этом в интервале $u_{св}$ для Черкасского бентонита имеем $\Delta(\frac{d}{n}) \approx 3{,}91$ Å, что, очевидно, соответствует упаковке молекул воды второго слоя между молекулами первого слоя и образованию между ними с помощью водородных связей упорядоченностей. В этом интервале влагосодержаний имеет место убывание значений дифференциальных энтропий ΔS_u поглощенной влаги.

Резкие границы для изменений величин $\frac{d}{n}$ отсутствуют, что прямо соответствует отсутствию резких границ между влагосодержаниями моносорбции и суммарного количества связанной влаги.

Для влагосодержаний $u > u_{св}$ расстояния d_{001} продолжают увеличиваться более резко.

V.

В пятой главе (стр. 137—173) описаны исследования влияния форм связи влаги, микроструктурных изменений ТДС на характер зависимостей параметров изо- и неизотермического переноса от влагосодержания и температуры.

Рассмотрены основные законы и коэффициенты влагопереноса, а также приведен обзор теоретических и экспериментальных работ по изучению механизма молекулярно-молярного переноса влаги в типичных ТДС.

До настоящего времени совершенно неизученным является вопрос о влиянии изменений микропористой структуры ТДС, являющейся своего рода транспортной артерией для переноса влаги и локализации молекул поглощенной ТДС влаги на характер зависимости параметров внутреннего влагопереноса от влагосодержания.

Одной из задач нашей работы является изучение этих вопросов на типичных ТДС.

Для исследования зависимостей коэффициента диффузии влаги a_m нами использовалась экспериментальная установка, которая основывается на применении нестационарного метода, предложенного А. В. Лыковым. Для изменения емкости слоя влажного тела в этой установке мы использовали дробный детектор (детектор отношений) на опорной частоте 465 кгц, что дает возможность избежать влияния амплитуды опорного сигнала на показания потенциометра

и обеспечить хорошую чувствительность устройства к изменению влагосодержания.

Исследование зависимости коэффициента δ от влагосодержания u всех образцов проведено с помощью стационарного метода по А. В. Лыкову.

Описана конструкция установки для определения коэффициентов α_m и δ, детектора отношений, а также методика проведения опытов на этих установках.

Для определения термодинамических параметров влагосодержания C_m, δ, $(\frac{\partial \mu}{\partial T})_u$ были использованы результаты сорбционных исследований при различных температурах, и они были вычислены дискретным дифференцированием.

При повышении температуры для всех форм связи и состояний поглощенной влаги в гигроскопической области значения коэффициента диффузии влаги α_m возрастают. Относительно наибольшее возрастание имеет место для влагосодержаний, соответствующих емкости монослоя u_m.

Перенос влаги в гигроскопической области в коллоидных телах, какими являются природные полимеры, может быть осуществлен как в виде пара (молекулярным эффузионным путем), так и в виде жидкости — пленочный перенос.

Величина $(\frac{\partial f}{\partial u}) \sim (\frac{\partial \varphi}{\partial u})_u$ в пределах u_m для крахмала убывает. Эквивалентный радиус молекулярного течения пара для этого интервала в силу неизменности $\frac{d}{n}$ остается постоянным. Суммарно это и приводит к уменьшению коэффициентов α_m.

Коэффициент δ с возрастанием влагосодержания увеличивается, что подтверждается на кривых $\delta = f(u)$, полученных опытным и расчетным путем.

Как следует из этих кривых, влага моносорбции является нетермоактивной. На расчетных кривых значение $\delta = 0$ соответствует значениям величин u_m, полученным из сорбционных данных на основе теории БЭТ, на опытных — значениям u_m, полученным из термограмм сушки.

Параметр C_m мало зависит от температуры, особенно для $u = u_m$. В первом приближении, имея в виду, что $C_m = f(u, T)$ можно считать, что C_m зависит только от влагосодержания.

С повышением влагосодержания значение C_m возрастает, примерно, после $u > u_m$ функция $C_m = f(u)$ имеет линейный характер.

При $T=297°K$ температурный коэффициент μ при увеличении $u\,(u<u_m)$ убывает, затем начинает возрастать. Характерно, что возрастание температурного коэффициента химического потенциала $(\frac{\Delta\mu}{\Delta T})_u$, характеризующего термическую влагопроводность, примерно, совпадает с началом увеличения значений $\frac{d}{n}$ при увеличении влагосодержания, что связано с началом разрыва межмакромолекулярных связей или с их ослаблением (раздвижка макромолекул).

Повышение температуры до 305°К и выше не меняет, в сущности, общего хода кривой $(\frac{\Delta\mu}{\Delta T})_u=f(u)$, однако минимум этой кривой сдвигается в сторону меньших влагосодержаний. При этом для $u>u_m$ (до значений $u\approx15—18\%$) имеет место возрастание коэффициента $(\frac{\Delta\mu}{\Delta T})_u$, что, очевидно, связано со значительным уменьшением значений ΔFu при повышении температуры в этом интервале влагосодержаний и раздвижкой макромолекулярных цепей крахмала. Для этого интервала влагосодержаний и температур регистрируется также значительное увеличение термоградиентного коэффициента, полученное как прямо опытным, так и расчетным путем.

Для амилопектина изменение межструктурных расстояний регистрируется в интервале влагосодержаний 10—20%, $\max\Delta(\frac{d}{n})\approx0{,}19$ Å.

Величины ΔFu для амилопектина выше по сравнению с крахмалом для соответствующих влагосодержаний и температур. Этот факт должен приводить к уменьшению возможностей трансляционных скачков молекул воды от активных сорбционных центров к другим (гидроксильные группы) в пределах емкости монослоя.

Величина $\Delta(\frac{d}{n})$ для амилопектина меньше по сравнению с крахмалом, что говорит о меньшем увеличении сорбционного объема, что должно также меньше снижать подвижность части сорбируемых молекул воды и меньше изменять конфигурационную энтропию молекул воды для соответствующих влагосодержаний с учетом гидрофильных свойств этих тел. Значит, коэффициент диффузии влаги a_m амилопектина имеет меньшие значения для соответствующих влагосодержаний и уменьшается несколько мень-

ше при повышении влагосодержания, что подтверждено прямыми опытными данными.

С повышением температуры коэффициент α_m увеличивается.

При $T_{ср}=302°K$ коэффициент $(\frac{\Delta\mu}{\Delta T})_u$ для амилопектина при $u<u_m$ вначале уменьшается, что является характерным для дисперсных тел. В интервале влагосодержаний, примерно, соответствующем увеличениям значений $\frac{d}{n}$, коэффициент $(\frac{\Delta\mu}{\Delta T})_u$ вначале немного увеличивается, что связано с уменьшением стерических препятствий для термодиффузионного перемещения влаги и относительно небольшим увеличением влагоаккумулирующей способности амилопектина. После значений $u>u_m$ коэффициент $(\frac{\Delta\mu}{\Delta T})_u$ продолжает монотонно уменьшаться.

Влагоаккумулирующая способность амилопектина, передаваемая расчетными зависимостями $C_m=f(u)$, в пределах емкости монослоя практически не зависит от температуры. Для $u>u_m$, как и для крахмала, величины C_m при увеличении влагосодержания возрастают, примерно, по линейному закону.

Коэффициент δ в интервале влагосодержаний $u>u_m$ увеличивается. В пределах $u<u_m$ термоактивность влаги очень мала.

Целлюлоза по сравнению с крахмалом и амилопектином является жестким полимером. Изменение величины $\frac{d}{n}$ в процессе сорбции влаги в интервале влагосодержаний 6—30% составляет всего 0,18 Å. Причем это небольшое изменение происходит непрерывно. Эти изменения, как и для амилопектина, немного меньше диаметра молекулы воды, следовательно, они связаны просто с некоторым изменением гибкости сегментов упакованных макромолекул.

Величины $(\frac{\Delta\mu}{\Delta T})_u$ в пределах емкости монослоя с увеличением влагосодержания уменьшаются коррелятивно с учетом зависимости u_m от температуры. Затем при более высоких температурах (305, 310°K) возрастают до влагосодержаний, определяемых, примерно, суммарной массой связанной влаги. Это должно быть связано с переходом некоторой части связанной влаги в объем.

На кривых $C_m(u)$ наблюдается слабо выраженная точка перегиба, примерно, соответствующая $u_{св}$. Для влагосодержаний $u > u_{св}$ зависимость $C_m(u)$ имеет линейный характер. Температурная зависимость C_m для фиксированных влагосодержаний также слабо выражена, правда, несколько сильнее по сравнению с крахмалом и амилопектином.

Зависимость термоградиентного коэффициента δ от влагосодержания в гигроскопической области имеет линейно возрастающий характер. Значения δ в этой области несколько меньше по сравнению с крахмалом и амилопектином. Это, очевидно, связано с жесткостью макромолекулярного строения.

Для слабо микрокристаллически набухающих глинистых коллоидных капиллярнопористых тел (Глуховецкий каолин и Коломыйская глина) в пределах емкости монослоя коэффициенты a_m несколько возрастают. В этих пределах влагосодержаний величины $\frac{d}{n}$ остаются постоянными. Поэтому основными центрами сорбции влаги при этом следует считать кривые участки кристаллов в местах сколов, нарушений структуры и разрывов связи.

Для Глуховецкого каолина размер микропор несколько больше по сравнению с Коломыйской глиной. Для удельных поверхностей соотношения противоположные.

С другой стороны известно, что в среднем связанная вода каолинита менее подвижна по сравнению с водой монтмориллонита. В каолините при малых влагосодержаниях молекулы воды образуют текстуру.

Учитывая эти обстоятельства, а также минералогический состав Глуховецкого каолина и Коломыйской глины, а также то положение, что основным механизмом переноса влаги для $u \approx u_m$ является эффузионный перенос в виде пара, становится понятной причина меньших значений коэффициента диффузии влаги для Глуховецкого каолина.

В пределах $u_{св}$ для обоих образцов коэффициент диффузии влаги a_m уменьшается. Это, очевидно, связано как с частичным микрокристаллическим набуханием этих образцов, так и с тем, что перенос влаги начинает совершаться как в виде пара, так и в виде жидкости.

В пределах капиллярноконденсированной влаги $u < u_{мг}$ коэффициенты a_m остаются, примерно, постоянными, что соответствует микрокапиллярному переносу влаги в виде жидкости диффузионно.

После $u > u_{мг}$ коэффициенты a_m несколько возрастают при повышении влагосодержания, что, очевидно, связано

с включением в перенос более крупных капилляров и возможностями пленочного переноса влаги.

В пределах емкости моносорбции $(\frac{\Delta\mu}{\Delta T})_u$ и для каолина сначала уменьшается, а затем несколько увеличивается, что при отсутствии микроструктурных изменений $(\frac{d}{n} = Const)$ нужно увязывать с неоднородностью сорбционных центров. Затем коэффициент $(\frac{\Delta\mu}{\Delta T})_u$ с повышением влагосодержания уменьшается. Для Коломыйской глины такое уменьшение характерно практически для всей гигроскопической области.

На кривых $C_m = f(u)$ выделяются, примерно, две области возрастания C_m, которые разделяются влагосодержанием емкости мономолекулярной сорбции. Такой характер изменения C_m с увеличением влагосодержания свидетельствует о том, что для повышения потенциала переноса влаги на единицу требуется все большая масса влаги.

В пределах $u < u_m$ зависимость C_m от температуры практически отсутствует.

Значения коэффициента δ для Коломыйской глины по сравнению с каолином при соответствующих влагосодержаниях выше, что, очевидно, связано с присутствием в каолине частично монтмориллонитовой компоненты и более высокой гидрофильности Коломыйской глины.

Из опытных кривых $\delta = f(u)$ можно сделать вывод, что влага моносорбции так же практически не термоактивна. Максимум кривой $\delta = f(u)$ соответствует, примерно, границе максимального гигроскопического влагосодержания. Подтверждением этому может служить смещение максимума кривой $\delta = f(u)$ при повышении температуры в сторону меньших влагосодержаний.

В области влажного состояния коэффициент δ с повышением влагосодержания уменьшается, что связано с переносом влаги в виде жидкости.

Таким образом, такие малые изменения микрокристаллических параметров $\frac{d}{n}$ при повышении влагосодержания, какие имеют место для Глуховецкого каолина и Коломыйской глины, не играют роли в изотермическом и неизотермическом влагопереносе влаги для гигроскопической области.

Для сильно набухающих глинистых материалов (Черкасский и Пыжевский бентониты) изменение величины $\frac{d}{n}$

в процессе сорбционного поглощения влаги нами зарегистрировано уже для значений $\varphi > 0{,}05$, т. е. в пределах емкости монослоя.

Коэффициенты a_m для Черкасского и особенно Пыжевского бентонита имеют большие значения по сравнению с таковыми для Глуховецкого каолина и Коломыйской глины в пределах емкости монослоя. Подвижность молекул воды для бентонитов интенсивнее, что и приводит к интенсификации переноса влаги в виде пара эффузионным путем. Наиболее сильное увеличение коэффициентов a_m надо увязывать с влагой межслоевой адсорбции, которая соответствует влагосодержаниям, начиная с которой величины $\frac{d}{n}$ для бентонитов начинают увеличиваться.

Меньшие значения a_m для Черкасского бентонита по сравнению с Пыжевским, очевидно, следует увязывать с размещением молекул сорбированной воды непосредственно под центрами кислородных атомов кремнекислородных слоев. Поэтому, вероятно, такая топография сорбированных молекул воды составляет своего рода стерические «препятствия» для свободных трансляционных перескоков молекул воды вдоль сорбционной поверхности.

Максимум кривых a_m для бентонитов, как и для других глинистых минералов, приходится, примерно, на влагосодержание моносорбции u_m.

При повышении температуры этот максимум в соответствии с характером температурного изменения величин u_m смещается в сторону меньших влагосодержаний.

В пределах влагосодержаний, соответствующих связанной влаге, но больших u_m, для всех температур коэффициенты a_m уменьшаются. Это уменьшение простирается и дальше, примерно, до максимального гигроскопического влагосодержания.

Такое уменьшение следует связывать с увеличением сорбционного объема, с раздвижением межслоевого пространства бентонитов, уменьшением подвижности отдельных групп молекул воды, а также с тем, что перенос влаги начинает происходить и в виде жидкости.

При повышении температуры коэффициенты a_m для всех влагосодержаний увеличиваются.

Для всех температур коэффициент $\left(\frac{\Delta\mu}{\Delta T}\right)_u$ для Пыжевского бентонита до влагосодержания $u \approx u_m$ возрастает, а затем уменьшается. Для Черкасского бентонита за-

висимость более сложная, что, очевидно, связано с более сильной неоднородностью его адсорбционной поверхности.

На кривых $C_m = f(u)$ для бентонитов также выделяются две области неодинакового увеличения C_m. Первая — область менее сильного увеличения оканчивается влагосодержаниями, соответствующими границе связанной влаги. В пределах этой области влагосодержаний изотермическая влагоемкость C_m практически не зависит от температуры.

Расчетные зависимости термоградиентного коэффициента δ бентонитов от влагосодержания имеют возрастающий характер.

Опытные зависимости $\delta = f(u)$ аналогичны таковым для глин. Влага моносорбции практически нетермоактивна. Максимум кривых $\delta(u)$ соответствует максимальному гигроскопическому влагосодержанию и коррелирует с его температурными изменениями.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Исследовано совокупное влияние изменений расстояния между структурными элементами ТДС согласно классификации А. В. Лыкова (крахмал, амилопектин, целлюлоза, Глуховецкий каолин, Коломыйская глина, Пыжевский и Черкасский бентониты) и форм связи поглощенной ими влаги на параметры внутреннего влагопереноса для гигроскопической области.

2. Показана пригодность для регистрации изменений межструктурных расстояний $\frac{d}{n}$ в процессе сорбции влаги объектами исследований методик, основанных на использовании малоуглового рассеяния рентгеновских лучей при использовании рентгеновской камеры типа Катца и в некоторых случаях камеры РКД, а также рентгеновского дифрактометра УРС-50ИМ.

3. Разработана методика подготовки и герметической упаковки влажных образцов фиксированного влагосодержания для исследования рентгеноструктурными методами изменений межструктурных расстояний микронабухающими дисперсными телами при сорбции ими влаги.

4. Изучены основные физико-химические (микроструктура с помощью рентгеновских и электронномикроскопических исследований; гранулометрический, химический состав и др.) дифференциальные водоудерживающие (с помощью методов изотерм сорбции—десорбции при использовании вакуумной

сорбционной установки, термограмм сушки, индикатора по Думанскому и интегральных теплот смачивания), а также структурно-геометрические (распределение пор по размерам, удельная поверхность) свойства образцов объектов исследования.

5. Установлено значение разрыва межмолекулярных и других межструктурных связей в процессе предварительного увлажнения образцов на величины характерных влагосодержаний для моно- и полимолекулярной сорбции (емкость монослоя, общее количество связанной влаги), которые получаются из термограмм сушки и изотерм десорбции по теории БЭТ.

6. Установлено, что дифференциальные термодинамические функции гигроскопической влаги, поглощенной исследуемыми телами, определяются не только их общим влагосодержанием, но и формами связи влаги, характером межструктурных связей, доступностью активных сорбционных центров для молекул воды. Это четко прослеживается на телах, имеющих одинаковый химический состав (крахмал, амилопектин, целлюлоза), но различное строение, а также на глинистых материалах с различным (жестким и эластичным) сочленением межструктурных пакетов. Дифференциальные энтропии наиболее чувствительны к смене форм связи и локализации влаги в твердых дисперсных телах.

7. Показано, что увеличение межструктурных расстояний $\frac{d}{n}$, фиксируемых малоугловым рассеянием рентгеновских лучей, для крахмала, амилопектина и целлюлозы в процессе сорбции влаги находится в прямой связи с разветвленностью макромолекулярных цепей и их упаковкой. Высказаны некоторые соображения относительно локализации и доступности молекул сорбируемой воды к активным гидроксильным центрам этих природных полимеров.

8. Зарегистрировано небольшое изменение межплоскостных расстояний (0,04 Å) в процессе сорбции влаги для Глуховецкого каолина, который обычно считается жесткопакетным глинистым минералом. Такое проникновение молекул воды в межслоевое пространство обусловлено, очевидно, локализацией молекул воды в углублениях колец оснований кремнекислородных тетраэдров.

9. Указывается на различие возможных локализаций молекул сорбируемой влаги в межпакетном пространстве Пыжевского и Черкасского бентонитов. В начале процесса сорбции ($\varphi \approx 0{,}5$) воды в бентонитах происходит лишь на на-

ружной поверхности кристаллов. Изменения межпакетных расстояний этих бентонитов в процессе сорбции влаги соответствуют модельным представлениям Баршада.

В пределах емкости монослоя для Пыжевского бентонита молекулы воды образуют с основанием кремнекислородного тетраэдра решетки тетраэдры, для Черкасского бентонита — молекулы воды размещены вертикально над центрами кислородных атомов кремнекислородного слоя (раздвижение межпакетных расстояний — из всех возможных максимальное). Это, очевидно, связано с повышенным содержанием Fe^{3+} в октаэдрах Черкасского бентонита по сравнению с Пыжевским.

Для второго слоя сорбируемых молекул воды характерна такая ситуация: в Пыжевском бентоните молекулы воды образуют тетраэдры на поверхности раздела вода—вода, в Черкасском — молекулы второго слоя локализуются между молекулами первого слоя.

Это обуславливает более высокую подвижность молекул воды на Пыжевском бентоните.

10. Проведено опытное определение зависимости коэффициента диффузии влаги a_m и термоградиентного коэффициента δ от влагосодержания и температуры объектов исследования.

Для определения коэффициента a_m использован нестационарный метод А. В. Лыкова в модификации его В. Д. Ермоленко. Регистрация постоянства влагосодержаний на границах тел проводилась с помощью дробного детектора на опорной частоте 450 кгц. Определение коэффициента δ выполнено стационарным методом по А. В. Лыкову с некоторым методическим усовершенствованием в смысле увеличения поточности измерений.

11. На основе данных сорбционных измерений при различных температурах (273—313°К) рассчитаны зависимости термодинамических параметров влагопереноса: температурного коэффициента химического потенциала $\left(\frac{\Delta\mu}{\Delta T}\right)_u$ изотермической влагоемкости C_m и коэффициента δ от влагосодержания.

12. Все опытные и расчетные данные проанализированы на основе молекулярно-физических и термодинамических представлений относительно изотермического и неизотермического влагопереноса в дисперсных телах, развиваемых в работах А. В. Лыкова и его учеников. Для этой цели использованы также наши данные относительно форм связи

поглощенной влаги и ее локализации в микропористой структуре твердых дисперсных тел.

13. Показана роль форм связи влаги, поглощенной объектами исследования, ее локализации и изменений межструктурных расстояний на характер зависимости коэффициентов α_m и δ от влагосодержания в гигроскопической области и частично в области влажного состояния тел при различных температурах.

Коэффициент α_m в пределах емкости моносорбции увеличивается при повышении влагосодержания. Темп повышения и численные значения коэффициента α_m в значительной степени определяются микроструктурой тел (разветвленность и упаковка структурных элементов, жесткость, эластичность) и ее изменением в процессе моносорбции. В пределах общего количества связанной влаги коэффициент α_m уменьшается, что связано со сменой механизма переноса — в эффузионный перенос пара включается перенос влаги в виде жидкости, а также со степенью увеличения сорбционного объема (раздвижкой структурных элементов) и снижением подвижности части сорбируемых молекул воды.

Обращает на себя внимание факт более высокой подвижности молекул воды монослоя в бентонитах по сравнению с каолинитами.

Коэффициент δ в гигроскопической области возрастает. Такой характер имеют и расчетные кривые $\delta = f(u)$.

Максимуму кривой $\delta = f(u)$ для всех образцов соответствует максимальное гигроскопическое влагосодержание $u_{мг}$. Положение максимума кривой $\delta = f(u)$ коррелирует с изменением $u_{мг}$ при повышении температуры. Для влагосодержаний $u > u_{мг}$ коэффициент δ уменьшается. Влага моносорбций является практически не термоактивной.

14. На кривых $C_m = f(u)$ для всех образцов выделяется точка перегиба, которая соответствует, примерно, связанной влаге для конкретных образцов.

В пределах емкости монослоя влагоемкость C_m практически не зависит от температуры. Более интенсивное увеличение C_m при повышении влагосодержания имеет место для всех образцов при $u > u_{св}$.

15. Характер зависимостей $\left(\frac{\Delta\mu}{\Delta T}\right)_u = f(u)$ для всех образцов и температур в значительной степени связан с неоднородностями сорбционной поверхности и микроструктурными изменениями.

16. Высказаны некоторые общие соображения относительно влияния на вид зависимостей параметров изотермического и неизотермического влагопереноса от влагосодержания изменения структурных элементов тел, локализации влаги, топографии сорбционных активных центров.

Основные результаты работы были доложены на Всесоюзной межвузовской научной конференции по новым физическим методам обработки пищевых продуктов (Воронеж, 1968), на третьем Всесоюзном совещании по электрической обработке материалов (Кишинев, 1971), на IV Всесоюзном совещании по тепло- и массообмену (Минск, 1972), на отчетных конференциях кафедры физики Ивано-Франковского педагогического института им. В. С. Стефаника (1969—1973) и опубликованы в следующих работах:

1. Дущенко В. П., Панченко М. С., Бельдий В. В., Лесной И. П., Плотницкий Б. Ф. О гидрофильности некоторых дисперсных пищевых продуктов. Тезисы докладов на Всесоюзной межвузовской научной конференции по новым физическим методам обработки пищевых продуктов. Воронеж, 1968, стр. 11—12.

2. Дущенко В. П., Плотницкий Б. Ф., Дрынь А. П. Некоторые вопросы взаимодействия и локализации воды в коллоидных капиллярнопористых телах для гигроскопической области. В сб.: Тепло- и массоперенос, т. 6. Тепло- и массоперенос в капиллярнопористых телах и процессах сушки. Минск, ИТМО, 1972, стр. 61—65.

3. Дущенко В. П., Андрианов В. М., Кучерук И. М., Плотницкий Б. Ф. Параметры теплопереноса в некоторых влажных твердых дисперсных телах при отрицательной температуре. В сб.: Тепло- и массоперенос, т. 7. Переносные свойства вещества. Минск, ИТМО, 1972, стр. 239—243.

4. Плотницкий Б. Ф., Дущенко В. П. Рентгенографическое исследование локализации гигроскопической влаги в коллоидных капиллярнопористых телах с эластичной структурой. В сб.: Физика твердого тела, Киев, КГПИ. 1972, стр. 97—100.

5. Плотницкий Б. Ф., Дущенко В. П., Сиднев П. П. О методике малоуглового рентгеноструктурного исследования набухания твердых дисперсных тел. В сб.: Физика твердого тела, Киев, КГПИ, 1972, стр. 101—104.

6. Дущенко В. П., Плотницкий Б. Ф. Совместное влияние форм связи и локализации поглощенной коллоидными капиллярнопористыми телами влаги на коэффициент диффузии влаги. В сб.: Физика твердого тела, Киев, КГПИ, 1973, стр. 3—6.