

DOI: 10.32864/polymmattech-2020-6-3-29-37

УДК 676.072

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ АНАЛИЗА РАЗМЕРА ПОР БАРЬЕРНЫХ БУМАГ

М. А. ЗИЛЬБЕРГЛЕЙТ<sup>1+</sup>, В. И. ТЕМРУК<sup>2</sup>, Т. А. ЛОБАН<sup>2</sup>, О. И. МАЕВСКАЯ<sup>2</sup>, М. О. ШЕВЧУК<sup>1</sup>, С. В. НЕСТЕРОВА<sup>1</sup>, П. А. ЧУБИС<sup>1</sup>, Ю. А. КЛИМОШ<sup>1</sup>, Т. В. КАМЛЮК<sup>1</sup>, В. Г. МАРЗАН<sup>1</sup>, И. А. ХМЫЗОВ<sup>1</sup><sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Беларусь<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Беларусь

*Бумага представляет собой экологичное сырьё, следовательно, исследование свойств изделий из неё является достаточно актуальной задачей на сегодняшний день. Так, применение бумажных материалов с барьерными свойствами не только положительно сказывается на экологии, но и удобно с практической точки зрения, так как в отличие от синтетических материалов в бумаге есть возможность регулировать размер пор. В тоже время определение размера пор в таких материалах наталкивается на определенные трудности, связанные со спецификой свойств целлюлозы, а также особенностями процесса производства бумаги. Целью данного исследования является оценка правдоподобности и технологичности определения размера пор бумажных материалов. Рассмотрены основные преимущества и недостатки таких методов определения размеров пор, как электронная сканирующая микроскопия, световая микроскопия, метод ртутной порометрии, методы фильтрации, метод выдавливания пузырька, метод определения гидравлического радиуса пор. Установлено, что наиболее объективным методом, который характеризует верхний предел пропускной способности бумажного материала, является фильтрация осадков нерастворимых неорганических солей. Также к наиболее достоверным можно отнести определение размера пор при пропускании воздуха через бумагу. В то же время все приведенные в статье методы анализа являются вполне работоспособными при условии сравнительных исследований и учетывании условий определения.*

**Ключевые слова:** бумага, барьерное свойство, экология, определение размера пор, удельная поверхность, воздухопроницаемость, фильтрующая способность, пористость.

## COMPARATIVE EVALUATION OF METHODS OF PAPER PORE SIZE ANALYSIS

M. A. ZILBERGLEIT<sup>1+</sup>, V. I. TEMRUK<sup>2</sup>, T. A. LOBAN<sup>2</sup>, O. I. MAEVSKAYA<sup>2</sup>, M. A. SHAUCHUK<sup>1</sup>, S. V. NESTEROVA<sup>1</sup>, P. A. CHUBIS<sup>1</sup>, YU. A. KLIMOSH<sup>1</sup>, T. V. KAMLKYUK<sup>1</sup>, V. G. MARZAN<sup>1</sup>, I. A. KHMZYOV<sup>1</sup><sup>1</sup>Belarusian State Technological University, Sverdlova St., 13a, 220006, Minsk, Belarus<sup>2</sup>Institute of General and Inorganic chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Surganova St., 9/1, 220072, Minsk, Belarus

*Paper is an environmentally friendly raw material, therefore, the study of the properties of products made of it is quite an urgent task today. The use of paper materials with barrier properties not only has a positive impact on the environment, but also is convenient from a practical point of view, since unlike synthetic materials in paper it is possible to adjust the pore size. At the same time, determining the pore size in such materials encounters certain difficulties associated with the specific properties of cellulose, as well as the peculiarities of the paper production process. The purpose of this study is to assess the plausibility and manufacturability of determining the pore size of paper materials. The main advantages and disadvantages*

\* Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: mazi@list.ru

*of such methods of pore size determination as electron scanning microscopy, light microscopy, mercury porometry method, filtration methods, bubble extrusion method, method of determining the hydraulic pore radius are considered. It is established that the most objective method, which characterizes the upper limit of the paper material throughput, is the filtration of insoluble inorganic salts precipitates. Also, the most reliable is the determination of the size of the pores when air passes through the paper. At the same time, all the methods of analysis, given in the article, are quite workable under the condition of comparative studies and taking into account the conditions of definition.*

**Keywords:** paper, barrier property, ecology, pore size determination, specific surface area, air permeability, filtration capacity, porosity.

## Введение

Проблемы экологии, только возросшие за последние годы, вынудили вновь обратить свое внимание на бумажные материалы с барьерными свойствами [1, 2]. Такие материалы ранее широко и успешно использовались для очистки жидких пищевых продуктов (молоко, пиво, вино, растительное масло), технических жидкостей (моторное топливо, смазочно-охлаждающие жидкости, гидрожидкости), фильтрации воздуха от аэрозолей (защита органов дыхания). Тут же следует отметить, что одним из способов придания бумаге жиростойкости является регулирование, точнее сказать, попытка максимально уменьшить размер пор в бумаге. В настоящее время бумажные материалы частично сохранили свои позиции для фильтрации в практике химических лабораторий и финишной стерилизации медицинских инструментов, тонкой очистки продуктов, нефтехимических производств.

Известны различные способы получения пористых материалов из полимеров [3–5]. Так, возможно введение газовой фазы в полимерную среду, например в растворы и расплавы полимеров, в сырые резиновые смеси. В качестве газовой фазы используют азот, углекислый газ, низкокипящие жидкости (метилхлорид). Находят также применение неорганические соли, которые выделяют газ при высокой температуре или органические порообразователи, которые разлагаются при нагреве, а также газообразные продукты полимеризации. Все перечисленные методы сложны в аппаратном оформлении и иногда пожаро- или взрывоопасны.

В отличие от синтетических полимеров бумажные материалы кроме своей экологической чистоты позволяют чрезвычайно легко регулировать основной показатель барьерных свойств таких материалов — размер пор. Размол в воде от градуса помола 18 °ШР до 80 °ШР позволяет регулировать пористость таких материалов в пределах 30–70% [6].

В то же время определение размера пор в таких материалах наталкивается на определенные трудности, связанные со спецификой свойств целлюлозы, а также особенностями процесса производства бумаги.

**Цель работы** — оценка правдоподобности и технологичности определения размера пор бумажных материалов.

## Материалы и методы исследований

Для измерения удельной поверхности использовали прибор «AUTOSORB» («Quantachrom», США). Адсорбтивом являлся газообразный азот, измерение проводили при температуре кипения жидкого азота 77 К. Расчет удельной поверхности проводили в области мономолекулярного слоя газа на поверхности изучаемого образца по изотерме сорбции–десорбции, где относительное давление газа было  $P/P_0 < 0,3$  с учетом посадочной площадки атома азота.

Для определения сжимаемости бумаги использовали прибор «SE 114» («L&W Bendtsen tester», Швеция).

Толщину бумаги измеряли на толщиномере «ТБК-Т» (ООО «Тригла», Украина) с оптическим датчиком и электронной системой вывода. Дискретность изменения перемещений — 0,001 мм.

Воздухопроницаемость бумаги измеряли на приборе Герлея «MT-179» (ООО «Метротекс», Россия) и дензиметре Шоппера согласно ГОСТ 13525.14.

Фильтрующую способность измеряли по ГОСТ 7584, используя в качестве жидкости для фильтрования воду и толуол.

## Результаты и их обсуждение

Наиболее легко в бумажных материалах измеряется пористость. Даже такой простой метод как сравнение истинной плотности целлюлозы с плотностью испытуемого материала при использовании чувствительных электронных измерителей толщины дает вполне приемлемые для практики результаты. Тем не менее при переходе к определению размера пор в бумажном материале появляются определенные проблемы, что связано с особенностью строения бумажного листа.

Среди методов определения размеров пор на первом месте находится сканирующая электронная микроскопия. Однако имеется ряд замечаний, которые характеризуют этот метод как самый дорогостоящий и самый трудоемкий. Ввиду особенностей строения бумажного волокна (превышение длины над диаметром на два порядка), осаждение в первую очередь волокна с большими размерами при получении бумаги приводит к тому, что бумажный лист имеет вид, который весьма условно представлен на рис. 1, 2.



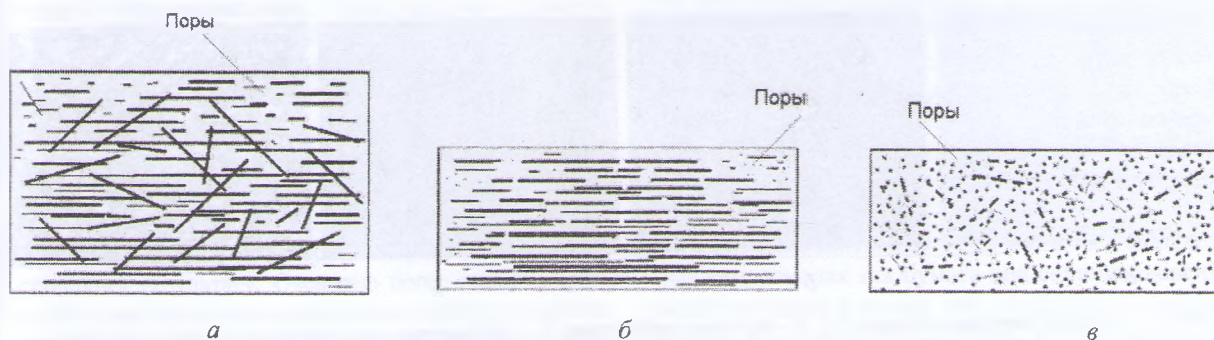


Рисунок 1 — Модель распределения пор в бумажном листе в  $X, Y, Z$  направлениях:  $a$  — срез в плоскости листа;  $b$  — продольный срез;  $c$  — поперечный срез

Fig. 1 — Model of pore distribution in a paper sheet in  $X, Y, Z$  directions:  $a$  — slice in the plane of the sheet;  $b$  — longitudinal slice;  $c$  — transverse slice

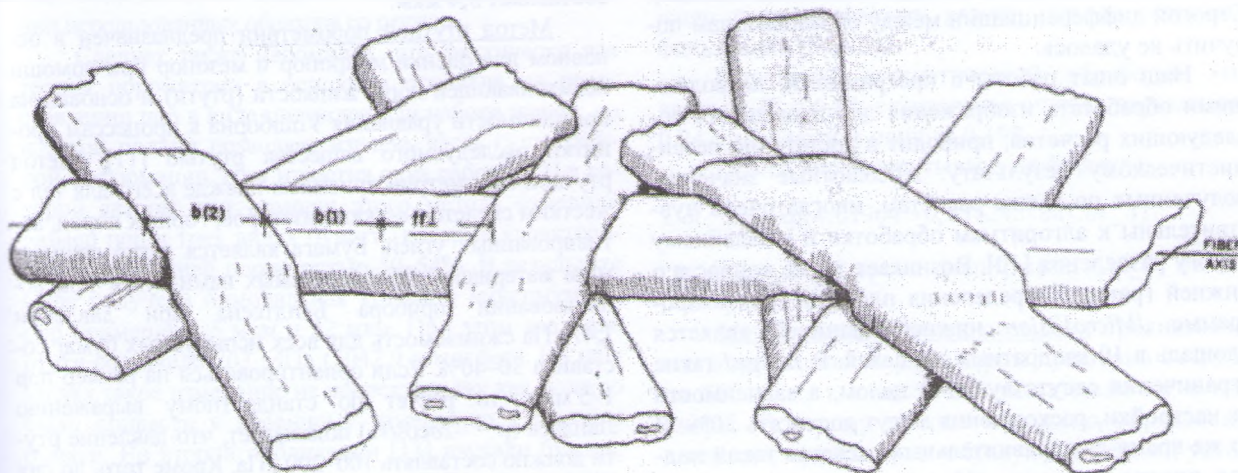


Рисунок 2 — Структура бумаги согласно [7]

Fig. 2 — Structure of paper by [7]

Кроме того, технология производства бумаги (непрерывно движущаяся сетка) приводит к тому, что волокна в машинном направлении укладываются примерно параллельно ходу движения сеточной части бумагоделательной машины.

Очевидно, что из-за анизотропного строения при измерении в трех перпендикулярных направлениях свойства бумажного листа, а следовательно и размер пор, принципиально различаются. Кроме того по направлению  $Z$  свойства бумаги меняются из-за того, что в первую очередь на сеточной стороне осаждаются волокна большего размера. Плоскость  $XY$  также характеризуется термином «облачность» («просвет»), что свидетельствует о неравномерности толщины. Поэтому в идеале необходимо иметь соответствующие характеристики (размер пор), измеренные в трех перпендикулярных направлениях.

Электронный микроскоп сканирует лишь незначительную часть поверхности объекта. Если речь идет о полимерах, например о полимерной пленке, то разнородность по сравнению с бумагой там незначительная. Однако для бумаги, как уже ранее было отмечено, такая работа должна быть выполнена на большой статистической выборке, что значительно удорожает и усложняет процесс оценки пор. До сих пор мы не встречали

обоснование объема выработки для проведения соответствующих исследований.

Еще одним методом исследования пор, находящихся на поверхности материала, является оптическая микроскопия. Наиболее совершенные оптические микроскопы, работающие в отраженном свете, позволяют добиться 1000-кратного увеличения. Такое увеличение позволяет оценить размеры плоских пор, начиная примерно с 1–2 мкм. Полученное цифровое изображение сохраняется чаще всего в формате *jpeg*. Наш опыт работы с такими изображениями показывает, что их качество при таком увеличении невысокое, и одним из лучших способов фильтрации в данном случае являются технологии Ретинекс или метод «Нечеткая маска» [8, 9]. Данный подход основан на устранении локальной неоднородности освещенности, что позволяет восстановить детали и цвет. К одному из недостатков всех методов фильтрации изображения относится отсутствие четких правил остановки: либо следует довериться программе, либо перейти на так называемое ручное управление. Это же утверждение относится и к последующей кластеризации (сегментации). На рис. 3 представлен снимок образца бумаги ГС до и после обработки по технологии Ретинекс. Расчет для этого образца дает следующие значения среднего размера открытых пор на поверхности:



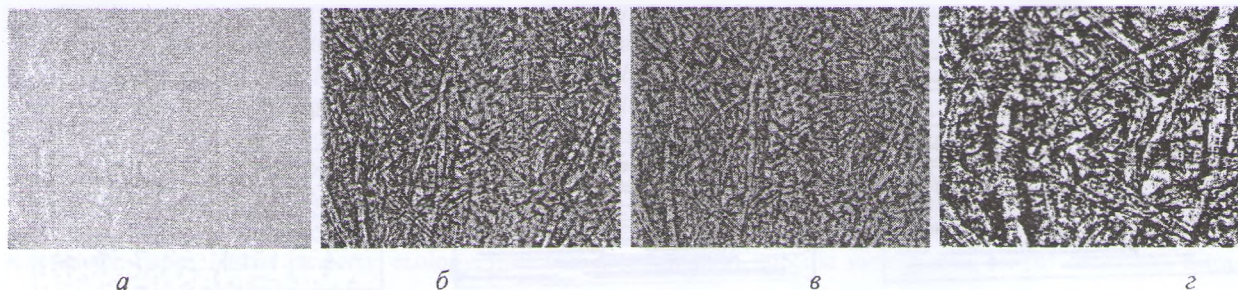


Рисунок 3 — Снимок поверхности бумаги ГС: *a* — исходное изображение; *b* — изображение после обработки по технологии Ретинекс; *в* — изображение после кластеризации ( $n = 2$ ); *г* — изображение после бинаризации (двухцветное черно-белое)

Fig. 3 — A picture of the surface of the GS paper: *a* — the original image; *b* — the image after processing by Retinex technology; *в* — the image after clustering ( $n = 2$ ); *г* — the image after binarization

4–5 мкм (Ретинекс), 3–4 мкм («Нечеткая маска»). Строгой дифференциации между образцами нам получить не удалось.

Наш опыт работы с программами, позволяющими обработать изображения для проведения последующих расчетов, приводит к достаточно пессимистическому результату. Абсолютные значения, полученные по таким расчетам, иногда очень чувствительны к алгоритмам обработки и к заданному порогу разделения [10]. Возникает также вопрос и о нижней границе определения площади. Так в программе *JMicroVision* нижней границей является площадь в 10 квадратных пикселей. В *ImageJ* такие ограничения отсутствуют. В целом, в зависимости от настройки, расхождения могут достигать 30%. В то же время для сравнительных расчетов такой подход вполне приемлем. Независимо от технологии обработки изображений порядок и соотношение результатов всегда соблюдаются.

На рис. 4 приведены электронные микрофотографии бумаги в состав, которой входит наполнитель до и после кластеризации. Средний радиус пор, незаполненных наполнителем, полученный по данным электронной микроскопии для этого участка,

составляет 3,4 мкм.

Метод ртутной порометрии предназначен в основном для оценки микропор и мезопор при помощи несмачивающей поры жидкости (ртути) и основан на применимости уравнения Уошборна к процессам пропитки исследуемого вещества ртутью [11]. Метод ртутной порометрии приемлем прежде всего для тел с жестким скелетом — катализаторов, горных пород, активированных углей. Бумага является легко сжимаемым материалом. У испытуемых нами бумаг при использовании прибора Бендтсена при давлении 1,47 кПа сжимаемость для всех испытуемых бумаг составила 30–40%. Если ориентироваться на размер пор 1–5 мкм, то расчет по стандартному выражению Лапласа ( $p = -2\sigma\cos\theta/r$ ) показывает, что давление ртути должно составлять 100–200 кПа. Кроме того, до сих пор окончательно не определен угол смачивания поверхности бумаги ртутью. При введении в расчет стандартных колебаний угла смачивания 130–180°, принятых для различных материалов и давлении ртути 0,2 кПа, по нашим расчетам размер пор может колебаться от 3,1 мкм до 4,8 мкм. Проверить, происходят ли необратимые изменения в бумаге при ее анализе методом ртутной порометрии, представляется нам

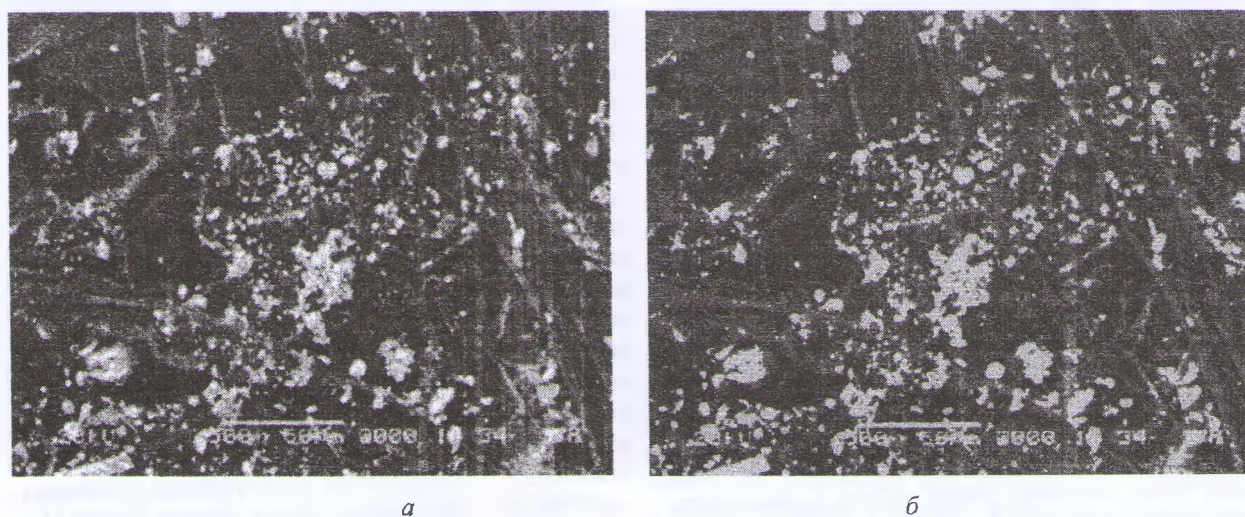


Рисунок 4 — Электронные микрофотографии наполненной мраморным кальцитом бумаги: *a* — исходное изображение; *б* — изображение после кластеризации ( $n = 3$ )

Fig. 4 — Electronic microfotos of paper filled with marble calcite: *a* — initial image; *б* — image after clustering ( $n = 3$ )



крайне затруднительным. Единственным приемом для такой проверки является удаление в вакууме ртути из образца и определение сорбции азота или аргона со сравнением сорбции такого же образца до момента применения измерений при помощи ртути. Данный прием крайне затруднителен и к тому же не может гарантировать, что результат сорбции инертного газа окажется хорошим доказательством, так как перестройка может привести к тому же суммарному количественному результату. Очевидно более рациональным является исследование прочностных свойств бумаги после ртутной порометрии. Однако, как уже было выше сказано, удалению ртути из образца после испытаний сопряжено со значительными сложностями. Вторым и более значительным возражением против использования такой методики является необходимость утилизации использованных образцов со ртутью.

Следует также напомнить, что фактически вся теория порометрии в основном основана на представлении пор в виде цилиндра или набора шаров, но и такой подход позволяет извлечь часть существенной информации. Нам известна одна работа [12] в которой авторы при помощи этого метода измерили размер пор в трех видах бумаги, которые характеризовались средней пористостью 50–54%. В результате была получена бимодальная кривая с максимумами пор примерно 1,5 мкм и 22 мкм. При этом давление ртути составило 207 МПа (2042,9 атмосфер). На наш взгляд такое измерение не корректно, так как должно было привести к коренному изменению структуры бумаги. Во второй публикации [13] изучали бумагу, изготовленную из термомеханической массы с пористостью 74,5%. В результате исследований авторы пришли к мнению, что размер пор составил 2,8 мкм. К сожалению, давление ртути, при котором происходило измерение, в работе не указано.

Одним из простых способов, характеризующим размер пор, является фильтрование свежеприготовленных осадков неорганических соединений [14]. Тут следует упомянуть, что в первых методиках использовали суспензию коллоидных частиц золота стандартных размеров. Такой подход сохранен в отечественных стандартах до настоящего времени. Там он существует как метод определения разделительной способности. Например, фильтр «белая лента» («ЛенРеактив», Россия) должен задерживать осадки холодноосажденного серноокислого свинца, фильтры «синяя лента» — сульфата бария, «черная лента» — углекислого цинка, «красная лента» — горячеосажденного серноокислого свинца, «желтая лента» — гидроксида железа.

Надо отметить, что использование строго тарированных частиц золота в сочетании с электронной микроскопией сохранился и используется при исследовании пористости полимерных мембран [15].

Диаметр пор также косвенно оценивают по фильтрующей способности 10 мл воды, выраженной в секундах. В результате размер пор для этих материалов соответственно равен 8–12, 2–3, 12–15, 5–8, 8–12 мкм. Несмотря на кажущуюся простоту, такой подход, на наш взгляд достаточно эффективен, так

как фактически характеризует максимальный размер пор. Выше данной величины проникновение частиц в сопоставимых условиях представляется маловероятным. Этот подход также трудоемок, так как корректное исследование должно включать измерение частиц осадка седиментационным или каким либо другим способом, а также необходим контроль за состоянием фильтрата.

Метод фильтрации воды вызывает определенные вопросы, так как бумага при соприкосновении с водой набухает и размер пор, скорее всего, увеличивается. В то же время методика проведения анализа несложная и хорошо воспроизводится (ГОСТ 7584).

Ниже мы приводим данные, собранные нами у различных производителей бумажных материалов с барьерными свойствами (табл. 1), а также приводим нашу попытку связать размер пор со скоростью фильтрации (рис. 5).

Результаты статистической обработки этих данных:  $R^2 = 0,88$ ; стандартная ошибка определения 0,242; абсолютная ошибка 0,198.

Размер пор рассчитывали по формуле:

$$Col\_2 = \exp(4,07904 - 0,633243 \cdot \ln(Col\_1)),$$

где  $Col\_1$ , с — время фильтрации;  $Col\_2$ , мкм — размер пор.

Метод выдавливания пузырька предназначен для определения пор размером примерно от 20 нм до 500 мкм, т. е. частично захватываются и мезопоры. В основу метода положено определение давления, при котором образуются первый устойчивый поток пузырьков. Расчет ведется по классической формуле Лапласа. Согласно методике образец смачивают стандартной жидкостью, наиболее часто это вода и спирт. Как ранее уже отмечалось, имеются сомнения в применении воды для целлюлозосодержащих материалов. Кроме того, при изменении размера поры от 0,1 мкм до 1 мкм давление изменяется от 1450 кПа до 145 кПа. У сухой бумаги сопротивление продавливанию находится в пределах 200–300 кПа. При увлажнении потеря прочности, как правило, составляет 30–70%. Например, сопротивление продавливанию во влажном состоянии бумаги марки Ф должно быть не менее 5кПа. (Бумага фильтровальная ГОСТ 1202). Если бумага не рвется благодаря поддерживающей сетке, то очевидно, что волокна, смоченные водой, расступаются под действием воздуха. Это неудивительно, так как целлюлоза при увлажнении характеризуется точкой стеклования порядка 20 °С. Сетка волокна, несомненно, менее прочная, чем индивидуальное волокно. Из экспериментальных данных известно, что замена пропиточной жидкости приводит к несопадающим результатам, что, скорее всего, связано с различным эффектом смачивания. К тому же из опыта эксплуатации установок, измеряющих размер пор по этому методу, известно, что скорость подъема давления может оказать значительное влияние на результат.

Таблица 1 — Характеристики фильтровальной бумаги  
Table 1 — Characteristics of filter paper

Тип бумаги	Скорость филтрации, сек/10 мл	Размер пор, мкм (среднее значение)
3 h	30	7,5
3 m/N	30	8,5
15	25	10,0
3 hw	20	10,0
3w	15	11,0
53	18	10,0
4 b	22	10,0
603/N	8	13,0
6	15	11,5
100/N	30	7,0
5H/N	3	20,0
1001	110	2,5
1002	28	8,0
1003	10	13,5
3 S/h	55	6,0
1288	10	13,5
1289	20	10,0
1292	50	6,5
1290	100	4,0
1291	180	2,5
Munktell № 1	40	10,0
Munktell № 2	60	8,0
292	45	6,5
292a	60	6,5
293	300	1,5
20	11	13,5
5	9	20,0
3	11	10,0
150	13	9,0
1F	29	5,5
106	75	3,5
120H	160	1,5
00H	160	1,5
006	75	3,5
00A	48	4,5
00K	29	5,5
00M	13	9,0
00R	11	10,0
388	10	13,5
389	20	10,0
390	50	4,0
391	100	2,5
392	180	6,5
393	250	1,5



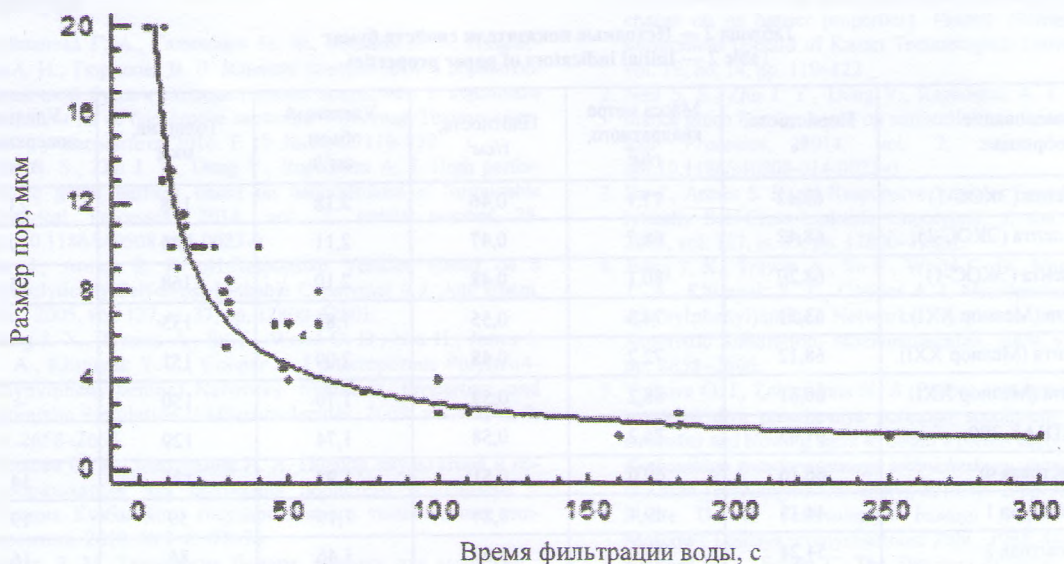


Рисунок 5 — График зависимости размера пор и времени фильтрации воды  
 Fig. 5 — Dependence of pore size and water filtration time

Метод фильтрования воздуха, также основан на предположении о цилиндрической форме пор и использует известное преобразование уравнения Пуазейля и Дарси [16]. Этот метод достаточно прост, так как использует чрезвычайно низкое давление воздуха по прибору Поттса от 0,98 кПа и до 10,3 кПа по прибору Шеффельда согласно ГОСТ 30114. Существует 5 типов приборов, которые работают при разных давлениях, и при этом по умолчанию считается, что связь между давлением воздуха и радиусом прямо пропорциональная, что, очевидно, не всегда реализуется, так как реальные каналы имеют различную форму, и перепад давления зависит от угла расположения поры в образце. Тут же может реализоваться и эффект, известный под названием «избранных путей фильтрации». Это означает, что пора малого размера вносит незначительный вклад в процесс, но от этого она не перестает существовать. Некоторые авторы предлагают вводить дополнительные коэффициенты, учитывающие форму пор, однако правомерность такого подхода достаточно сомнительна, так как такие коэффициенты могут меняться от 2 до 14, в зависимости от принятой модели пор.

Наилучший результат был бы возможен при определении истинной толщины образца, которая, конечно же, выше той величины, которую используют при расчете. Возможным приемом для такого анализа является определение электропроводности. Такой прием используют в петрохимии, однако при анализе бумаг такие исследования не проводились.

Метод определения так называемого гидравлического радиуса пор [17], осложняется тем, что удельную поверхность находят довольно точно при помощи метода БЭТ или его модификаций. Эта величина включает в себя размеры мезо (микропор), поэтому включение данного показателя в расчет размеров пор с использованием удельного объема бумаги также вызывает определенные сомнения. В

табл. 2, 3 представлены свойства исследуемых образцов бумаги и результаты определения размера пор выполненными различными методами.

#### Выводы

1. Результаты анализа различных подходов к исследованию основного барьерного свойства бумаги — размера пор, показывают, что каждый из этих приемов отражает достаточно узкие особенности структуры исследуемого материала.

2. Использование для характеристики пор результатов фильтрации осадков нерастворимых неорганических солей на наш взгляд является наиболее объективным методом, который характеризует верхний предел пропускной способности бумажного материала. В тоже время, и для него окончательно не решен вопрос об изменении размера пор вследствие набухания бумаги в воде.

3. Использование методов электронной микроскопии требует очень больших затрат вследствие того, что бумага является анизотропным материалом как в пространстве  $XYZ$ , так и по направлению  $Z$ .

Как известно, метод оптической микроскопии позволяет получить максимальное увеличение, равное 1000, что позволяет, как видно из приведенных результатов, скорее всего полуколичественно охарактеризовать поверхность бумаги, но не даёт возможности анализировать ее срезы.

Компьютерная обработка экспериментальных данных в определенной мере достаточно субъективна и в большей степени пригодна для сравнительных исследований. В случае наличия в бумаге наполнителей задача усложняется необходимостью учета размеров третьего кластера, что еще более усложняет и удорожает процесс определения размеров пор.

4. Размеры пор, полученные при помощи уравнения Уошборна, определяются капиллярной структурой бумаги. Имеются определенные сомнения в

Таблица 2 — Исходные показатели свойств бумаг  
Table 2 — Initial indicators of paper properties

Наименование образца	Пористость, %	Масса метра квадратного, г/м <sup>2</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельный объем, см <sup>3</sup> /г	Толщина, мкм	Удельная поверхность, г/м <sup>2</sup>
Белая лента (ЭКОС-1)	69,42	77,1	0,46	2,18	168	23
Красная лента (ЭКОС-1)	68,42	68,7	0,47	2,11	145	19
Синяя лента (ЭКОС-1)	68,20	80,1	0,48	2,10	168	15
Белая лента (Мелиор XXI)	63,31	74,3	0,55	1,82	135	—
Красная лента (Мелиор XXI)	68,12	72,2	0,48	2,09	151	—
Синяя лента (Мелиор XXI)	60,81	88,2	0,59	1,70	150	—
FILTRAK 390	61,65	74,2	0,58	1,74	129	—
Листовая Ф	66,16	69,0	0,51	1,97	136	14
Опытная 1	44,13	49,4	0,84	1,19	59	19
Опытная 2	54,24	59,0	0,69	1,46	86	16
ГС	44,78	63,0	0,83	1,21	76	21

Таблица 3 — Результаты определения размера пор, выполненные различными методами  
Table 3 — Results of pore size determination, performed by various methods

Наименование образца	Вода, с	Толуол, с	Радиус макропор по фильтрации воздуха, мкм	Радиус пор по Уошворду, мкм	Размер пор согласно ГОСТ 7584, мкм	Микро/мезо поры, м	ГР*, мкм
Белая лента (ЭКОС-1)	40	25	4,02	0,49	5,7	4.024E-06	0,19
Красная лента (ЭКОС-1)	10	14	4,69	0,81	14,0	4,685E-06	0,22
Синяя лента (ЭКОС-1)	73	52	3,28	0,58	3,9	3.284E-06	0,28
Белая лента (Мелиор XXI)	26	17	3,65	0,51	7,5	3,65E-06	—
Красная лента (Мелиор XXI)	26	14	4,49	0,64	7,5	4,492E-06	—
Синяя лента (Мелиор XXI)	52	62	2,26	0,26	4,9	2.258E-06	—
FILTRAK 390	55	56	2,35	0,59	4,7	2,347E-06	—
листовая Ф	26	156	2,98	0,49	7,5	2,983E-06	0,28
Опытная 1	304	1257	0,62	0,18	1,6	6,177E-07	0,12
Опытная 2	—	352	0,95	0,39	—	9,472E-07	0,18
ГС	—	1304	0,74	0,15	—	7,367E-07	—

\*ГР — удвоенный гидравлический радиус, отношение площади затопленного сечения трубо-провода или канала, через которое протекает жидкость, к смоченному периметру

такой методике, так как бумага чаще всего является гидрофильным материалом и величина поднятия может быть обусловлена взаимодействием гидроксильных групп целлюлозы с водой.

5. К наиболее достоверным можно также отнести определение пор при пропускании через бумагу воздуха. Однако стоит помнить, что расчетные формулы базируются на рассмотрении пор в виде пустотелого цилиндра. Истинный путь, который проходит воздух, неизвестен.

6. Метод ртутной порометрии и метод пузырька пригодны для тел с жесткой структурой, к которой бумагу отнести сложно.

7. Все приведенные методы анализа являются

вполне работоспособными при условии сравнительных исследований и указаний условия определения. Сравнение результатов измерений, полученных различными методами на различном оборудовании и в различных условиях, строго говоря, нецелесообразно.

#### Обозначения

ГР, мкм — удвоенный гидравлический радиус; ГС бумага — бумага для упаковки и стерилизации медицинских изделий (ТУ ОП 5434-193-00281022-2011); метод БЭТ — метод Браунера, Эммета и Теллера;  $p$ , кПа — капиллярное давление;  $R^2 = 0,88$  — квадрат коэффициента корреляции.



## Литература

1. Гайнанова Г. А., Галиханов М. Ф., Мусина Л. Р., Назмиева А. И., Тюрикова В. В. Влияние поверхностной обработки мешочной бумаги полилактидным покрытием и коронным разрядом на ее барьерные свойства // Вестник Технологического университета, 2016. Т. 19, № 14. С. 119–122.
2. Nair S. S., Zhu J. Y., Deng Y., Ragauskas A. J. High performance green barriers based on nanocellulose // Sustainable Chemical Processes, 2014, vol. 2, article number 23. doi:10.1186/s40508-014-0023-0
3. Du J., Armes S. P. pH-Responsive Vesicles Based on a Hydrolytically Self-Cross-Linkable Copolymer // J. Am. Chem. Soc., 2005, vol. 127, is. 37, pp. 12800–12801.
4. Jiang J. X., Trewin A., Su F., Wood C. D., Niu H., Jones J. T. A., Khimyak Y. Z., Cooper A. I. Microporous Poly(tri(4-ethynylphenyl)amine) Networks: Synthesis, Properties, and Atomistic Simulation // Macromolecules, 2009, vol. 42, is. 7, pp. 2658–2666.
5. Волкова О. И., Золотухина Н. А. Подбор эмульгатора и порообразователя для получения пористого сополимера // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2019. № 2. С. 72–76.
6. Фляте Д. М. Технология бумаги: учебник для вузов. М.: Лесная промышленность, 1988. 440 с.
7. Kallmes O. J., Eckert C. The Structure of Paper – VII – The application of the Relative Bonded Area Concept to Paper Evaluation // Tappi J., 1964, vol. 47, no. 9, pp. 540–548.
8. Монич Ю. И., Старовойтов В. В. Преобразование цветных изображений на базе технологии Ретинекс // Искусственный интеллект, 2007. № 3. С. 256–261.
9. Маргулис Д. Photoshop для профессионалов: классическое руководство по цветокоррекции. М.: Интерсофтмарк, 2003. 467 с.
10. Зильберглейт М. А., Темрук В. И. Применение пакета IMAGEJ для обработки изображений, полученных электронной сканирующей микроскопией (на примере анализа бумаги) // Полимерные материалы и технологии. 2017. Т. 3, № 1. С. 71–74.
11. Плаченев Т. Г., Колосенцев С. Д. Порометрия. JL.: Химия, 1988. 176 с.
12. Moura M. J., Ferreira P. J., Figueiredo M. M. Mercury intrusion porosimetry in pulp and paper technology // Powder Technology, 2005, vol. 160, is. 2, pp. 61–66. doi: 10.1016/j.powtec.2005.08.033
13. Charfeddine M. A., Bloch, J. F., Mangin, P. Mercury porosimetry and x-ray microtomography for 3-dimensional characterization of multilayered paper: Nanofibrillated cellulose, thermomechanical pulp, and a layered structure involving both // BioResouce, 2019, vol. 14, no. 2, pp. 2642–2650.
14. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981. 231 с.
15. Cuperus F. P., Bargeman D., Smolders C. A. A new method to determine the skin thickness of asymmetric UF-membranes using colloidal gold particles // Journal of Colloid and Interface Science, 1990, vol. 135, is. 2, pp. 486–495. doi: 10.1016/0021-9797(90)90019-K
16. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсионные системы. М.: Химия, 1989. 464 с.
17. Трещалин Ю. М. Анализ структуры и свойств нетканых материалов. М.: БОС, 2016. 192 с.
18. face treatment of bag paper polylactide coating and corona discharge on its barrier properties]. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Kazan Technological University], 2016, vol. 19, no. 14, pp. 119–122.
19. Nair S. S., Zhu J. Y., Deng Y., Ragauskas A. J. High performance green barriers based on nanocellulose. *Sustainable Chemical Processes*, 2014, vol. 2, article number 23. doi:10.1186/s40508-014-0023-0
20. Du J., Armes S. P. pH-Responsive Vesicles Based on a Hydrolytically Self-Cross-Linkable Copolymer. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, vol. 127, is. 37, pp. 12800–12801.
21. Jiang J. X., Trewin A., Su F., Wood C. D., Niu H., Jones J. T. A., Khimyak Y. Z., Cooper A. I. Microporous Poly(tri(4-ethynylphenyl)amine) Networks: Synthesis, Properties, and Atomistic Simulation. *Macromolecules*, 2009, vol. 42, is. 7, pp. 2658–2666.
22. Volkova O. I., Zolotukhina N. A. Podbor emulgatora i poroobrazovatelya dlya poluche-niya poristogo sopolimera [Selection of emulsifier and blowing agent to obtain a porous copolymer]. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Herald of Kazan Technological University], 2019, no. 2, pp. 72–76.
23. Flyate D. M. *Tekhnologiya bumagi* [Paper technology]. Moscow : Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 440 p.
24. Kallmes O. J., Eckert C. The Structure of Paper – VII – The application of the Relative Bonded Area Concept to Paper Evaluation. *Tappi J.*, 1964, vol. 47, no. 9, pp. 540–548.
25. Monich Yu. I., Starovoytov V. V. Preobrazovanie tsvetnykh izobrazheniy na baze tekhnologii Retineks [Retinex color image conversion]. *Iskusstvennyy intellekt* [Artificial intelligence], 2007, no. 3, pp. 256–261.
26. Margulis D. *Photoshop dlya professionalov: klassicheskoe rukovodstvo po tsvetokorrekcii* [Photoshop for professionals. Classic Color Guide]. Moscow : Intersoftmark Publ., 2003. 467 p.
27. Zil'begleyt M. A., Temruk V. I. Primenenie paketa IMAGEJ dlya obrabotki izobra-zheniy, poluchennykh elektronnoy skaniruyushchey mikroskopiey (na primere analiza bumagi) [Application of IMAGEJ package for processing images obtained by electron scanning microscopy (on the example of paper analysis)]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2017, vol. 3, no. 1, pp. 71–74.
28. Plachenov T. G., Kolosentsev S. D. *Porometriya* [Porometry]. Leningrad : Khimiya Publ., 1988. 176 p.
29. Moura M. J., Ferreira P. J., Figueiredo M. M. Mercury intrusion porosimetry in pulp and paper technology. *Powder Technology*, 2005, vol. 160, is. 2, pp. 61–66. doi: 10.1016/j.powtec.2005.08.033
30. Charfeddine M. A., Bloch, J. F., Mangin, P. Mercury porosimetry and x-ray microtomography for 3-dimensional characterization of multilayered paper: Nanofibrillated cellulose, thermomechanical pulp, and a layered structure involving both. *BioResouce*, 2019, vol. 14, no. 2, pp. 2642–2650.
31. Dubyaga V. P., Perepechkin L. P., Katalevskiy E. E. *Polimernye membrany* [Polymer membranes]. Moscow : Khimiya Publ., 1981. 231 p.
32. Cuperus F. P., Bargeman D., Smolders C. A. A new method to determine the skin thickness of asymmetric UF-membranes using colloidal gold particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1990, vol. 135, is. 2, pp. 486–495. doi: 10.1016/0021-9797(90)90019-K
33. Frolov Yu. G. Kurs kolloidnoy khimii. Poverkhnostnyye yavleniya i dispersionnyye sistemy [Course of colloid chemistry. Surface phenomena and dispersion systems]. Moscow : Khimiya Publ., 1989. 464 p.
34. Treshchalin Yu. M. *Analiz struktury i svoystv netkanykh materialov* [Analysis of the structure and properties of nonwoven materials]. Moscow : BOS Publ., 2016. 192 p.

## References

1. Gaynanova G. A., Galikhanov M. F., Musina L. R., Nazmieva A. I., Tyurikova V. V. Vliyanie poverkhnostnoy obrabotki meshochnoy bumagi polilaktidnym pokrytiem i koronnyim razryadom na ee bar'ernye svoystva [The effect of sur-

Поступила в редакцию 10.02.2020

© М. А. Зильберглейт, В. И. Темрук, Т. А. Лобан, О. И. Маевская, М. О. Шевчук, С. В. Нестерова, П. А. Чубис, Ю. А. Климош, Т. В. Камлюк, В. Г. Марзан, И. А. Хмызов, 2020