

шламов газоочистки, введение которых в количестве от 3 до 10 % слегка улучшает качество плит и полностью защищает их от биологического разрушения. В сточных водах шлам (и фтор) обнаружен не был, т. е. исследуемый антисептик достаточно прочно закрепляется на волокнах, обеспечивая их биостойкость. Шламы из прудков менее эффективны. Их добавки в композицию должны превышать 6 % для получения биостойких плит. Однако свойства плит при этом ухудшаются, поскольку возрастают плотность и водопоглощение с одновременным снижением прочности. Еще менее эффективна пыль газоочистки: даже 10 %-ная добавка ее не только не смогла полностью защитить плиту от биологического разрушения, но и значительно ухудшила ее свойства. Кроме того, в сточных водах появляются следы фтора, поскольку пыль недостаточно прочно закрепляется на древесных волокнах и частично вымывается. Полученные результаты можно объяснить не совсем однородным составом испытываемых отходов, в которых содержание фтора, натрия и других компонентов различно. Помимо этого, различным видам отходов антисептические свойства придает не столько фтористый натрий, как предполагалось вначале, сколько весь комплекс составляющих их веществ.

Таким образом, шламы газоочистки можно рекомендовать в качестве антисептика для изготовления биостойких древесноволокнистых плит как сухого, так и мокрого способов формования. Введение в композицию плиты 3—10 % шлама позволит не только полностью защитить плиты от биологического разрушения, но и улучшить их физико-механические показатели, устранить вымываемость антисептика в технологическом процессе и способствовать охране окружающей среды.

#### ЛИТЕРАТУРА

[1]. ГОСТ 19592—74. Плиты древесноволокнистые. Методы испытания. — Переизд. Янв., 1980. [2]. Дроздов И. Я., Кунин В. М. Производство древесноволокнистых плит. — М.: Высш. школа, 1979. [3]. Леонович А. А., Царев Г. И. Современные способы изготовления древесноволокнистых плит специальных видов. Обзор. — М.: ВНИПИИлеспром, 1975. [4]. ОСТ 13-35—74. Плиты древесноволокнистые биостойкие. — Переизд. Март, 1981. [5]. Руководящие технические материалы по нормированию расхода древесного сырья и материалов в производстве древесноволокнистых плит. — ВНПО Союзнаучлитпром, ВНИИДрев: Балабаново, 1979.

Поступила 7 февраля 1984 г.

УДК 630\*813.13

### ВОЗМОЖНОСТИ ИЗУЧЕНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНИЧЕСКИХ АДСОРБЕНТОВ МЕТОДОМ ЯМР

Ю. Б. ГРУНИН

Марийский политехнический институт

Органические материалы, в частности природная целлюлоза и ее производные, во влажном состоянии представляют собой сложный и малоизученный объект. Причина не только в гетерогенности и полидисперсности структуры целлюлозы, но и в отсутствии надежных методов, регистрирующих ее надмолекулярные характеристики при различной влажности. Известно, что большинство процессов целлюлозно-бумажного производства связано с обработкой влажной целлюлозы [6].

Размол, сушка и формирование бумажной массы сопровождаются изменением таких надмолекулярных характеристик, как водная удельная поверхность, пористость, объем микропространств, образованных внутри фибрилл и между фибриллами. Большую роль при этом играют процессы взаимодействия воды с активной поверхностью целлюлозы. Однако существующие методы анализа вещества, например такие, как снятие изотерм сорбции инертных газов, ртутной порометрии, электронной и оптической микроскопии и другие, не в состоянии определить указанные характеристики именно для влажной целлюлозы. Все это диктует применение к исследованию целлюлозы и ее производных таких методов, которые, не разрушая ее структуру, давали бы максимум информации, представляющей интерес для теории и практики производства целлюлозы, бумаги и картона. Таким методом, на наш взгляд, является ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и, в частности, основанная на нем импульсная методика [4, 5].

В работах, посвященных определению пористости и исследованию процессов адсорбции, обычно пользуются модельными представлениями. Наиболее часто встречаются модели адсорбентов с цилиндрическими порами, плоскопараллельными (параллелепипедными) и сферическими. При этом под средним радиусом пор  $r_{\text{ср}}$  неправильной формы понимают радиус эквивалентного по площади круглого сечения. Поскольку результаты определения  $r_{\text{ср}}$  на основе модельных представлений различаются незначительно, обычно отдают предпочтение той модели, теоретический анализ которой выглядит проще [1].

В первом приближении все поры можно разбить на две категории: микропоры с  $r_{\text{ср}} < 10^{-5}$  см и макропоры с  $r_{\text{ср}} > 10^{-5}$  см. Опыт показывает, что микропористость целлюлозы доминирует, поскольку полная удельная поверхность  $S_{\text{уд}}$ , являющаяся суперпозицией внешней и внутренней поверхностей, определяется, главным образом, последней, зависимой прежде всего от микропористости.

Выясним, какими параметрами определяется радиус микропоры. Представим себе гипотетический случай, когда все поры образца имеют цилиндрическую форму со средним радиусом  $r_{\text{ср}}$ . Тогда их удельная поверхность

$$S_{\text{уд}} = n_0 S_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1)$$

где  $n_0$  — число молекул воды в монослое,  $\Gamma$  адсорбента;  
 $S_{\text{H}_2\text{O}}$  — эффективная площадь сечения молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Величину  $n_0$  найдем из соотношения

$$n_0 = \frac{W_{\text{м}}}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (2)$$

Здесь  $W_{\text{м}}$  — влагосодержание монослоя;  
 $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  — масса одной молекулы воды.

Если считать, что  $S_{\text{H}_2\text{O}} = \pi R^2$  (где  $R$  — эффективный радиус молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ), то:

$$S_{\text{уд}} = \frac{W_{\text{м}}}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}} \pi R^2 \quad (3)$$

или

$$S_{\text{уд}} = 3500 W_{\text{м}}.$$

Емкость микропор  $V$  определим из условия

$$V = NV_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{W_{\text{св}}}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}} V_{\text{H}_2\text{O}} \approx W_{\text{св}} \text{ см}^3/\text{г}, \quad (4)$$

где  $N$  — число молекул воды в микропорах;  
 $W_{\text{св}}$  — максимальное гигроскопическое влагосодержание;  
 $V_{\text{H}_2\text{O}}$  — объем одной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

Следовательно, объем микропор численно равен максимальному гигроскопическому влагосодержанию.

Решив уравнения (3) и (4) относительно  $r_{\text{ср}}$ , получаем:

$$r_{\text{ср}} = \frac{8}{3} R_{\text{H}_2\text{O}} \frac{W_{\text{св}}}{W_{\text{м}}} \approx 8 \cdot 10^{-8} \frac{W_{\text{св}}}{W_{\text{м}}} \text{ см}. \quad (5)$$

Следовательно, средний радиус микропор определяется отношением влажностей (абсолютных), соответствующих максимальному количеству связанной влаги и монослоя. Расчет показывает, что если принять форму пор параллелепипедную или сферическую, то результат отличается от полученного по уравнению (5) менее чем на порядок.

Формулы (3)–(5) содержат параметры  $W_{\text{м}}$  и  $W_{\text{св}}$ ; их значения чаще всего определяют с помощью снятия изотерм адсорбции и путем решения уравнений БЭТ или Ленгмюра [1]. Однако указанные методики, кроме сложности их практической реализации, имеют сложный расчет.

В данной работе нами использован импульсный метод ЯМР — «спиновое эхо», позволяющий определять степень подвижности сорбированных молекул воды с помощью времени релаксации и коэффициента диффузии  $D$  [4].

Обычно в процессе измерения времен спин-спиновой релаксации влажных материалов наблюдают двухкомпонентный спад сигнала ЯМР со стороны молекулярных групп воды, находящихся в различных условиях по подвижности и степени связи с адсорбентом. Такая «мультифазность» системы приводит к тому, что наблюдаемую релаксацию намагниченности можно представить в виде суммы нескольких экспонент с различными временными постоянными. Экстраполированная амплитуда сигнала свободной индукции  $A_0$  дает возможность количественно определить число молекул воды, находящейся в целлюлозе  $N_{\text{H}_2\text{O}}$ , поскольку эти величины связаны между собой зависимостью [4]:

$$A_0 = N_{\text{пр}} \frac{\mu_0^2}{3kT} H_0 \sin^2 \alpha_1 \sin^2 \frac{\alpha_2}{2}, \quad (6)$$

где  $\mu_0$  — магнитный момент протона;  
 $H_0$  — напряженность магнитного поля;  
 $N_{\text{пр}}$  — число протонов  $\text{H}_2\text{O}$ ;

$$N_{\text{пр}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{2}; \quad \alpha_1 = \frac{\pi}{2}; \quad \alpha_2 = \pi.$$

В большинстве случаев приходится иметь дело с двухфазными системами (при влажностях образцов  $< 25\%$ ). В этом случае релаксационная функция имеет следующий вид:

$$\Phi_i(t) = P_{ia} \exp\left(-\frac{t}{T_{ia}}\right) + P_{ib} \exp\left(-\frac{t}{T_{ib}}\right); \quad (7)$$

$$P_{ia} = 1 - P_{ib}.$$

Здесь  $P_{ia}$  и  $P_{ib}$  — населенности фаз  $a$  и  $b$  соответственно; фазы  $a$  и  $b$  соответствуют количеству молекул связанной и свободной воды.

Следовательно, по соотношению амплитуды сигнала свободной индукции  $A_0$  и амплитуды компонента  $A$ , ответственного за медленнорелаксирующую фазу, можно определить емкость монослоя и, следовательно, удельную поверхность образца (см. формулу (4)):

$$S_{уд} = k W \frac{A_0 - A}{A_0}, \quad (8)$$

где  $k = 3500 \text{ м}^2/\text{г}$ ;

$W$  — влажность образца, г/г.

При определении среднего радиуса микропор по формуле (5) и их объема по формуле (4) требуется вычислить максимальное количество связанной воды  $W_{св}$ . Значения  $W_{св}$  получили путем графического дифференцирования зависимостей  $T_2 = f(W)$  в области влагосодержаний более 20% (5).

На практике часто необходимо определить также характеристики макропор, прежде всего их средний радиус, распределение макропор по объему и т. п.

Как уже отмечалось выше, макропоры характеризуются средним радиусом  $r_{ср}^m > 10^{-5}$  см, и, следовательно, с определенной степенью точности указанные характеристики можно определить с помощью микроскопии или ртутного порометра, однако в первом методе информация получается лишь для визуально наблюдаемой поверхности образца, второй метод сложен для выполнения.

В настоящее время возрос интерес исследователей к определению надмолекулярных характеристик влажных макропористых сред с помощью измерения коэффициента поступательной самодиффузии  $D$  жидкости, находящейся в макропорах. С этой целью широко применяют метод спинового эха, позволяющий надежно и быстро определить  $D$ .

Если считать, что стенки пробирки с образцом не влияют на диффузионное движение молекул, то среднее квадратичное смещение молекулы подчиняется соотношению Эйнштейна и Смолуховского:

$$\sqrt{|x^2|} = \sqrt{2Dt}. \quad (9)$$

Указанное выражение справедливо для свободной жидкости. Однако если длина диффузионного пробега молекулы за время одного измерения сравнима со средним поперечником поры или больше его, то среднее квадратичное смещение зависит не только от свойств жидкостей, но и от характера пор среды, ограничивающей объем свободной жидкости.

Следовательно, можно показать, что изменение среднего квадратичного отклонения диффундирующей жидкости зависит от форм и размеров макропор [3].

Используя методику спинового эха с импульсным градиентом магнитного поля и учитывая результаты работы [3], определяли средний размер макропор по формуле:

$$r_{ср}^m = 1,82/\gamma (\delta g)_{0,A}, \quad (10)$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение протона;

$\delta$  — длительность импульсов градиента магнитного поля;

$g$  — величина градиента магнитного поля.

Рассмотренные выше соотношения проверены на практике для определения среднего поперечника макро- и микропор, а также удельной поверхности и емкости микропор некоторых органических адсорбентов при различной влажности. В частности, использованы образцы гемицеллюлозы, ионообменных целлюлоз и нитрата целлюлозы. Характеристики микропор устанавливали на основе измерений времен спин-спиновой релаксации  $T_2$  при различных влагосодержаниях образцов. Сведения о макропорах получены при определении коэффициента самодиффузии  $D$  путем анализа зависимостей амплитуд сигналов спинового эха от амплитуды импульсов градиента магнитного поля и интервалов времени между ними (см. табл.).

Образец	Средний радиус макропор, см	Средний радиус микропор, см	Полная удельная поверхность при 5%, м <sup>2</sup> /г	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Емкость моно-слоя, %	Максимальное гигроскопическое влагосодержание, %
Ионообменная целлюлоза (1,02 % COOH)	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$9,040 \cdot 10^{-7}$	85	0,26	2,3	26,0
Гемицеллюлоза	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$4,656 \cdot 10^{-7}$	180	2,97	5,1	29,7
Нитроцеллюлоза	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$6,810 \cdot 10^{-7}$	115	2,80	3,3	28,1

Для измерений использовали импульсный релаксометр ЯМР с рабочей частотой 30 МГц для протонов. Измерения амплитуды сигналов спинового эха и сигналов свободной индукции осуществляли с помощью амплитудно-цифрового преобразователя с фиксированной длительностью строб-импульсов 2 мкс. Установка предусматривает накопление до 1000 измерений амплитуды ЯМР. Блок импульсного градиента магнитного поля обеспечивает получение импульсов градиента до 240 Э/см длительностью 0,1, 1 и  $10 \text{ с}^{-3}$ . Уширение фронтов импульсов по току не более  $15 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ .

Представленные в таблице данные находятся в хорошем согласии с результатами работ [2, 7], использующих методы адсорбции воды целлюлозой и электрокинетических явлений. Например, по данным В. И. Юрьева и А. П. Онохина, удельная поверхность различных видов целлюлозы лежит в пределах 129—226 м<sup>2</sup>/г и определяется особенностью ее надмолекулярной структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Грегг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М.: ИЛ, 1970. [2]. Засимчук Т. К., Жилоцкий А. Г. Исследование надмолекулярной структуры модифицированных целлюлозных волокон методом сорбции паров воды: Тр. УкрНИИБ. — М.: Лесн. пром-сть, 1971, вып. 14, с. 76—79. [3]. Изучение пространственно ограниченной самодиффузии молекул импульсным методом ядерного магнитного резонанса/ В. Я. Волков, Ф. И. Баширов, Р. А. Даутов, Н. Н. Непримеров. — В кн.: Некоторые вопросы физики жидкости. Казань, 1976, № 6, с. 65—88. [4]. Лешее А. Ядерная индукция. — М.: ИЛ, 1963. [5]. Фляте Д. М., Грунин Ю. Б. Практическое применение ЯМР. — Бум. пром-сть, 1974, № 3, с. 3—5. [6]. Фляте Д. М. Свойства бумаги. — М.: Лесн. пром-сть, 1976. — 648 с. [7]. Юрьев В. И., Позин С. С., Билиг Л. Н. Влияние размола на электрокинетические свойства сульфитной целлюлозы. — ЖПХ, 1955, т. 28, вып. 10, с. 1131—1134.

Поступила 6 декабря 1983 г.