

УДК 539.55 : 678.01 : 533.541.8

## ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ И МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ

*A. A. Tager, M. V. Цилипокина*

Рассмотрены особенности полимерных сорбентов и роль пористой структуры полимеров в механизме сорбции и термодинамическом сродстве растворителя к полимеру.

Библиография — 301 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	152
II. Пористая структура тел и методы ее оценки . . . . .	153
III. Особенности полимерных сорбентов . . . . .	155
IV. Классификация полимерных сорбентов и характер пористой структуры полимеров . . . . .	158
V. Соотношения между параметрами пористой структуры полимеров, их свободным объемом и коэффициентом упаковки . . . . .	162
VI. Механизм сорбции низкомолекулярных веществ полимерами . . . . .	164

### I. ВВЕДЕНИЕ

Свойства полимерных материалов зависят не только от химического строения макромолекул и их размеров, но и от структуры тела, под которой обычно понимают взаимное расположение макромолекул в пространстве, их конформации, а также внутреннее строение структурных элементов, образующих макроскопическое полимерное тело и характер взаимосвязи между ними<sup>1, 2</sup>. Кроме этого в понятие структуры следует включать также неплотности или пустоты, которые имеются в любом теле, вследствие наличия расстояний как между молекулами, так и между более крупными надмолекулярными структурами. В кристаллохимии эти неплотности количественно оцениваются коэффициентом упаковки<sup>3, 4</sup>; по отношению к жидкостям обычно применяется термин «свободный объем»<sup>5</sup>. Для пористых твердых тел рассчитывают различные параметры пористой структуры<sup>6</sup>.

Структуре полимерных тел, в особенности кристаллических, посвящена обширная литература, обобщенная в ряде монографий<sup>1, 7, 8</sup>. В этих монографиях не уделяется должного внимания вопросам неплотности молекулярной упаковки и пористой структуры полимеров, а рассматриваются в основном степень упорядоченности макромолекул и различные морфологические образования. В то же время имеется большое число статей, в которых специально рассмотрены вопросы плотности упаковки и пористой структуры полимеров; однако описанные в них закономерности до сих пор не нашли своего обобщения. Без знания пористой структуры полимеров и плотности их молекулярной упаковки невозможно описание структуры полимеров, в частности структуры аморфных полимеров, понимание механизма сорбции низкомолекулярных веществ на полимерах и вообще механизма взаимодействия полимеров с растворителями.

Вопрос о механизме сорбции на полимерах имеет огромное практическое значение в связи с расширяющимся применением полимеров в качестве сорбентов (ионообменные смолы и их каркасы, сорбенты для гельпроникающей хроматографии)<sup>9-11</sup>, мембран (в частности, мембранные для обратного осмоса<sup>12-14</sup>), а также в связи с сорбцией низкомолекулярных веществ волокнами, синтетической кожей<sup>15, 16</sup> и т. д. Вопросы сорбции играют большую роль в процессах газо- и паропроницаемости полимеров<sup>17, 18</sup>. Многие процессы химической модификации полимеров (например, ацетилирование целлюлозы и др.) зависят от размеров имеющихся в них пор, играющих роль транспортных артерий для проникновения модифицирующих веществ к реакционным центрам<sup>19</sup>. Недостаточно развитая пористая структура в этом случае может привести к получению неоднородного волокна низкого качества. Пористая структура полимеров и плотность упаковки макромолекул определяют их механические и теплофизические свойства<sup>20, 21</sup>. Поэтому необходимо четко представлять себе законы формирования пористой структуры полимеров и, с другой стороны,— закономерности формирования монолитных полимеров. В данной статье впервые сделана попытка обобщения всего имеющегося в литературе материала, посвященного этому вопросу.

## II. ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ТЕЛ И МЕТОДЫ ЕЕ ОЦЕНКИ

Понятие «пористости» и «поры» возникли при рассмотрении структуры твердых минеральных сорбентов и катализаторов. По определению Дубинина, «поры — это пустоты в твердых телах....»<sup>22</sup>; «пористость — это свойство твердых тел, обусловленное их структурой и выражющееся в наличии пустых промежутков — пор между отдельными зернами, слоями, кристаллитами и другими элементами грубой структуры твердого тела»<sup>23</sup>. Оба определения подчеркивают, что понятие пористости применимо к твердым телам и что пора — это пространство не между молекулами, а между надмолекулярными структурами.

Количественно пористость сорбентов принято оценивать рядом параметров: удельной поверхностью  $S_{уд}$ , суммарным объемом пор  $W_0$ , радиусом пор  $r$  и дифференциальными кривыми распределения (ДКР) объемов пор по радиусам. Существуют методы определения этих параметров, разработанные для минеральных сорбентов<sup>24-26</sup>, которые применяются и для полимеров. Каждый из методов охватывает определенную область размеров пор:

сорбционный . . . . .	$10^{-7}-10^{-5}$ см
хроматографический . . . . .	$10^{-7}-10^{-5}$ см
ртутной порометрии . . . . .	$10^{-7}-10^{-3}$ см
электронно-микроскопический . .	$10^{-6}-10^{-4}$ см
оптической микроскопии . . . .	$>10^{-4}$ см
рентгенографические методы . .	$10^{-8}-10^{-5}$ см

Наиболее прямым визуальным методом является метод электронной микроскопии, дающий возможность судить не только о размерах, но и о форме пор<sup>27-29</sup>. Этот метод применяется и для полимеров<sup>30-42</sup>. Используется и рентгенографический метод, дающий возможность определить эффективные радиусы наиболее тонких пор<sup>43, 44</sup>. В последние годы этот метод широко применяется для исследования ультрамикротрешин в полимерах<sup>21, 45</sup>, которые по существу являются микропорами.

Исторически первым, и ставшим классическим, методом оценки пористой структуры сорбентов является сорбционный метод, сущность которого сводится к изучению сорбции на твердых телах различных веществ из жидких и парообразных сред с последующим расчетом на основ-

вании полученных изотерм сорбции величин  $S_{уд}$ ,  $W_0$ ,  $r$  и ДКР. Существует много разновидностей этого метода и способов расчета параметров пористой структуры. Наиболее распространенными из них являются метод Брунауэра, Эмметта и Теллера (метод БЭТ) для расчета удельной поверхности<sup>46, 47</sup> и уравнение Дубинина — Радушкевича для расчета суммарного объема пор<sup>48</sup>.

Несмотря на широкое распространение сорбционного метода, он имеет ряд ограничений:

1. С его помощью нельзя оценить пустоты с  $r < 7 \text{ \AA}$ , так как количество сорбированного ими вещества лежит за пределами чувствительности метода.

2. Величины  $W_0$ , рассчитанные по уравнению Дубинина — Радушкевича или непосредственно из значения максимального количества сорбированного вещества<sup>49</sup>, не отражают истинного значения суммарного объема пор, а определяют по существу предельный объем адсорбционного пространства, который, естественно, зависит от размера сорбируемых молекул. Чем больше размеры молекул, тем менее доступны для них тонкие поры сорбента и тем, следовательно, меньше полученная величина  $W_0$ . Поэтому для оценки размеров более тонких пор прибегают к сорбции веществ с молекулами малого размера (азота или аргона), которую производят при температурах конденсации их паров (низкотемпературная сорбция). При этом в большинстве случаев «пористость по азоту» минеральных сорбентов больше, чем «пористость по бензолу»<sup>50</sup>. Однако в ряде работ<sup>51, 52</sup> имеются указания на достаточно сильные изменения объема пор, происходящие при охлаждении некоторых минеральных сорбентов до температуры  $\sim -200^\circ$ , при которой ведется сорбция азота или аргона, что может приводить к получению неправильных результатов.

3. Параметры пористой структуры зависят от химического строения поверхности сорбента, которое в свою очередь сказывается на величине площади, занимаемой молекулой сорбата в адсорбционном слое, которая входит в уравнение БЭТ, и на степени смачивания поверхности жидкостью, т. е. на протекании процесса капиллярной конденсации. Плохое смачивание поверхности затрудняет процесс капиллярной конденсации и приводит к заниженным значениям параметров пористой структуры<sup>53</sup>.

4. Радиусы пор, рассчитанные по уравнению Томсона — Кельвина, не являются истинными значениями радиусов пор. Это по существу радиусы вогнутых менисков жидкости, сконденсированной в порах, и для расчета истинных значений радиусов пор необходимо вводить поправку на толщину адсорбционного слоя<sup>54, 55</sup>.

5. Сорбционный метод не позволяет оценить размер очень крупных пор, в которых вследствие значительной взаимной удаленности стенок затруднен процесс капиллярной конденсации.

Исследование пористой структуры твердых тел в более широком диапазоне размеров пор возможно с помощью метода ртутной порометрии, который позволяет измерять радиусы пор от 30 до сотен тысяч ангстрем<sup>26, 56—58</sup>. Более крупные поры (от  $10^4$  до  $10^5 \text{ \AA}$ ) заполняются ртутью под давлениями порядка 1 атм. Для заполнения более тонких пор применяют высокие давления, достигающие 2,5—4 тыс. атм.

Радиусы пор рассчитывают по уравнению:

$$r = -\frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{p}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение ртути при температуре опыта,  $\theta$  — краевой угол смачивания и  $p$  — заданное давление (в  $\text{kgs/cm}^2$ ). В по-

следнее время этот метод начали широко применять для исследования пористой структуры полимерных материалов: волокон<sup>59–60</sup>, сетчатых сополимеров и ионообменных смол на их основе<sup>34, 70–75</sup>.

При использовании метода ртутной порометрии также возникают трудности, связанные с выбором численных значений  $\sigma$  и  $\theta$ , которые зависят от природы и чистоты поверхности и могут изменяться с давлением<sup>26, 60, 76, 77</sup>. Из-за неправильной оценки значений  $\sigma$  и  $\theta$ , а также из-за возможного изменения их в процессе опыта ошибка в определении размеров пор может достигать 30–40%<sup>26, 77</sup>. Кроме этого, применяемые большие давления могут вызвать разрушения структуры сорбента<sup>26, 51, 65, 76–80</sup>. Поэтому этот метод не может считаться абсолютным методом определения размеров пор<sup>75, 77</sup>.

### III. ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

Все сказанное выше об ограниченности сорбционного метода и метода ртутной порометрии полностью относится и к полимерным сорбентам, которые обладают, кроме того, специфическими особенностями, обусловленными свойствами и строением полимеров.

При определении их пористой структуры необходимо учитывать, что полимеры существуют не только в твердом, но и в высокоэластическом состоянии. В связи с этим возникает естественный вопрос о правомочности применения к полимерам в таком состоянии понятия поры и пористости. Из определения этих понятий (данных на стр. 153) следует, что пора — это неизменяющаяся во времени пустота, имеющаяся в твердом теле<sup>81</sup>. Это понятие полностью применимо к твердым полимерам (стеклообразным и кристаллическим) и неприменимо к полимерам, находящимся в высокоэластическом состоянии. В последнем случае «пустоты» или «дырки» имеют флюктуационную природу (так же, как и в жидкостях), т. е. они непрерывно изменяют свои формы и размеры под влиянием теплового движения. Однако постоянно существующие полости, создаваемые в полимерных материалах в специальных условиях, например в губчатых резинах, можно называть порами, а сами изделия — пористыми изделиями.

Кроме того, по сравнению со структурой классических минеральных сорбентов (активных углей, силикагелей и др.) структура полимерных сорбентов значительно лабильнее и гораздо чувствительнее к взаимодействию сорбент — сорбат, температуре, внешнему давлению. Это ставит перед исследователем вопрос об условиях, в которых может применяться тот или иной метод оценки пористой структуры, а также об условиях препарирования полимерных сорбентов.

Одной из особенностей любого высокомолекулярного вещества является его набухание при взаимодействии с низкомолекулярными жидкостями и их парами. Набухание не есть просто процесс поглощения этих веществ порами тела. Оно обязательно сопровождается изменением объема образца и его структуры<sup>82</sup>. Следовательно, структура набухшего полимера, особенно при больших относительных давлениях паров, принципиально отличается от структуры исходного. Поскольку набухший полимер не является твердым веществом, то имеющиеся в нем «дырки» или свободный объем, имеют флюктуационный характер и не являются порами. Поэтому употребляющиеся в литературе термины «пористость полимеров в гидратированном состоянии»<sup>10</sup>, «псевдопористость»<sup>83</sup>, «скрытая пористость»<sup>84–86</sup> не имеют физического смысла.

Лабильность структуры полимера проявляется и при изменении температуры, что часто приводит к получению неправильных результатов

при исследовании низкотемпературной сорбции паров азота или аргона<sup>87-94</sup>. Если сорбент обладает коэффициентом термического расширения  $\alpha \sim 10^{-6}$  град<sup>-1</sup>, то при понижении температуры от 25 до —195° его удельный объем может измениться всего на 0,002—0,003 см<sup>3</sup>/г и это практически не отразится на суммарной величине его пористости. В таких случаях пористость по азоту, определенная при —195°, будет, как и следовало ожидать, больше пористости по бензолу, определенной при 25°, и метод низкотемпературной сорбции правомочен. Однако у многих полимеров  $\alpha$  на порядок или на два порядка больше. Например, для полистирола или его сополимеров  $\alpha = (1,8+2,7) \cdot 10^{-4}$  град<sup>-1</sup>, для целлюлозы  $\alpha = 4 \cdot 10^{-4}$  град<sup>-1</sup><sup>93, 94</sup>; следовательно, при их охлаждении на ~200° объем должен уменьшиться на 0,1 см<sup>3</sup>/г. Если  $W_0$  полимера имеет

ТАБЛИЦА 1

Параметры пористой структуры полимеров, определенные по сорбции паров азота и органических веществ<sup>94</sup>

№ № п.п.	Полимер	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г		$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	
		по азоту	по СН <sub>3</sub> ОН	по азоту	по СН <sub>3</sub> ОН
1	Полистирол	—	—	0,001	0,030
2	Сополимер стирола с 4% ( <i>n</i> -па-ДВБ) *	~0	5,1	~0	0,030
3	Сополимер стирола с 20% <i>пара</i> -ДВБ	~0	17,2	~0	0,070
4	Сополимер стирола с 6,5% <i>пара</i> -ДВБ **	278,4	88,4	—	0,460
5	Полимер на основе 100% <i>пара</i> -ДВБ **	423,8	94,2	—	0,440

\* ДВБ — дивинилбензол.

\*\* Синтезирован в среде *n*-гептана.

величину того же порядка, то при охлаждении пористость практически исчезает. В таких случаях параметры пористой структуры, определенные по азоту, могут оказаться меньше, чем по органическим веществам. Это иллюстрируется данными табл. 1. Видно (см. табл. 1, № 4 и 5), что для образцов с высокоразвитой пористостью такие изменения объема не существенны, и  $S_{уд}$  по азоту значительно больше, чем по метанолу<sup>94</sup>. По этой же причине, очевидно, наблюдается совпадение данных Ружичка и Кудлачека<sup>95</sup> по сорбции паров аргона на вискозном кордном волокне с данными Пауля и Барча<sup>96</sup> по ртутной порометрии для высокомодульного вискозного волокна. Однако для полимеров с относительно мало развитой пористостью метод низкотемпературной сорбции паров азота или аргона следует применять с большой осторожностью<sup>94</sup>.

Лабильность структуры полимеров и полимерных сорбентов сказывается и при ртутно-порометрических измерениях, так как под влиянием больших давлений, используемых в этом методе, могут развиваться вынужденно-эластические деформации в образце полимера. В случае однороднопористых полимеров, когда все поры заполняются ртутью практически при одинаковом давлении, стенки пор могут сжиматься под всесторонним давлением. При наличии пор разных размеров они заполняются ртутью при различных давлениях. При этом стена между двумя порами, одна из которых заполнена ртутью, а другая еще не заполнена, испытывает одностороннее давление и может деформироваться, закрывая пору. На возможность обратимого сжатия полимеров в процессе порометрического измерения имеются указания в<sup>65</sup>. Однако для некоторых полимеров их испытание в поромере не приводит к существенному изменению пористости<sup>75</sup>.

С особенностями полимерных сорбентов связаны и требования, предъявляемые к их препарированию, главным из которых является необходимость удаления из пор сорбента различных низкомолекулярных примесей. Для активных углей и других минеральных сорбентов обычно это достигается длительным прогреванием образцов при 300—400° в вакууме. Такая высокотемпературная обработка в случае полимеров исключается из-за возможности их деструкции или других химических превращений. Но удаление влаги или органических веществ путем высушивания полимеров даже при более низких температурах (но выше их температуры стеклования) также практически неприменимо вследствие возникновения усадочных явлений, обусловленных пластифицирующим действием присутствующих низкомолекулярных жидкостей. Так, известно, что испарение воды из увлажненной целлюлозы приводит к ее уплотнению<sup>19</sup>.

Одним из способов высушивания полимерных сорбентов является метод лиофильной или сублимационной сушки, впервые примененный для биологических объектов. Этот метод состоит в быстром охлаждении увлажненных образцов полимера до температуры кипения жидкого азота, что приводит к возгонке (сублимации) жидкостей, содержащихся в образце. Преимуществом лиофильной сушки является почти полное устранение действия капиллярных сил, проявляющихся при обычной сушке<sup>97–102</sup>.

Наилучшим способом сушки полимера является метод инклюидирования, который заключается в последовательном вытеснении жидкости, содержащейся в полимере, путем обработки его различными жидкими веществами, смешивающимися с этой жидкостью и обладающими постепенно уменьшающимся сродством к данному полимеру и увеличивающейся летучестью. Последняя жидкость должна по возможности иметь низкое поверхностное натяжение. В результате полимер переходит в стеклообразное состояние и в его порах содержится жидкость, легко испаряющаяся и плохо с ним взаимодействующая. После удаления этой жидкости структура полимера остается более или менее близкой к исходной<sup>19, 67–68, 98–99, 103–105</sup>. Классическим примером этого метода является инклюидирование увлажненной целлюлозы: воду вытесняют многократной обработкой образца метанолом, а затем пентаном, который удаляется испарением<sup>19</sup>.

К сожалению, в очень многих работах по определению параметров пористой структуры полимеров указанные особенности полимерных сорбентов не были учтены, в связи с чем полученные данные не являются достоверными<sup>87, 89, 106, 107</sup>. Так, например, на основании изотерм сорбции паров воды на целлюлозе были рассчитаны величины  $S_{уд}$ , которые достигали 100—200 м<sup>2</sup>/г<sup>87, 106</sup>. Эти данные явно завышены, так как целлюлоза сильно набухает в воде. Естественно, если в качестве сорбатов берут жидкости, в которых данный полимер набухает по-разному, то получают разные значения  $S_{уд}$  для одного и того же образца<sup>107</sup>.

Впервые на неправильность таких результатов указано в работах<sup>108, 109</sup>. Авторы этих работ предложили для правильной оценки параметров пористой структуры полимеров осуществлять тот же подход, что и для минеральных сорбентов, т. е. по возможности сохранять сорбент жестким, не изменяющим свою структуру в процессе сорбции. Такие сорбаты были названы «инертными». Этот термин не совсем удачен, поскольку, как показано Хиллом<sup>110–112</sup>, абсолютно инертных сорбатов и сорбентов не существует. Любой сорбент, даже минеральный, под воздействием сорбата претерпевает какие-то возмущения, выражющиеся в изменении состояния атомов поверхности<sup>113–115</sup> или даже в незначи-

тельном «подбухании» сорбента<sup>116–119</sup>. Однако в дальнейшем мы будем употреблять этот термин, подразумевая под «инертными» те сорбаты, в которых полимер практически не набухает.

Полимерные сорбенты под влиянием сорбата могут испытывать значительные возмущения. Поэтому для получения правильных значений параметров их пористой структуры необходимо к каждому полимеру подбирать сорбат, не вызывающий его объемного набухания (возмущение полимерного сорбента под действием сорбата должно быть не больше, чем минерального).

За последние годы получен обширный экспериментальный материал по сорбции «инертных» (т. е. не вызывающих набухания) паров на очень многих полимерах<sup>49, 83–94, 108–109, 120–121</sup>. На основании изотерм сорбции рассчитаны параметры их пористой структуры (по общепринятым методам). Уравнение БЭТ и Дубинина — Радужкевича соблюдаются в тех же областях относительных давлений пара, что и для минеральных сорбентов<sup>108, 120, 130</sup>.

#### IV. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ И ХАРАКТЕР ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

В основу первых классификаций минеральных и полимерных сорбентов был положен вид изотерм сорбции, который связывался с характером заполнения поверхности адсорбентов молекулами адсорбата. В частности, такая классификация предложена Брунауэром, Демингом,

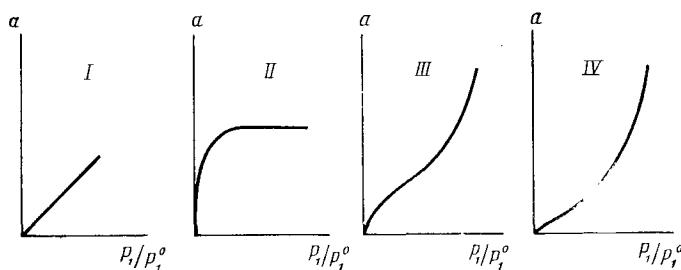


Рис. 1. Типы изотерм сорбции на полимерах по Роджерсу<sup>142</sup>;  $a$  — равновесное количество миллимоляр сорбированного вещества на 1 грамм сорбента;  $P/P_i^0$  — относительное давление пара

Демингом и Теллером (классификация БДДТ), в которой все приведенные в литературе изотермы сорбции разделены на пять типов, отличающихся характером заполнения поверхности<sup>6, 24</sup>. Аналогичный поход к классификации полимерных сорбентов предложен Роджерсом, который разделил все известные изотермы сорбции на полимерах на четыре типа<sup>142</sup>, представленные на рис. 1. Изотермы сорбции первого типа соответствуют линейному соотношению между концентрацией сорбированного вещества и давлением, что характерно для сорбции газа при условии подчинения процесса поглощения закону Генри. Второй тип изотерм отвечает системам, в которых образуется лишь мономолекулярный слой адсорбированного на поверхности полимера вещества. Изотермы третьего типа характерны для такой полимолекулярной адсорбции, при которой  $E$  (сорбент — сорбат)  $> E$  (сорбат — сорбат)\*.

\* Здесь  $E$  (сорбент — сорбат) — энергия взаимодействия молекул сорбента и сорбата,  $E$  (сорбат — сорбат) — энергия взаимодействия молекул сорбата между собой.

Четвертый тип изотерм соответствует полимолекулярной адсорбции в случае, если  $E$  (сorbент — сорбат)  $\ll E$  (сorbат — сорбат).

Одновременно с теориями, связывающими процессы адсорбции только с состоянием поверхности<sup>24</sup>, развивались представления о роли в адсорбционных процессах пористости сорбента, в связи с чем были предложены классификации минеральных сорбентов по размеру и форме пор. Так, существуют глобулярные, щелевидные поры, поры между

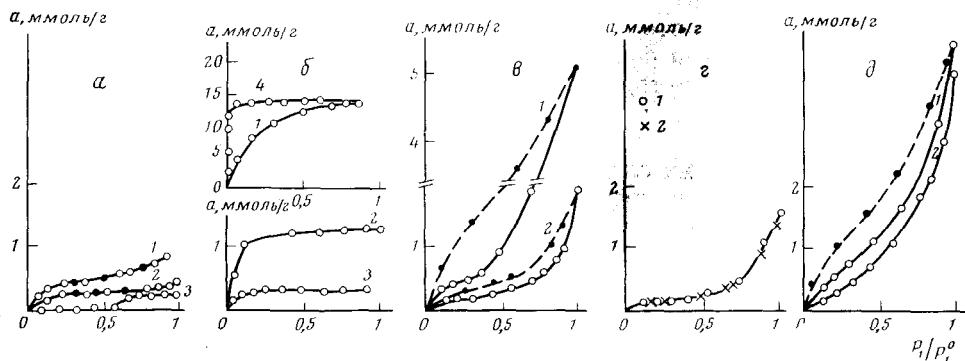


Рис. 2. Изотермы сорбции паров «инертных» жидкостей для различных классов полимерных сорбентов: *α* — для непористых: 1 — поливиниловый спирт — *n*-гексан<sup>108</sup>, 2 — поливинилиденхлорид — бензол<sup>121</sup>, 3 — полиэтилен — метанол<sup>121</sup>; *β* — для микропористых: 1 — макросетчатый изопористый полимерный сорбент на основе полистирола (ПС) и *пара*-ксилиленидихлорида — азот, 2 — ПС — вода<sup>148</sup>; 3 — целлюлоза — *n*-гексан<sup>108</sup>, 4 — активированный уголь — азот<sup>123</sup>; *γ* — для сорбентов с переходными порами: 1 — сополимер стирола с *пара*-ДВБ (в *n*-декане)<sup>131</sup>, 2 — полнарилат (ПА) (марки ДХ-1) — метанол<sup>237</sup>; *δ* — для макропористых: 1 — пленка стироффлекса, 2 — макропористая пленка — ПС; *δ* — для сорбентов смешанного типа: 1 — сополимер стирола с техническим ДВБ (в *n*-гептане)<sup>125</sup>; 2 — полнарилат (марки Ф-И) — метанол<sup>237</sup> (зачерченными кружками и штриховыми линиями представлены данные по десорбции)

круглыми стержнями, цилиндрические поры, бутылкообразные поры<sup>116</sup>. Поры делят на замкнутые, тупиковые и сквозные<sup>51, 143</sup>. Под сквозными порами понимают поры, каналы, капилляры, связанные друг с другом и с поверхностью сорбента; они служат транспортными артериями для переноса вещества. Под замкнутыми порами понимают поры, изолированные друг от друга и не имеющие выхода на поверхность, и под тупиковыми — поры, имеющие связь с поверхностью и не имеющие связи друг с другом. Следует сказать, что в литературе отсутствуют однозначные доказательства наличия тех или иных пор. В большинстве случаев об этом можно судить по данным газопроницаемости<sup>144, 145</sup>.

Наиболее плодотворными классификациями сорбентов являются классификации Дубинина<sup>6, 22, 146</sup> и Киселева<sup>147</sup>, которые применимы также и для полимерных сорбентов.

Анализ свыше 200 изотерм сорбции «инертных» паров на различных полимерах<sup>49, 93, 108–109, 120–141, 148</sup> позволяет разделить их на четыре основных типа, представленных на рис. 2. Первый тип полимерных сорбентов — непористые сорбенты (рис. 2*α*). Они характеризуются S-образными изотермами без сорбционного гистерезиса и небольшим количеством максимально поглощенного сорбата. Такие изотермы наблюдаются для ряда кристаллических полимеров (поливиниловый спирт, поливинилиденхлорид) и некоторых плотно упакованных стеклообразных полимеров (блочные полиметилметакрилат и полистирол). Кристаллический полиэтилен в области малых относительных давлений пара практически не сорбирует пары «инертного» вещества — метанола, и незна-

чительная сорбция наблюдается только при более высоких значениях  $p_1/p_1^0$ . Такие полимеры характеризуются практически равным нулю значением суммарного объема пор  $W_0$  и очень малыми значениями удельной поверхности ( $\sim 1-7 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Второй тип полимерных сорбентов — микропористые сорбенты с радиусом пор до 16 Å. Такие тонкие поры недоступны для проникновения больших молекул **сорбатов** и большого числа маленьких молекул. Микропористые **сорбенты** характеризуются Г-образными изотермами (рис. 2б), плато на которых образуется не в результате насыщения поверхности молекулами **сорбата**, а вследствие недоступности тонких пор для проникновения **внутрь** них большого числа молекул. Понятие удельной поверхности для микропористых полимерных сорбентов не имеет физического смысла<sup>22, 149-154</sup>, а суммарный объем пор может достигать значений  $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ . Как следует из рис. 2б, крутизна начального участка изотерм сорбции на **полимерных** микропористых сорбентах значительно меньше, чем, например, для микропористых углей<sup>123, 155</sup> или цеолитов<sup>156-159</sup>. Это понятию, так как большое число тонких пор у последних сорбентов возникает вследствие удаления из них HCl или воды.

Третий тип полимерных сорбентов — сорбенты с переходными порами, радиус которых лежит в пределах от 16 до 1000—2000 Å. Такие полимеры характеризуются S-образными изотермами с большим сорбционным гистерезисом (рис. 2в). Они способны поглощать большие количества сорбата, и их суммарный объем пор  $W_0$  достигает значений  $\sim 0,8 \text{ см}^3/\text{г}$ , а  $S_{\text{уд}} = \sim 700-900 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Четвертый тип — макропористые полимерные сорбенты с радиусом пор больше 1000—2000 Å. Согласно предположению Дубинина, сорбция на них протекает так же, как и на непористых сорбентах, поскольку внутренняя поверхность столь больших пустот играет роль внешней поверхности. Действительно, из рис. 2г видно, что изотермы сорбции метанола на непористой пленке стирофлекса и специально приготовленном макропористом образце полистирола полностью совпадают.

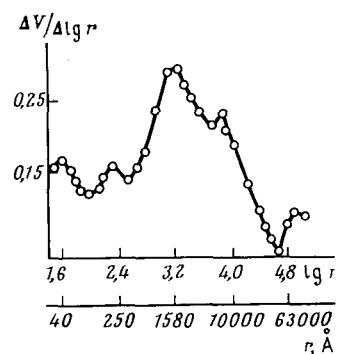
Реальные полимеры часто нельзя отнести к определенному типу сорбентов, и в особенности сложно получить однородно тонкопористые сорбенты. Последние часто называют изопористыми сорбентами; их получают не в процессе полимеризации или поликонденсации, а путем реакции сшивания уже готовых полимеров<sup>136, 160-163</sup>. Подавляющее большинство аморфных полимеров представляет собою по структуре сорбенты смешанного типа. Они характеризуются размытыми S-образными изотермами (рис. 2д) и обладают порами самых различных размеров, что видно из рис. 3. Для таких сорбентов часто наблюдается отсутствие корреляции между величинами  $W_0$  и  $S_{\text{уд}}$ . Так, при наличии преимущественного количества больших по размеру пор значение  $W_0$  может быть большим, а  $S_{\text{уд}}$  — небольшим и, наоборот, при наличии большого числа маленьких по размеру пор сорбент обладает большой  $S_{\text{уд}}$  и малым значением  $W_0$ <sup>49, 129, 135</sup>.

Величины радиусов пор порядка 100—10 000 Å свидетельствуют о том, что имеющиеся в полимере большие пустоты образованы не между молекулами, а между крупными надмолекулярными структурами, в то время как стенки пор могут быть очень плотно упакованы. Это позволяет предполагать, что аморфные полимеры по своей структуре являются неоднородными, что иногда наблюдается и для кристаллических полимеров. Например, в изотактическом полистироле обнаружены большие по размеру поры, которые расположены между кристаллитами<sup>122</sup>.

Пористость, как известно, не является свойством данного вещества, а зависит от его предыстории. Она формируется, как правило, в процес-

се изготовления образца. Для получения пористых полимеров существует ряд методов, использующихся в процессах синтеза и формования готовых изделий; эти методы обычно связаны с термической обработкой материала, сопровождающейся удалением летучих продуктов<sup>123, 164-170</sup>, с введением специальных порофоров<sup>10, 171</sup>, насыщением полимеров газами под высоким давлением с последующим его сбросом<sup>172</sup>, введением в мономеры супензий органических или неорганических твердых веществ с последующим их удалением<sup>173, 174</sup>. Одним из способов полу-

Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения объема пор по радиусам для ПА (марки Ф-1);  $\Delta V$  — объем ртути, заполняющей поры с определенными радиусами



агента в реакционной смеси <sup>31, 32, 34, 49, 70—72, 84—86, 124—125, 131, 136, 173, 174, 176, 180, 201—224</sup>

Аналогичные эффекты наблюдаются и при синтезе линейных полимеров; это показано на примере ряда полиарилатов <sup>133, 135</sup>. Таким образом, варьируя условия синтеза, можно сознательно получать полимеры разной пористости. Пористую структуру полимеров можно создавать, изменения и условия их формования. Это показано для волокон <sup>64, 67—68, 225—228</sup> и пленок <sup>129, 132, 229—237</sup>.

#### V. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ, ИХ СВОБОДНЫМ ОБЪЕМОМ И КОЭФФИЦИЕНТОМ УПАКОВКИ

Как уже указывалось, наряду с термином «пористость» существуют и другие понятия, отражающие «пустые» пространства тел — это свободный объем и коэффициент упаковки. Вопрос об их соотношении был рассмотрен в <sup>238</sup>.

Термин «коэффициент упаковки» впервые был введен Китайгородским применительно к кристаллам <sup>3—4</sup>, а впоследствии его начали применять для аморфных тел и жидкостей, а также для характеристики молекулярной упаковки полимеров <sup>239—243</sup>. Это отношение собственного объема молекул ( $V_w$ ), заключенного в 1 грамме или в 1 моле вещества, к удельному (или мольному) объему вещества при данной температуре ( $V_t$ ):

$$K = \frac{V_w}{V_t}. \quad (2)$$

Собственный объем молекул рассчитывается, исходя из значений межмолекулярных расстояний и длин химических связей между атомами, полученных с помощью метода рентгеновской дифракции <sup>4, 240</sup>. Для большинства низкомолекулярных и полимерных кристаллов величина  $K$  находится в пределах от 0,68 до 0,8<sup>3</sup>. Для монолитных аморфных полимеров  $K$  колеблется от 0,662 до 0,723 <sup>240</sup>.

Под свободным объемом обычно понимают объем, не занятый массой данного вещества, но различные авторы рассчитывают его по-разному. Так, Френкель <sup>5</sup> под свободным объемом понимал избыточный объем тела при данной температуре по сравнению с его объемом при абсолютном нуле  $V_0$ :

$$V_F = V_t - V_0. \quad (3)$$

Гильдебранд и Бонди назвали величину  $V_F$ , рассчитанную по уравнению (3), объемом расширения и предложили рассчитать свободный, или пустой, объем  $V_E$  по уравнению <sup>244, 245</sup>.

$$V_E = V_t - V_w, \quad (4)$$

где  $V_t$  и  $V_w$  — соответственно объем тела при данной температуре и собственный объем его молекул.

Пустой объем и коэффициент упаковки связаны простым соотношением

$$1 - K = V_E/V_t, \quad (5)$$

из которого следует, что в кристаллах, даже при самой плотной упаковке их атомов и молекул, имеется свободный, или пустой, объем, составляющий 20—32% от объема тела. В то же время сорбционные опыты показывают, что типичные кристаллические тела являются непористыми сорбентами. Следовательно, 20—32% объема кристаллических

тел представляют собою «ультрамикроскопические неплотности», недоступные для проникновения в них даже самых малых молекул газов, например водорода<sup>246</sup>. Диффузия в решетке таких кристаллов, как NaCl и др., возможна только при наличии в них дефектов или при высоких температурах<sup>246</sup>.

Как уже указывалось, кристаллические полимеры в подавляющем большинстве случаев являются также непористыми сорбентами и, как показывают расчеты, величины  $V_E$  для них колеблются в пределах от 0,2 до 0,3  $\text{см}^3/\text{г}$ <sup>237,238</sup>.

Если формально применять уравнение (4) для расчета  $V_E$  пористого полимера, то мы получим очень большие значения, достигающие 2–4  $\text{см}^3/\text{г}$ . Очевидно, в этот пустой объем включен и весь суммарный объем пор. Таким образом, свободный, или пустой, объем пористого полимера всегда больше суммарного объема его пор. Однако величина  $W_0$ , рассчитанная из сорбционных данных, не отражает весь объем пор, так как она зависит от соотношения размеров пор и размеров молекул сорбированного вещества (см. стр. 154). В связи с этим было введено понятие максимального объема пор ( $W_0^{\max}$ ), под которым понимают объем всех пор, в которые могут проникать молекулы любых размеров<sup>238</sup>.

Можно представить гипотетический случай, когда полимер обладает порами различных размеров, а стенки пор имеют упаковку идеального кристалла. Тогда:

$$W_0^{\max} = V_T - V_{\text{ид.кр.}} \quad (6)$$

Уравнение (6) напоминает уравнение, которое часто используют для расчета суммарной пористости<sup>25,98,105</sup>, или так называемого фактора пористости  $P$ <sup>31</sup>:

$$P = 1/\rho_k - 1/\rho_i, \quad (7)$$

где  $\rho_k$  и  $\rho_i$  — кажущаяся и истинная плотность материала соответственно<sup>31</sup>.

Значение  $\rho_k$  определяют пикнометрически, используя жидкость, не смачивающую материала и, следовательно, не проникающую в его поры (чаще всего используют ртуть), или рассчитывают на основании геометрических размеров<sup>25, 247</sup>. Величину  $\rho_i$  определяют также пикнометрически с использованием жидкости, смачивающей полимер и, следовательно, способной проникать в его поры. Для непористых тел  $\rho_k = \rho_i$ . Для пористых тел, даже для микропористых, эти величины могут сильно отличаться друг от друга. Поэтому всегда следует указывать, каким методом была определена плотность полимера. В табл. 2 приведены некоторые типичные значения параметров  $V_E$ ,  $W_0^{\max}$  и коэффициентов упаковок, а также значения кажущихся плотностей полимера, которые для полизобутилена (ПИ), полиэтилена (ПЭ) и поливинилацетата (ПВА) совпадают с  $\rho_i$ .

Из табл. 2 следует, что для первых четырех полимеров  $W_0^{\max}$  практически равен нулю и, следовательно, пустой объем  $V_E$  является объемом ультрамикроскопических пустот, который колеблется от 0,26 до 0,35  $\text{см}^3/\text{г}$ ; однако эти полимеры отличаются плотностью упаковки. Это особенно отчетливо проявляется в величинах  $V_E$ , выраженных в  $\text{см}^3$  на моль звена полимера. Эта величина меньше всего для кристаллического ПЭ, чему соответствует наибольшее значение  $K$ . Менее плотно упакован ПИ,  $K$  которого равно 0,678, затем идут ПС (полистирол) и ПВА. Эти данные показывают, что ПС является рыхло упакованным полимером, что следует также из данных по теплотам растворения<sup>248,249</sup>. Интересно, что значения  $K$  для ПС и ПВА практически одинаковы, и из

ТАБЛИЦА 2

Значения плотностей, свободного объема, максимального объема пор и коэффициента упаковки полимеров<sup>237, 238, 240</sup>

№№ п.п.	Полимер	$\rho_K$ , $\text{г}/\text{см}^3$	$V_E$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_E$ , $\text{см}^3/\text{моль}$	$W_0^{\max}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$K_{\text{пол}}$
1	Полиэтилен (степень кристалличности 100%)	1,00	0,26	7,2	~0	0,740
2	Поливинилацетат	1,189	0,28	24,1	~0	0,665
3	Полистирол	1,05	0,32	33,3	0,06	0,666
4	Полизобутилен	0,942	0,35	10,6	0	0,678
5	Полиарилат на основе фенолфталеина и изофталевой кислоты—Ф-1 (синтезирован в среде совола)	0,90	0,82	367,3	0,58	0,477
6	Полиарилат на основе фенолфталеина и терефталевой кислоты—Ф-2 (в среде ацетона)	0,77	0,74	355	0,49	0,426

данных работы<sup>240</sup> следует, что коэффициенты упаковки всех аморфных полимеров очень близки друг к другу. По-видимому, более чувствительной характеристикой плотности упаковки является величина  $V_E$ , рассчитанная в  $\text{см}^3/\text{моль}$ .

Полиарилаты обладают очень большими значениями  $W_0^{\max}$ ,  $V_E$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) и  $V_E$  ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ). Это полимеры, пористость которых является следствием проведения их синтеза в среде растворителей. Для таких полимеров формально рассчитанные по уравнению (2) величины  $K$  намного меньше, чем у непористых полимеров. Такие низкие значения  $K$  свидетельствуют не о малой плотности молекулярной упаковки, а о рыхлой упаковке надмолекулярных структур. Следовательно, пористость и плотность молекулярной упаковки — неадекватные понятия.

## VI. МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ ПОЛИМЕРАМИ

Сорбцией называется вообще процесс поглощения одного вещества другим, например поглощение одной жидкостью другой или газов жидкостями. Но чаще под этим термином понимают процесс поглощения молекул газов, паров, жидкостей или ионов твердыми телами, который может происходить по двум механизмам<sup>24</sup>.

1. Тело поглощает вещество только поверхностью, как внешней, так и внутренней. Такой процесс называется адсорбией. Он делится на физическую адсорбцию, когда адсорбат взаимодействует с адсорбентом за счет сил Ван-дер-Ваальса, и на хемосорбцию, когда между ними происходят химические реакции.

2. Молекулы сорбирующегося вещества проникают внутрь твердого тела, попадая в силовое поле, существующее между его атомами, ионами или молекулами во всем объеме. При этом также могут протекать два процесса: газ или пар может растворяться в твердом теле или образовывать с ним химическое соединение.

Большой частью происходят одновременно процессы адсорбции и растворения, объединяемые общим термином сорбция.

Механизм сорбции низкомолекулярных веществ на полимерах является сложным и зависит от многих факторов, к числу которых относятся фазовое и физическое состояние полимера, его пористая структура, химическое строение, гибкость цепей, межмолекулярное взаимодействие

и термодинамическое сродство полимера к сорбату. В зависимости от величины последнего полимер может оказаться возмущенным в разной степени и механизм сорбции будет разным.

### 1. Механизм сорбции «инертных» сорбатов на полимерах

При отсутствии объемного набухания полимера в парах сорбата механизм сорбции ничем принципиально не отличается от механизма сорбции на минеральных сорбентах. Так, на непористых кристаллических или эластических полимерах происходит процесс физической адсорбции (процессы химического взаимодействия полимеров с сорбатом мы не рассматриваем).

Взаимодействующие центры микропористого сорбента распределены по всему его объему. Поэтому для микропористых сорбентов наблюдается механизм объемного заполнения пор, который можно рассматривать как процесс «растворения» газа или «инертного» пара в объеме тела<sup>22, 154, 250–252</sup>. Для сорбентов с переходными порами имеет место механизм послойного заполнения стенок пор, слияние полислоев и капиллярная конденсация. Для макропористых сорбентов вследствие удаленности стенок пор слияния полислоев не происходит, поэтому отсутствует процесс капиллярной конденсации и наблюдается только физическая адсорбция.

О механизме адсорбционного процесса дают информацию значения теплоты адсорбции, что детально рассмотрено Киселевым с сотр. на примере адсорбции углеводородов на типичном непористом адсорбенте — графитированной саже<sup>253–256</sup>. Или показано, что при малых степенях заполнения молекулы углеводородов ориентируются параллельно поверхности. К аналогичному выводу пришли Островский с сотр.<sup>257, 258</sup> при исследовании теплот адсорбции углеводородов на поли-*p*-адивинилбензоле. Как показали авторы, для полимерных сорбентов не оправдывается теория полимолекулярной адсорбции БЭТ, что они связывают с неоднородностью поверхности сорбента. Анализируя возможные причины неоднородности поверхности, они приходят к выводу, что несоблюдение теории БЭТ может быть обусловлено набуханием полимера, что будет более подробно рассмотрено в следующем разделе.

### 2. Механизм сорбции неинертных паров на полимерах

Под неинертными жидкостями и их парами мы будем понимать любые вещества, в которых полимеры набухают. Процессы сорбции паров таких жидкостей являются наиболее типичными в случае полимеров. Имеются многочисленные работы по сорбции самых разнообразных паров на различных полимерах — это работы Лонга и Парка<sup>259–270</sup>, Грегора<sup>271, 272</sup>, Каргина с сотр.<sup>273–281</sup>, Тагера с сотр.<sup>282–288</sup>, Липатова с сотр.<sup>289</sup>, Папкова и Файнберга с сотр.<sup>15</sup> и др. Анализ имеющегося огромного материала по сорбции различных веществ на разных полимерах позволяет сделать некоторые обобщения и выделить несколько механизмов сорбции неинертных веществ, характерных для полимеров.

Так, при наличии плотной упаковки макромолекул пористость отсутствует и процесс физической адсорбции невозможен. Процесс сорбции неинертных паров на плотно упакованных полимерах (эластических или стеклообразных, линейных и сетчатых) следует рассматривать как истинное растворение пара в «матрице» полимера. Однако механизм этого растворения при температуре выше и ниже температуры стекловидения ( $T_c$ ) различен.

Механизм растворения паров в эластомерных полимерах ( $T > T_c$ ) флюктуационный, т. е. процесс заключается в перестановке местами мо-

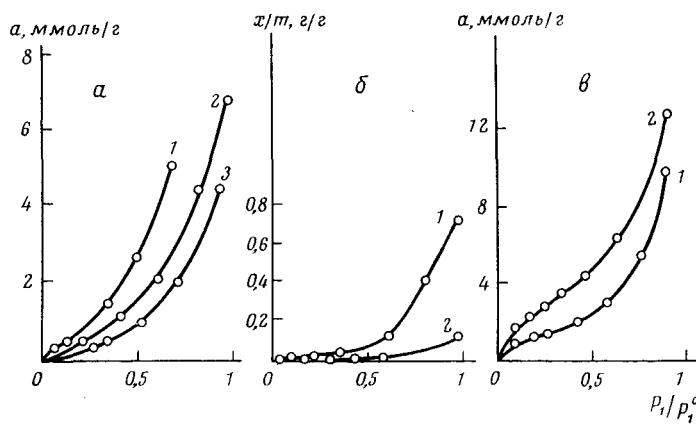


Рис. 4. Типы изотерм сорбции паров неинертных жидкостей на полимерах: а — 1 — натуральный каучук — *n*-гексан<sup>276</sup>; 2 — полизобутилен (ПИ) — толуол<sup>284</sup>, 3 — нитрильный каучук (СКН-18) — бензол<sup>282</sup>; б — 1 — полиуретан — диоксан<sup>287</sup>, 2 — поливиниловый спирт — этанол<sup>276</sup>; в: 1 — пористый ПС — бензол<sup>288</sup>; 2 — ПА — хлороформ<sup>287</sup> ( $x/m$  — равновесное количество граммов вещества ( $x$ ), сорбированного 1 граммом сорбента)

молекул сорбата и звеньев или сегментов цепи полимера. Эти перестановки вследствие большой гибкости цепи возможны с самых первых порций поглощенного газа или пара, т. е. начиная с самых малых значений  $P_1$  происходит возмущение сорбента и в сущности взаимное растворение компонентов. Типичные изотермы сорбции на эластических полимерах всегда имеют вид кривых, вогнутых к оси абсцисс во всей области значений  $P_1/P_1^0$  (рис. 4а). Чем хуже в термодинамическом смысле растворитель, тем ниже идет изотерма сорбции, и нерастворитель эластомерами практически не поглощается. Процесс в целом зависит от величины сродства растворителя к полимеру и от гибкости цепи последнего. При одинаковой гибкости цепи сорбция одного и того же вещества на различных эластомерах описывается единой кривой<sup>277</sup>.

При  $T < T_c$  сегментальное движение цепи практически не реализуется, поэтому перестановки местами молекул пара со звеньями цепей затруднены. Механизм растворения пара состоит в проникновении его молекул в имеющиеся пустоты, которые в плотно упакованных полимерах малы. Процесс растворения облегчается подвижностью боковых группировок, но этот эффект, видимо, не существенен, так как при малых давлениях  $P_1$  количество растворенного вещества лежит за пределами чувствительности сорбционного метода. Сорбция начинает быть заметной с определенных значений  $P$ , когда становится возможным флюктуационный механизм набухания и растворения полимера. Поэтому изотермы сорбции имеют вид кривых, представленных на рис. 4б<sup>278, 287</sup>.

Более сложный механизм сорбции неинертных паров наблюдается для пористых стеклообразных полимеров. Изотермы сорбции в этом случае имеют S-образный вид с выпуклым начальным участком (рис. 4в). Как показано в<sup>288</sup>, этот участок соответствует стеклообразному состоянию системы; точка перегиба на кривой отвечает той области концентраций сорбата в полимере, при которой система при температуре опыта (25°) переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое.

При более высоких значениях  $P_1/P_1^0$  форма изотермы подобна форме изотермы сорбции для случая эластомеров, т. е. механизм поглощения

пара полимером аналогичен механизму сорбции на каучукоподобных полимерах. Такой характер изотерм сорбции наблюдали для сетчатых сополимеров<sup>271, 272</sup>, для полиамида<sup>276</sup>, для нитрата и ацетата целлюлозы<sup>290</sup>, для полистирола<sup>291</sup>. Анализируя подобные S-образные изотермы, авторы работы<sup>106</sup>, а затем и другие исследователи<sup>112, 276, 291–292</sup> пришли к выводу, что начальный выпуклый участок изотермы отвечает физической адсорбции, а вогнутый участок — процессу растворения полимера. Основная аргументация для такого заключения сводилась к тому, что 1-й участок подчиняется уравнению БЭТ, а 2-й — уравнению Флори.

Недавно была изучена сорбция различных паров на полимерных сорбентах одинаковой химической природы, но разной пористости<sup>288</sup>. Авторы показали, что высота выпуклого кверху участка тем больше, чем больше пористость полимера, а при одинаковой пористости — чем больше термодинамическое сродство сорбата к полимеру (рис. 5). Это свидетельствует об одновременно происходящих процессах: физической адсорбции сорбата в порах полимера и набухания остальной части полимера, т. е. «стенок» пор, или полимерной «матрицы»; разделить эти процессы не представляется возможным. Однако одновременное протекание этих процессов приводит к очень важным выводам.

Во-первых, очевидно, что при использовании сорбатов, в которых полимер набухает, невозможно рассчитать  $S_{ud}$  самого полимера, т. е. уравнение БЭТ неприменимо для такого случая.

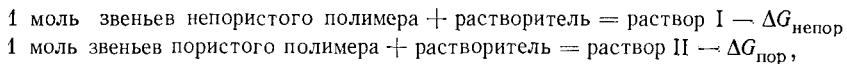
Во-вторых, поскольку на процесс набухания накладывается процесс физической адсорбции, то рассчитанные на основании изотерм сорбции параметры термодинамического сродства растворителя к полимеру должны зависеть от пористой структуры последнего. Действительно, для одной и той же степени поглощения сорбата величина разности химического потенциала растворителя  $\Delta\mu_1$ , рассчитанная по уравнению

$$\Delta\mu_1 = RT \ln p_1/p_1^0, \quad (8)$$

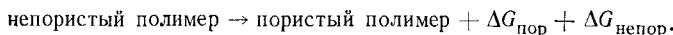
должна быть разная. При расчете разности химического потенциала полимера  $\Delta\mu_2$  по уравнению Гиббса — Дюгема получаются также разные значения для образцов различной пористости.

Рассчитанные по уравнению  $\Delta g''' = x_1^* \Delta\mu_1 + x_2^* \Delta\mu_2$  средние свободные энергии смешения  $\Delta g'''$  в зависимости от кажущихся мольных долей компонентов ( $x_1^*$  и  $x_2^*$ ) представлены на рис. 6. Видно, что они также зависят от величины пористости полимера.

Очевидно, разность между свободной энергией взаимодействия сорбата с пористым и непористым полимером  $\Delta G_{\text{пор}}$  и  $\Delta G_{\text{непор}}$  представляет собой работу, необходимую для образования пор, которую можно рассчитать из следующего цикла уравнения<sup>288</sup>:



где  $\Delta G_{\text{пор}}$  и  $\Delta G_{\text{непор}}$  — значения свободной энергии смешения большого количества растворителя с 1 молем звеньев полимера. Отсюда:



Разность  $\Delta G_{\text{пор}} - \Delta G_{\text{непор}}$  представляет собой изменение свободной энергии, которым сопровождается переход от непористого сорбента к пористому, т. е. это есть работа образования пор ( $A_{\text{пор}}$ ). Величины  $\Delta G_{\text{пор}}$  и  $\Delta G_{\text{непор}}$  можно рассчитать из кривых зависимости  $\Delta g'''$  от  $x_2^*$ <sup>293</sup>. На

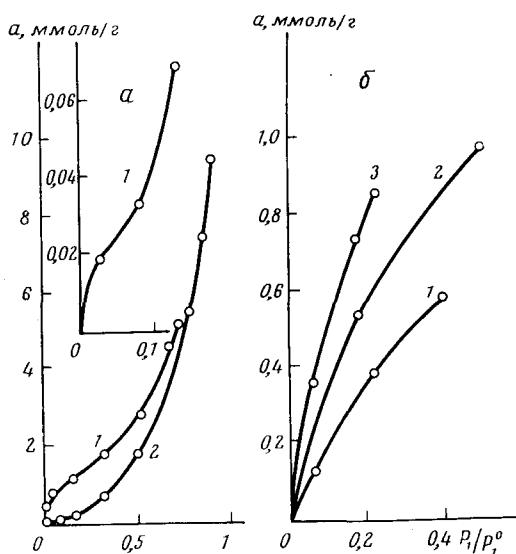


Рис. 5

Рис. 5. Изотермы сорбции паров различных жидкостей на образцах ПС<sup>288</sup>; а — паров бензола на пористом (1) и непористом (2) ПС; б — начальные участки изотерм сорбции паров метанола (1), циклогексана (2) и бензола (3) на пористом ПС

Рис. 6. Зависимость  $\Delta g^m$  от кажущейся мольной доли полимера ( $x_2^*$ ) для системы ПС — циклогексан<sup>288</sup>. 1 — пористый ПС, 2 — непористый ПС ( $x_1^*$  — кажущаяся мольная доля растворителя)

Рис. 7. Концентрационная зависимость  $\chi_1$  для системы ПС — бензол<sup>288</sup>: 1 — непористый ПС, 2 — пористый ПС,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — объемные доли соответственно растворителя и полимера

рис. 6 видно, что отрезок  $AB = \Delta G_{\text{пор}}$  (в калориях на моль звена полимера), а отрезок  $AC = \Delta G_{\text{непор}}$ . Разность между ними (отрезок  $BC$ ) равна работе образования пор:

$$BC = AB - AC = \Delta G_{\text{пор}} - \Delta G_{\text{непор}} = A_{\text{пор}}.$$

Величины  $A_{\text{пор}}$  не зависят от природы сорбата и возрастают с увеличением пористости образца<sup>288</sup>.

Пористая структура полимера оказывает также влияние на величину и знак параметра  $\chi_1$ , рассчитанного по уравнению Флори — Хаггинса<sup>294</sup>:

$$\ln p_1/p_1^0 = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2, \quad (9)$$

где  $\varphi_2$  — объемная доля полимера. Значение  $\chi_1$  по-разному зависит от концентрации для пористого и непористого образца полимера (см. рис. 7). Для непористого образца наблюдается увеличение  $\chi_1$  с ростом концентрации полимера<sup>294, 295</sup>. Для пористого полимера в области малых разбавлений  $\chi_1$  является убывающей функцией концентрации, причем кривая концентрационной зависимости (кривая 2, рис. 7) переходит в область отрицательных значений. Кривые, подобно кривой 2, наблюдал Мур<sup>290</sup> для растворов эфиров целлюлозы, что, по-видимому, связано с наличием S-образных изотерм и рыхлой упаковкой этих полимеров.

Эти данные свидетельствуют о том, что уравнение (9) справедливо только для второй стадии сорбции, когда пористая структура полимера разрушена и проявляется только процесс набухания. Если имеют место одновременно адсорбция на поверхности и сорбции в массе (набухание), то уравнение Флори — Хаггинса (9) неприменимо.

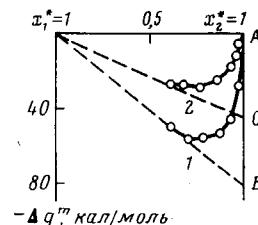


Рис. 6

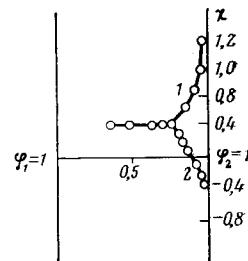


Рис. 7

### 3. Роль пористой структуры полимеров при сорбции веществ из жидких и парообразных сред

Одним из интересных явлений, обнаруженных при изучении сорбционных процессов, является так называемый эффект Шредера<sup>296</sup>, заключающийся в том, что количество одного и того же вещества, поглощенного полимером из жидкой среды, всегда больше, чем из парообразной. Такое явление автор впервые наблюдал для системы желатина — вода. Позднее аналогичные результаты были получены и другими исследователями<sup>297—299</sup> для системы агар-агар — вода, каучук (и его вулканизаты) — органические жидкости (спирты,  $CCl_4$ ) и их пары, а также при сорбции на вулканизатах каучука из жидких и парообразных смесей  $C_6H_6$  — спирт. Вопрос о природе эффекта остается до сих пор открытым<sup>299</sup>.

Сам Шредер<sup>296</sup> и другие исследователи<sup>297—299</sup> связывали его с неточностью эксперимента: с колебаниями температуры, с невозможностью достижения абсолютного насыщения пара, с неучетом сил поверхностного натяжения, с замедленной кинетикой сорбции из жидких и парообразных сред и т. д. В одной из последних работ<sup>300</sup>, посвященных этому вопросу, наряду с перечисленными выше причинами высказано предположение, что это явление может быть также обусловлено наличием пор, которые заполняются жидкостью и не заполняются паром. Это предположение было проверено экспериментально на целом ряде пористых и непористых полимеров при использовании как инертных, так и неинертных жидкостей и их паров<sup>301</sup>. Было обнаружено, что в случае неинертных жидкостей, когда полимер набухает, эффекта Шредера не наблюдается, т. е. равновесное количество сорбированного вещества из жидких и парообразных сред одно и то же, и различие проявляется только в кинетике процесса: жидкости сорбируются быстрее, чем пар (рис. 8а, б). При сорбции «инертных» веществ на пористых полимерах различие наблюдается не только в кинетике, но и в равновесном количестве сорбированного вещества (рис. 8в): жидкости сорбируются в гораздо больших количествах, чем их пары.

Такое явление авторы связывают с различным механизмом заполнения пор. Жидкость заполняет все поры тела, которые по своим размерам доступны этим молекулам, в том числе и крупные поры. Сорбция же паров происходит по более сложному механизму, включающему в себя ряд последовательных стадий: адсорбцию паров на стенках пор с образованием полимолекулярных слоев, слияние этих слоев с образо-

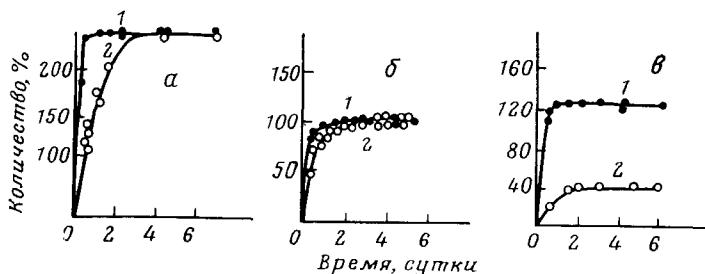


Рис. 8. Кинетические кривые поглощения полимерами из жидких (1) и парообразных (2) сред<sup>301</sup>: а — неинертных, в — «инертных» веществ; а — непористый сополимер стирола с 6% ДВБ — бензол; б — макропористый сополимер стирола с 20% ДВБ — бензол; в — макропористый сополимер стирола с 20% ДВБ — метанол

ванием вогнутого мениска и последующей конденсацией пара. Поскольку давление пара тем меньше, чем меньше радиус кривизны вогнутой поверхности, то капиллярная конденсация происходит преимущественно в тонких порах (порах переходного типа). В крупных порах, как отмечено выше (см. стр. 165), вследствие взаимной удаленности стенок пор слияния полислоев, а следовательно, и капиллярной конденсации, не происходит. Поэтому они могут остаться незаполненными «ожиженным» паром.

Таким образом, проявление эффекта Шредера зависит как от характера пористой структуры полимера, так и от степени термодинамического сродства низкомолекулярного вещества по отношению к полимеру. При поглощении веществ, вызывающих набухание, происходит перераспределение пор и их частичное исчезновение. Поэтому равновесное количество сорбированного вещества не зависит от того, из жидкой или парообразной среды оно сорбируется.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», М., 1967, стр. 24.
2. В. А. Каргин, Высокомол. соед., A13, 231 (1971).
3. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 131.
4. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», М., 1971, стр. 27.
5. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, «Наука», Л., 1975, стр. 158.
6. С. Грег, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, «Мир», М., 1970.
7. Ф. Х. Джейл, Полимерные моноокристаллы, «Химия», Л., 1968.
8. Л. Мандельберн, Кристаллизация полимеров, «Химия», М.—Л., 1966.
9. Г. Детерман, Гель-хроматография, «Мир», М., 1970.
10. Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин, Ионный обмен. Сорбция органических веществ, «Наука», Л., 1969.
11. А. А. Лурье, Сорбенты и хроматографические носители, «Химия», М., 1972.
12. S. Sourirajan, J. Appl. Chem., 14, 506 (1964).
13. A. S. Michaels, H. J. Bixler, R. M. Hodges, J. Colloid Sci., 20, 1034, 1965.
14. M. Tschapek, J. Natale, Kolloid Z. und Z. polymer, 202, 162, 1965.
15. С. П. Папков, Э. З. Файнберг, Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой, «Химия», М., 1976, стр. 13.
16. Н. К. Барамбай, Технология легкой промышленности, 1958, № 4, 102.
17. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», М., 1974.
18. R. A. Haldon, B. E. Lee, Brit. Polymer, 4, 491, 1972.
19. Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 122.
20. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», М., 1968, стр. 16.
21. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», М., 1974, стр. 285.
22. М. М. Дубинин. Основные проблемы теории физической адсорбции, «Наука», М., 1970, стр. 254.
23. Большая советская энциклопедия, т. 34, Госуд. научное изд-во, 1955, стр. 170.
24. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИЛ, М., 1948.
25. М. М. Дубинин, Физико-хим. основы сорбционной техники, Госхимиздат, М., 1932.
26. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, ред. А. В. Киселев, В. П. Древинг, Изд-во МГУ, М., 1973, стр. 226.
27. В. М. Лукьянович, Л. В. Радушкевич, ДАН СССР, 91, 585 (1953).
28. В. М. Лукьянович, Е. А. Леонтьев, Там же, 103, 1039 (1955).
29. А. В. Киселев, Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович, Ю. С. Никитин, Ж. физ. химии, 30, 2149, 1956.
30. M. Grubhofer, Macromolec. Chem., 30, 96, 1959.
31. R. Kunin, E. Meitzner, J. Oline, S. Fisher, Ind. Eng. Chem., 1, 140, 1962.
32. J. R. Millar, D. G. Smith, W. E. Marr, J. Chem. Soc., 1, 218, 1963.
33. Z. Pelzbauer, B. Forst, Coll. Czech. Chem. Commun., 31, 2338, 1963.
34. K. Kun, R. Kunin, J. Polymer Sci., B2, 587, 1964.
35. J. M. Grabfree, E. Gluechauf, Trans. Faraday Soc., 59, 2639, 1963.
36. F. Korosy, E. de Zeigerson, J. Chem., 4, 85, 1966.
37. J. Barbier, R. Rosset, Bull. chim. soc. France, 1966, 1388.
38. F. Krska, Z. Pelzbauer, Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 4175, 1967.
39. H. J. Prenler, Kolloid Z. und Z. polymer, 218, 129, 1967.
40. F. Krska, J. Stamberg, Z. Pelzbauer, Angew. Macromol. Chem., 1968, № 3, 149.

41. J. Klinowski, Roczniki chem., 42, 123, 1968.
42. F. R. Azzola, E. Schmidt, Angew. Macromol. Chem., 1970, № 10, 203.
43. Г. М. Плавник, Г. М. Синицына, И. Н. Влодавец, в сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, «Зиннатне», Рига, 1967, стр. 103.
44. Г. М. Плавник, IV Всесоюзн. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. Расширенные тезисы, докл., М., 1973, стр. 32.
45. Ю. С. Надежин, А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, XVIII Всесоюзн. конф. по высокомолекулярным соединениям, Тезисы, Казань, 1973, стр. 122.
46. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
47. P. Emmett, S. Brunauer, Там же, 59, 1533, 1937.
48. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, ЖФХ, 21, 1351 (1947).
49. А. А. Тагер, М. В. Цилипопкина, Э. Б. Маковская, А. Б. Пауков, Е. И. Люстгартен, М. А. Печенина, Высокомол. соед., A10, 1065 (1968).
50. М. М. Дубинин, Юбилейный сборник АН СССР, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 562.
51. В. С. Островский, Пористость и проницаемость углеродных материалов, М., 1971, стр. 4.
52. E. Fitzer, W. Shnaefer, S. Yamada, Carbon, 7, 643, 1969.
53. И. Е. Неймарк, см. <sup>44</sup>, стр. 25.
54. М. М. Дубинин, Ж. физ. химии, 30, 1652 (1956).
55. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, Там же, 30, 1840 (1956).
56. E. W. Washburn, Proc. Natl. Acad. Sci., 7, 115, 1921.
57. Т. Г. Плаченов, Ж. прикл. химии, 28, 245 (1955).
58. М. М. Дубинин, А. И. Сарахов, Г. Л. Рябиков, Ж. физ. химии, 32, 1404 (1958).
59. A. Cameron, W. Stacy, J. Appl. Sci., 9, 281, 1958.
60. R. Oupur, Textile Res. J., 33, 21, 1963.
61. E. F. Wagner, Там же, 68, 417, 1966.
62. E. F. Wagner, W. R. Mercle, Chemicfasern, 17, 601, 1967.
63. E. F. Wagner, W. R. Mercle, Там же, 17, 607, 1967.
64. Е. П. Краснов, Г. С. Круглова, III Междунар. симпозиум по химическим волокнам, Дрезден, 1971, Препринт 4, стр. 203.
65. Е. П. Краснов, В. В. Дронников, Г. С. Круглова, Механика полимеров, 1973, 623.
66. Г. С. Круглова, Е. П. Краснов, I Междунар. научно-техн. конф. по производству и переработке искусственных и синтетических волокон. Варна, 1973.
67. Л. Д. Руднева, Е. П. Краснов, Е. А. Воробьев, Междунар. симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974. Препринт 1, стр. 166.
68. Г. С. Круглова, Л. Д. Руднева, Там же. Препринт 1, стр. 176.
69. Р. М. Левит, В. Г. Райкин, Там же, Препринт 1, стр. 186.
70. К. Кун, Р. Кунин, Междунар. симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, Препринт, 187.
71. А. С. Тевлина, Л. С. Колесников, Л. Е. Фрумин, Пласт. массы, 1969, № 4, 8.
72. А. К. Светлов, Т. С. Деменкова, Л. И. Хомутов, Ж. высокомол. соед., A11, 606 (1969).
73. H. K. Palmer, Powder Technology, 1974, № 9, 181.
74. Л. К. Светлов, С. М. Раховская, Л. И. Хомутов, В. С. Боримская, Т. М. Деменкова, Коллоидн. ж., 33, 264 (1971).
75. О. В. Нечаева, М. В. Цилипопкина, Т. П. Нетименко, Высокомол. соед., A17, 2347 (1975).
76. А. И. Сарахов, Ж. физ. химии, 37, 465 (1963).
77. А. И. Сарахов, Автограф докт. дисс., М., ИФХ АН СССР, 1973.
78. F. M. Dickenson, F. W. Shore, Carbon, 6, 937, 1968.
79. Т. Г. Плаченов, В. Ф. Карельская, М. Я. Пуллерович, в сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 266.
80. Т. Г. Плаченов, IV Всесоюзн. конф. по теоретическим вопросам адсорбции, Тезисы докладов, «Наука», М., 1973, стр. 18.
81. А. А. Тагер, Высокомол. соед., 2, 994 (1960).
82. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», М., 1968, стр. 317.
83. J. Abrams, Ind. Eng. chem., 9, 1469, 1956.
84. J. Seidl, J. Malinsky, Chem. průmysl., 13, 39, 1963.
85. J. Seidl, J. Malinsky, Там же, 13, 100, 1963.
86. И. Сайдл, Я. Малинский, К. Душек, Пластмассы, 1963, № 12, 7.
87. J. W. Rowen, B. L. Blaine, Ing. End. Chem., 39, 1659, 1947.
88. E. T. Thode, J. W. Swanson, J. J. Becher, J. Phys. Chem., 62, 1036, 1958.
89. A. G. Assaf, R. H. Haas, C. B. Purves, J. Am. Chem. Soc., 66, 66, 1944.
90. A. C. Zettlemayer, A. Chand, E. Ectambale, Там же, 72, 2752, 1950.
91. К. П. Мищенко, С. Л. Талмуд, В. И. Якимова, Коллоидн. ж., 21, 330 (1959).
92. V. H. Grotjahn, K. Hess, Kolloid Z., 129, 128 (1952).
93. М. В. Цилипопкина, А. А. Тагер, Б. С. Петров, Г. Пустобаева, Высокомолек. соед., 4, 1844 (1962).
94. М. В. Цилипопкина, А. А. Тагер, Э. Б. Маковская, Там же, B10, 521 (1968).

95. J. Ruzicka, L. Kudlacek, Faserf и Fextilt, 18, № 10, 469 (1967).
96. D. Paul, D. Bartsch, Там же, 23, № 5, 187 (1972).
97. Применение метода замораживания — высушивания в биологии, ред. Р. Харрис, ИЛ, М., 1956.
98. И. Б. Слинякова, Коллоидн. ж., 35, 789 (1973).
99. Г. М. Синицына, Л. В. Самарина, Е. Е. Тараканова, О. Г. Тараканова, И. Н. Влодавец, Там же, 34, 106 (1972).
100. А. В. Киселев, Т. А. Погосян, Там же, 22, 315 (1960).
101. Г. В. Виноградов, Л. В. Титкова, Там же, 27, 138 (1963).
102. Л. В. Титкова, Ю. А. Подольский, Зав. лаб., 33, 894 (1967).
103. И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская, Укр. хим. ж., 25, 322 (1959).
104. И. Е. Неймарк, И. Б. Слинякова, Коллоидн. ж., 21, 341 (1959).
105. И. Б. Слинякова, Е. И. Неймарк, Там же, 24, 617 (1962).
106. R. Simha, J. W. Rowen, J. Am. chem. Soc., 70, 1663 (1948).
107. И. М. Мухамедов, Автограферат канд. дис., Ташкентский ин-т текстильной и легкой промышленности, 1972.
108. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, А. И. Суворова, ДАН СССР, 120, 570 (1958).
109. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, А. И. Суворова, Там же, 124, 133 (1959).
110. Т. Хилл, В сб. Катализ. Вопросы теории и методы исследования, ИЛ, М., 1955, стр. 276.
111. T. L. Hill, J. Chem. Phys., 17, 520 (1949).
112. T. L. Hill, Там же, 18, 246 (1950).
113. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Основные проблемы теории физической адсорбции, «Наука», М., 1970, стр. 151.
114. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений, «Наука», М., 1972.
115. Е. Й. Фигуровская, Основные проблемы теории физической адсорбции, «Наука», М., 1970, стр. 107.
116. А. П. Карнаухов, На IV Всесоюзн. конф. по теоретическим вопросам адсорбции, Расширенные тезисы докл., М., 1973, вып. 1, стр. 5.
117. Ю. И. Тарасевич, В. М. Руденко, Укр. хим. ж., 39, 536 (1973).
118. R. Tikodly, J. Chem. Phys., 20, 1647 (1954).
119. G. Iura, W. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 66, 1356 (1944).
120. А. А. Тагер, А. Б. Пашков, М. В. Цилипоткина, Н. И. Быкова, Высокомол. соед., 2, 997 (1960).
121. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Д. М. Романова, Там же, 3, 1857 (1961).
122. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Там же, 3, 1860 (1961).
123. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Д. М. Романова, М. М. Дубинин, ДАН СССР, 144, 602 (1962).
124. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Э. Б. Маковская, А. Б. Пашков, Е. И. Люстгартен, М. И. Иткина, Пластмассы, 1966, № 3, 23.
125. М. В. Цилипоткина, А. А. Тагер, Э. Б. Маковская, А. Б. Пашков, Е. И. Люстгартен, Т. В. Палехова, Л. И. Рябкова, Там же, 1967, № 5, 15.
126. М. В. Цилипоткина, А. А. Тагер, Л. С. Глазырина, И. П. Федорищева, Н. А. Хиленко, В. Г. Ерохина, Ж. прикл. химии, 40, 656 (1967).
127. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Э. Б. Маковская, Высокомол. соед., B10, 521 (1968).
128. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, О. В. Нечаева, Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, Там же, B11, 368 (1969).
129. М. В. Цилипоткина, А. А. Тагер, Э. Б. Маковская, В. Партина, Там же, A12, 1082 (1970).
130. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Э. Б. Маковская, Основные проблемы теории физической адсорбции, «Наука», М., 1970, стр. 314.
131. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Э. Б. Маковская, Е. И. Люстгартен, А. Б. Пашков, М. А. Лагунова, Высокомол. соед., A13, 2370 (1971).
132. М. В. Цилипоткина, М. М. Иовлева, С. П. Папков, А. А. Тагер, Там же, A14, 846 (1972).
133. М. В. Цилипоткина, А. А. Тагер, О. В. Нечаева, А. В. Васильев, Л. М. Быкова, С. М. Булыгина, В. А. Васнев, С. Н. Салаэкин, Там же, A14, 2053 (1972).
134. М. В. Цилипоткина, О. В. Нечаева, Ю. С. Бессонов, Н. А. Сидоров, А. А. Тагер, Б. П. Штаркман, Там же, A17, 1591 (1975).
135. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, О. В. Нечаева, В. А. Васнев, С. Н. Салаэкин, А. В. Васильев, Л. М. Мильх, Там же, A17, 2301 (1975).
136. Е. Е. Ерохин, Мономеры и полимеры, Труды Ин-та химических наук АН Казахской ССР, ч. II, «Наука», Алма-Ата, 1969, стр. 53.
137. M. Dole, J. L. Faller, J. Am. Chem. Soc., 72, 414 (1950).
138. В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомол. соед., 2, 916 (1960).
139. В. А. Берестнева, М. Б. Лыткина, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Химич. волокна, 1962, № 1, 71.

140. Г. Л. Береснева, М. С. Гергал, В. В. Коршак, Высокомол. соед., А13, 1557 (1971).
141. А. Н. Сокира, С. Г. Ефимова, А. И. Корецкая, Т. С. Соколова, В. Д. Калмыкова, Междунар. симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974, Препринт 4, стр. 50.
142. К. Роджерс, в сб. Конструкционные свойства пластмасс, «Химия», М., 1967, стр. 212.
143. Д. П. Тимофеев, Успехи химии, 29, 404, 1960.
144. F. Bucher, Kunststoffe, 49, 401 (1953).
145. В. П. Будтов, В. П. Воробьев, Б. И. Сажин, Высокомол. соед., А16, 2586 (1974).
146. М. М. Дубинин, Исследования в области сорбции газов и паров углеродистыми сорбентами, Изд-во АН СССР, М., 1956, стр. 71.
147. А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 23, 452 (1949).
148. М. В. Цилипоктина, Автореферат канд. дис., Свердловск, Уральский университет, 1963.
149. Б. П. Беринг, Е. Г. Жуковская, Б. Х. Рахмуков, В. В. Серпинский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1656.
150. М. М. Дубинин, в сб. Природные сорбенты, «Наука», М., 1967, стр. 5.
151. М. М. Дубинин, Ж. физ. химии, 36, 1806 (1962).
152. Е. Г. Жуковская, М. М. Дубинин, К. О. Мурдмаа, Там же, 37, 426 (1963).
153. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, К. О. Мурдмаа, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 620.
154. Б. П. Беринг, Е. Г. Жуковская, Б. Х. Рахмуков, В. В. Серпинский, Основные проблемы теории физической адсорбции, «Наука», М., 1970, стр. 382.
155. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1958, 535.
156. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, В. М. Лукьянович, Н. П. Харламов, Там же, 1961, 1380.
157. М. М. Дубинин, М. М. Вишнякова, Е. Д. Заверина, Е. Г. Жуковская, А. И. Сарахов, Там же, 1961, 1387.
158. Е. Г. Жуковская, Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович, А. И. Сарахов, Там же, 1961, 396.
159. М. М. Дубинин, Там же, 1961, 1183.
160. V. A. Davankov, M. P. Tsyurupa, S. V. Rogozin, Angew. Makromolek. chem., 53, 293 (1976).
161. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, М. П. Цюрупа, Высокомол. соед., Б16, 849 (1974).
162. С. В. Рогожин, И. А. Ямков, В. А. Даванков, Там же, Б17, 107 (1975).
163. В. А. Даванков, Автореферат докт. дис., М., ИНЭОС АН СССР, 1975.
164. J. R. Dacey, D. G. Thomas, Trans. Faraday Soc., 50, 740 (1954).
165. J. R. Dacey, D. G. Thomas, Canad. J. Chem., 33, 344 (1955).
166. R. V. Culver, N. S. Heath, Trans. Faraday Soc., 51, 1569 (1955).
167. R. V. Culver, N. S. Heath, Там же, 51, 1575 (1955).
168. J. J. Kipling, R. V. Wilson, Там же, 56, 557 (1960).
169. J. J. Kipling, R. V. Wilson, Там же, 56, 562 (1960).
170. J. J. Kipling, J. N. Scherwood, P. V. Shooter, K., R. Tompson, Carbon, 1, 321 (1964).
171. А. А. Берлин, Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров, Госхимиздат, М., 1954.
172. Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнеев, Н. С. Клинов, Общая технология резины, «Химия», М., 1968, стр. 483.
173. J. A. Mikes, J. Polymer Sci., 30, 615 (1958).
174. J. Seidl, J. Malinsky, Chem. průmysl, 11, 446 (1961).
175. Чжу Сю-Чан; КЭСЮЭ, Тунбао, 1961, № 6; РЖХим., 1962, 11П121.
176. K. Dusek, Chem. průmysl, 13, 662 (1963).
177. W. L. Sederel, G. J. de Jong, Jong, J. Appl. Pol. Sci., 17, 2835 (1973).
178. Яп. пат. 13C131 (1963); РЖХим., 1965, 15C595.
179. Хэ Бин-динь, Цзян-Тин-бао, Пэн-Чан-цио, Ли-Шу-лянь, Хоу Вэнь-тун, Polymer Comptums., 1965, № 7, 185, РЖХим., 1966, 16C631.
180. F. И. Люстгартен, В. П. Ли, А. Б. Пашков, Н. Б. Скачальская, Т. И. Давыдова, М. А. Жуков, Пластмассы, 1964, № 5, 7.
181. П. А. Ребиндер, ЖВХО им. Менделеева, 1963, № 8, 162.
182. М. С. Остриков, Г. Д. Дибров, Е. П. Данилова, ДАН СССР, 118, 751 (1958).
183. М. С. Остриков, И. В. Ростовцева, Г. Д. Дибров, Е. П. Данилова, Коллоидн. ж., 22, 443 (1960).
184. М. С. Остриков, Г. Д. Дибров, Е. П. Данилова, Там же, 25, 55 (1963).
185. М. С. Остриков, Г. П. Духина, И. Н. Влодавец, Г. М. Синицына, Там же, 26, 600 (1964).
186. М. С. Остриков, Г. П. Духина, И. Н. Влодавец, Там же, 27, 77 (1965).
187. М. С. Остриков, Г. Д. Дибров, в сб. Физико-химическая механика дисперсных систем, «Наука», М., 1966, стр. 329.
188. М. С. Остриков, А. В. Стрижакова, в сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, «Зиннатне», Рига, 1967, стр. 221.
189. М. С. Остриков, А. В. Стрижакова, Н. А. Абатурова, Коллоидн. ж., 30, 562 (1968).

190. М. С. Остриков, А. В. Стрижакова, Н. А. Абатурова, Там же, 31, 108 (1969).
191. И. Б. Слинякова, Г. М. Синицына, И. Н. Владавец, см. <sup>187</sup>, стр. 64.
192. Г. М. Плавник, Г. М. Синицына, И. Н. Владавец, Там же, стр. 69.
193. Г. М. Синицына, Л. В. Самарина, Е. Е. Тараканова, О. Г. Тараканов, И. Н. Владавец, Коллонидн. ж., 34, 106 (1972).
194. В. С. Веселовский, И. А. Селяев, Ж. физ. химии, 6, 1171, (1935).
195. И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Коллонидн. ж., 15, 45 (1953).
196. И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн, Там же, 15, 145 (1953).
197. Л. М. Шарыгин, В. Г. Чухлинцев, Там же, 31, 459 (1969).
198. S. S. Kistler, J. Phys. Chem., 36, 52 (1932).
199. А. С. Аведаков, М. С. Остриков, Г. Д. Дибров, Ю. М. Куприй, см. <sup>188</sup>, стр. 225.
200. М. В. Цилипопкина, А. А. Тагер, Л. В. Адамова, В. Потапов, Высокомол. соед., Б16, 187 (1974).
201. J. R. Millar, J. Chem. Soc., 3, 1311 (1960).
202. J. Seidl, J. Malinsky, Чехосл. пат. 102478 (1962); РЖХим., 1963, 17Г243П.
203. J. Millar, D. G. Smith, W. E. Marr, T. R. E. Kressman, J. Chem. Soc., 1963, 2779.
204. R. Kunin, E. Meitzner, N. Bortnik, J. Am. Chem. Soc., 84, 305 (1962).
205. R. Borovský, S. Krass, J. Malinsky, Chem. prumysl, 13, 446 (1963).
206. K. Dusek, Там же, 13, 436 (1963).
207. J. Malinsky, J. Rahm, F. Krska, Там же, 13, 386 (1963).
208. J. Seidl, J. Malinsky, J. Rahm, Chem. Listy, 58, 651 (1964).
209. J. Malinsky, J. Seidl, Chem. prumysl, 14, 416 (1964).
210. J. C. Moor, J. Polymer Sci., A2, 835 (1964).
211. C. J. Attridge, J. R. Millar, J. Chem. Soc., Suppl. II, 1964, 6053.
212. J. Seidl, J. Malinsky, E. Krejcar, Chem. prumysl, 15, 414 (1965).
213. K. Dusek, Coll. Czech. Chem. Commun., 30, 3804 (1965).
214. K. Dušek, Polymer Letters, 3, 209 (1965).
215. J. R. Millar, D. G. Smith, T. R. E. Kressman, J. Chem. Soc., 1, 304 (1965).
216. K. Dušek, J. Malinsky, Chem. prumysl, 16, 219 (1966).
217. E. Bortel, Przem. chem., 12, 723 (1967).
218. K. Dušek, J. Polymer Sci., 16, C3, 1289 (1967).
219. K. Dušek, J. Seidl, J. Malinsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 32, 2776 (1967).
220. Т. К. Бруцкус, К. М. Салладзе, Э. А. Уварова, Е. И. Люстгартен, Коллонидн. ж., 34, 509 (1972).
221. Т. К. Бруцкус, К. М. Салладзе, Э. А. Уварова, Е. И. Люстгартен, Там же, 34, 672 (1972).
222. Н. С. Майзель, Т. П. Старостина, Н. Б. Галицкая, Т. К. Бруцкус, Н. Г. Стебенева, М. А. Федцова, Высокомол. соед., А16, 2612 (1974).
223. Т. К. Бруцкус, Н. Б. Галицкая, М. А. Федцова, Н. Г. Стебенева, Там же, А17, 54 (1975).
224. Т. К. Бруцкус, К. М. Салладзе, М. А. Федцова, Э. А. Уварова, Е. И. Люстгартен, М. И. Иткина, Л. Д. Слабкая, Там же, 17А, 1247 (1975).
225. М. П. Зверев, А. Н. Бараш, К. А. Кострова, Хим. волокна, 1968, № 6, 48.
226. М. П. Зверев, А. Н. Бараш, К. А. Кострова, Там же, 1969, № 1, 39.
227. В. К. Пшедетская, Р. И. Хоменко, И. З. Закиро, Там же, 1970, № 5, 36.
228. М. М. Иовлева, С. П. Папков, Обзорная информация, ВНИИВ Мытищи, 1969.
229. Н. К. Барамбойм, Е. В. Зайцева, Изв. ВУЗов. технология легк. пром., 1959, № 5, 38.
230. Н. К. Барамбойм, Е. В. Зайцева, Там же, 1959, № 6, 23.
231. А. А. Касьянова, С. А. Павлов, Там же, 1959, № 5, 45.
232. Е. В. Зайцева, Н. К. Барамбойм, Там же, 1960, № 2, 25.
233. А. А. Касьянова, С. А. Павлов, Там же, 1960, № 4, 25.
234. А. А. Касьянова, Н. О. Нипот, С. А. Павлов, Там же, 1969, № 1, 36.
235. Н. О. Нипот, А. А. Касьянова, А. И. Авакумова, С. А. Павлов, Там же, 1969, № 2, 55.
236. М. Курбаналиев, А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. В. Цилипопкина, Труды II Всесоюз. межвузовской конф. по прочности ориентированных полимеров, Изд-во ТГУ, Душанбе, 1970, стр. 28.
237. О. В. Нечаева, Канд. дис., Уральский Гос. университет, Свердловск, 1974.
238. А. А. Тагер, А. А. Аскадский, М. В. Цилипопкина, Высокомол. соед., А17, 1346 (1975).
239. В. С. Клименков, В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, ЖФХ, 8, 1217 (1953).
240. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомол. соед., А12, 494 (1970).
241. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Там же, А16, 424 (1974).
242. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Ю. И. Матвеев, В. В. Коршак, ДАН СССР, 224, 612 (1975).
243. Е. Л. Гальперин, Высокомол. соед., Б11, 803 (1975).
244. A. Bondi, J. Phys. Chem., 58, 929 (1954).

245. R. N. Haward, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C4(2), 191 (1970).
246. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, М., 1948.
247. Т. Г. Плаченов, Б. П. Кейер, И. Н. Черниговский, Зав. лаб., 36, 117 (1970).
248. А. А. Тагер, Р. В. Кривокорытова, П. М. Ходоров, ДАН СССР, 100, 741 (1955).
249. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 32, 1362 (1958).
250. В. Р. Беринг, М. М. Дубинин, В. В. Серпинский, J. Coll. Interface, 21, 378 (1966).
251. В. В. Серпинский, Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз, «Наука», 1972, стр. 9.
252. Б. П. Беринг, А. Л. Майерс, В. В. Серпинский, ДАН СССР, 193, 119 (1970).
253. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1956, 1304.
254. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Там же, 1957, 1021.
255. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Там же, 1959, 787.
256. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Коллоидн. ж., 23, 369 (1961).
257. В. Е. Островский, А. Н. Абдурахманова, К. И. Сакодынский, ДАН СССР, 208, 654 (1973).
258. В. Е. Островский, XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Алматы, 1975, Препринт 3, стр. 19.
259. L. Mandelkern, F. A. Long, J. Polymer. Sci., 6, 457 (1951).
260. S. Prager, F. Long, J. Am. Chem. Soc., 73, 4072 (1951).
261. R. J. Kokes, F. Long, J. Hoard, J. Chem. Phys., 20, 1711 (1952).
262. S. Prager, E. Bagley, F. A. Long, J. Am. Chem. Soc., 75, 2742 (1953).
263. J. J. Thompson, F. A. Long, Там же, 76, 5886 (1954).
264. E. Bagley, F. A. Long, Там же, 77, 8 (1955).
265. P. Drechsel, J. L. Hoard, F. A. Long, J. Polymer. Sci., 10, 241 (1955).
266. P. Drechsel, J. L. Hoard, F. A. Long, Там же, 77, 2172 (1955).
267. J. Wilkens, F. A. Long, Trans. Faraday Soc., 53, 1146 (1957).
268. G. S. Park, Там же, 46, 684 (1950).
269. G. S. Park, Там же, 47, 1007 (1951).
270. M. J. Hayes, G. S. Park, Там же, 51, 1134 (1955).
271. H. P. Gregor, K. Sundhlim, K. M. Held, M. H. Waxman, J. Colloid Sci., 7, 4 (1952).
272. H. P. Gregor, K. Sundhlim, K. M. Held, M. H. Waxman, Там же, 7, 511 (1952).
273. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, ДАН СССР, 99, 1037 (1954).
274. Х. У. Усманов, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 28, 224 (1954).
275. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, ДАН СССР, 100, 105 (1955).
276. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Ж. физ. химии, 29, 889 (1955).
277. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Там же, 30, 1852 (1956).
278. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Там же, 30, 2051 (1956).
279. В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Е. Я. Яминская, Высокомол. соед., 1, 337 (1959).
280. Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Там же, 7, 647 (1965).
281. Т. А. Бояевская, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Там же, Б10, 376 (1968).
282. А. А. Тагер, Л. К. Косова, Коллоидн. ж., 17, 391 (1955).
283. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, В. К. Доронина, Ж. физ. химии, 33, 335 (1959).
284. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, В. Е. Древаль, О. В. Нечаева, Высокомол. соед., 5, 94 (1963).
285. А. А. Тагер, Л. Я. Карась, ДАН СССР, 165, 1122 (1965).
286. А. А. Тагер, Высокомол. соед., А14, 2690 (1972).
287. А. А. Тагер, Л. Д. Дульцева, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», Киев, 1973, вып. 13, стр. 119.
288. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Д. А. Решетко, Высокомол. соед., А17, 2566 (1975).
289. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Г. Ф. Коваленко, Там же, Б10, 205 (1968).
290. В. Мур, в сб. Целлюлоза и ее производные, т. 1, «Мир», 1974, стр. 413.
291. S. S. Barton, S. G. Mason, Canad. J. Chem., 36, 1126 (1958).
292. J. A. Cutler, A. D. McLaren, Trans. Faraday Soc., 3, 792 (1948).
293. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, Ю. С. Бессонов, Европ. Polymer J., 11, 321, 1975.
294. P. J. Flory, Discuss. Faraday Soc., 1970, № 49, 7.
295. C. Booth, G. Gee, M. N. Yones, W. D. Taylor, Polymer, 5, 353 (1964).
296. P. Schroeder, Z. phys. Chem., 45, 75 (1903).
297. L. K. Wolff, E. H. Bucher, Там же, 89, 271 (1915).
298. W. J. Bankroft, J. Phys. Chem., 16, 395 (1912).
299. Г. Л. Старобинец, Ученые зап. БГУ, сер. хим., 1956, вып. 29, стр. 277.
300. J. W. Musty, R. E. Pattle, P. J. A. Smith, J. Appl. Chem., 16, 221 (1966).
301. А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Л. В. Адамова, Л. К. Колмакова, Высокомол. соед., Б16, 911 (1974).