

УДК 541.183 : 661.183 : 678.01

© 1991 г.

## РЕГУЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ АДсорбЕНТОВ ИЗМЕНЕНИЕМ ИХ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

*Белякова Л. Д.*

В работе обобщены результаты по исследованию (с использованием различных физико-химических методов) геометрической структуры сополимеров 2,3-эпоксипропилметакрилата и этилендиметакрилата, стирола и дивинилбензола, сверхсшитых полистиролов («Стиросорбов»), исходных и модифицированных аминами и аминокислотами. Влияние пористой структуры аминированных полимеров на адсорбционные и хроматографические свойства рассмотрено в основном на примере поглощения диоксидов углерода и серы. Показана важность оптимизации структуры полимерных адсорбентов при их практическом применении.

Библиография — 132 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	374
II. Классификация полимерных адсорбентов по геометрической структуре	375
III. Исследование пористой структуры полимерных адсорбентов разного типа	376
IV. Влияние пористой структуры полимеров на их адсорбционные и хроматографические свойства	389

### I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области химии поверхности твердых тел, адсорбции и хроматографии в последнее время получили широкое развитие. Этому способствовало создание новых адсорбентов, в частности пористых полимеров. Полимерные адсорбенты широко применяются в качестве сорбентов в газовой, жидкостной, ионообменной и ионной хроматографии, ситовой (эксклюзионной) хроматографии олигомеров и полимеров, биоспецифической (афинной) хроматографии, лигандообменной хроматографии оптических изомеров, а также в качестве катализаторов и селективных поглотителей загрязняющих атмосферу веществ [1—3]. Кроме того, создание полимерных адсорбентов способствует развитию молекулярной теории адсорбции на неоднородных поверхностях.

Пористые полимеры имеют ряд важных преимуществ перед традиционными адсорбентами, такими как кремнеземы, цеолиты, угли. Они могут быть получены не только в виде сферических гранул узкого фракционного состава разного размера, но и в виде тканей, пленок и мембран [4—7]. Выбор мономеров при синтезе пористых полимеров позволяет регулировать их термостабильность и устойчивость к действию кислот и щелочей. Пористые полимеры обладают высокой проницаемостью. Они активно адсорбируют вещества как из сухой, так и из влажной атмосферы, а также из растворов. Наконец, пористые полимеры легко регенерируются или прогревом, или промывкой кислотами и щелочами, что важно при их практическом использовании.

Чтобы применять пористые полимеры в хроматографии, а также для поглощения газов и паров, необходимо иметь возможность регулировать

их адсорбционные и селективные свойства. Изменение условий синтеза пористых полимеров, а именно, проведение реакций сополимеризации мономеров в среде инертных растворителей разной природы и состава, с использованием различного количества сшивающего агента, позволяет регулировать пространственную структуру образующейся трехмерной сетки полимера и получать адсорбенты с разной степенью пористости, т. е. изменять их адсорбционные свойства. Изменение химии поверхности полимеров в процессе синтеза (использование мономеров с определенными функциональными группами) и модифицирование уже сформированного пористого каркаса (проведение полимераналогичных превращений) дает возможность получать адсорбенты с большим разнообразием узкоспецифических функциональных групп, т. е. позволяет регулировать в широких пределах их адсорбционную способность и селективность по отношению к самым разным соединениям [1, 8].

К настоящему времени отсутствуют обзоры по данной проблеме, хотя накоплен обширный материал. В статье сделана попытка обобщить работы по геометрической структуре различных пористых полимеров и ее влиянию на адсорбцию и хроматографию молекул разной природы. Выяснение этой проблемы связано с разработкой направленного синтеза пористых полимеров оптимальной структуры, что важно при их практическом применении.

## II. КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ АДсорбЕНТОВ ПО ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ

Пористые полимеры обычно получают сополимеризацией моно- и дивинильных мономеров в присутствии инертных растворителей (порообразователей), хорошо растворяющих смесь мономеров и осаждающих формирующий полимер, но не участвующих в реакции сополимеризации [9—29]. Иногда при синтезе пористых полимеров используют смесь растворителя и осадителя [30]. В качестве порообразователей наиболее часто используются низкомолекулярные и высокомолекулярные соединения сольватирующего или несольватирующего типа [9—29]. После удаления растворителя, занимающего межструктурные пространства, в сополимере остаются пустоты или поры.

Пористая структура большинства органических полимеров полимеризационного типа, так же как неорганических ксерогелей, формируется при высушивании геля, поэтому для них наблюдается одинаковый характер структуры пор. Неорганические ксерогели — силикагели, алюмогели — имеют корпускулярное, в частности глобулярное, строение (см. список литературы в [31]). Электронно-микроскопические исследования ряда органических пористых полимеров показало, что их структура также является глобулярной [32—40, 54]. Процесс суспензионной сополимеризации заключается в построении гелевых микрочастиц и их агрегации в глобулы. Поры представляют собой каналы между глобулами.

В табл. 1 приведена классификация полимерных сорбентов по характеру их геометрической структуры, причем за основу взяты представления, развитые для традиционных адсорбентов: структура считается макропористой, если диаметр пор ( $d$ ) больше 200 нм, мезопористой, если  $d=3 \div 200$  нм, и микропористой, если  $d$  меньше 3 нм [41]. В [42] приняты значения  $d > 100$ ,  $d=4 \div 100$  и  $d < 4$  нм, соответственно. Сопolíмеры метакрилатного типа являются мезопористыми адсорбентами, но при определенных условиях синтеза могут быть получены и макропористые образцы. Сопolíмеры СТ-ДВБ имеют мезопористую структуру, но, как правило, они содержат небольшое количество микропор за счет параллельно протекающей сополимеризации ДВБ-ДВБ [105]. Сшитые макро-

**Классификация исследованных полимерных адсорбентов по характеру пористости**

Тип	Полимерная цепь	Обозначение или марка исходного и модифицированного полимера	$d > 200$ нм (макропоры)	$d = 3-200$ нм (мезопоры)	$d < 3$ нм (микропоры)	Ссылки
I	2,3-Эпоксипропилметакрилат (глицидилметакрилат)-этилендиметакрилат	ЭПМА-ЭДМА, ГМА-ЭДМА, ЭПМА-ЭДМА-модификатор; G-60 (60 вес.% ЭПМА), G-60-модификатор	+	+	—	[30, 37–40, 43–57]
II	Стирол-дивинилбензол	СТ-ДВБ, ХМС (хлорметилированный сополимер), аниониты: АН-201, АН-214, АН-221, АН-511, АН-521, АН-531, АН-541	—	+	—	[9–24, 26–28, 32 58–74]
III	Полистирол-ксилилендихлорид Полистирол-монохлордиметиловый эфир	ПС-КДХ, ПС-КДХ-модификатор ПС-МХДЭ, ПС-МХДЭ-модификатор, Стиросорб, Стиросорб-модификатор	—	+	+	[75–93]
IV	Винилпиридин (производные ВП)-дивинилбензол Винилпиридин-дивинилпиридин	ВП-ДВБ, ВП-ДВЦ, аниониты: АН-231, АН-251, АН-401, АН-431, АН-441, АН-451	—	+	—	[1, 30, 94–104]

сетчатые изопористые сополимеры полистирола (Стиросорбы) могут иметь мезо- и микропористую структуру, причем мезопористые образцы могут также содержать микропоры, т. е. иметь бипористую структуру. Полимеры, полученные при поликонденсации *м*-аминофенола с формальдегидом, имеют только макропористую структуру, а фенол-формальдегидные смолы — мезопористую структуру [106, 107].

Таким образом к настоящему времени синтезированы полимерные адсорбенты разных структурных типов.

### III. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ АДсорбЕНТОВ РАЗНОГО ТИПА

Полимерные адсорбенты заметно набухают во многих растворителях. При газохроматографических исследованиях, а также при исследовании адсорбции газов и паров, когда адсорбаты имеют сравнительно небольшую упругость пара, как показывают кинетические измерения, в основном имеют место адсорбционные процессы. В некоторых случаях, однако, может протекать абсорбция, глубина которой определяется природой полимера и адсорбируемой молекулы, а также степенью и регулярностью сшивки полимерного каркаса. Поэтому достаточно полную и надежную информацию о характере пористой структуры таких «нежестких» адсорбентов можно получить, применяя комплекс разных методов.

#### 1. Методы измерения параметров пористой структуры полимеров

При анализе пористой структуры полимеров в статье рассмотрены адсорбционные методы с применением адсорбатов разной природы —

азота, циклогексана (в парах которого полимеры частично набухают), *n*-перфтороктана (в парах которого полимеры практически не набухают). Применение в адсорбционном методе в качестве адсорбата *n*-перфтороктана, который адсорбируется за счет слабых неспецифических взаимодействий с полимерной поверхностью, позволяет исследовать пористую структуру как исходных (как правило неполярных) матриц, так и полученных на их основе анионитов [73, 108]. В статье рассмотрен также метод ртутной порометрии [108], применение которого для полимеров осложнено возможностью сжимаемости каркаса [23].

Приведенные в статье изотермы адсорбции пара азота пористыми полимерами измеряли вакуумным объемным методом при  $-195^{\circ}\text{C}$ , из которых затем методом Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) рассчитывали **удельные поверхности образцов  $S_{N_2}$** . Удельные поверхности измеряли также динамическим методом тепловой десорбции азота или аргона ( $S_{N_2}$ ,  $S_{Ar}$ ) [109] на установке «Quantosorb» (USA) или на установке «Сорбтометр» (СССР), расчет проводился методом БЭТ по трем адсорбционным точкам или с использованием в качестве стандарта образца полимера с известной  $S$ , рассчитанной методом БЭТ из изотермы адсорбции азота при  $-195^{\circ}\text{C}$ . При расчете  $S$  полимеров использовали величину площади, приходящуюся на одну молекулу азота в плотном монослое,  $\omega_m$ , равную  $0,162\text{ нм}^2$ . Это значение обычно используется для таких адсорбентов, как сажи, силикагели [110]. Надо, однако, иметь в виду, что величина  $\omega_m$  для азота зависит от химической природы адсорбента. В работе [111] исследовано влияние химического состояния поверхности на плотность упаковки адсорбированных слоев азота. Рыхлые слои образуются на неполярных и полярных органических поверхностях с  $\omega_m^{N_2} = 0,20\text{ нм}^2$ . Сравнительным методом [112] для органических полимерных сорбентов получено значение  $\omega_m = 0,22 \div 0,28\text{ нм}^2$ . Величины  $S$ , рассчитанные с использованием таких значений  $\omega_m$ , будут больше, но полученные закономерности не изменятся.

В статье приведены и проанализированы изотермы адсорбции пара азота на полимерах, измеренные при  $-195^{\circ}\text{C}$  с размораживанием образца до  $30^{\circ}\text{C}$  [73]. При этом сначала измеряют адсорбцию при  $-195^{\circ}\text{C}$  по общепринятой методике и из этой изотермы по уравнению БЭТ рассчитывают удельную поверхность  $S_{N_2}$ . Затем опыт проводят следующим образом: измеряют изотерму адсорбции при  $-195^{\circ}\text{C}$  до некоторой точки (например, до равновесного давления  $p=8\text{ мм рт. ст.}$ ), затем образец, находящийся в замкнутом небольшом объеме, нагревают до  $30^{\circ}\text{C}$ , при этом в результате десорбции давление азота над образцом повышается. После этого адсорбент снова охлаждают до  $-195^{\circ}\text{C}$  и выдерживают до установления равновесия. Для некоторых полимеров равновесное давление при этом не изменяется, для других — наблюдается уменьшение равновесного давления, в некоторых системах значительное, например, от 8 до 0,5 мм рт. ст. В последнем случае измеряют адсорбцию азота при  $-195^{\circ}\text{C}$ , повторяя описанную выше операцию нагревание — охлаждение, и получают вторую изотерму, которая идет выше первой. Из этой изотермы по уравнению БЭТ рассчитывают удельную поверхность  $S_2$ . Сравнение значений  $S_{N_2}$  и  $S_2$  позволяет сделать некоторые заключения о структуре пористых полимеров.

Приведенные в статье изотермы адсорбции паров органических веществ измеряли при  $25^{\circ}\text{C}$  с помощью вакуумных весов Мак-Бена—Бакра (с кварцевыми пружинами) на образцах, предварительно откачанных при  $70\text{—}80^{\circ}\text{C}$  до  $10^{-4}\text{ кПа}$  [109]. Оценку  $S$  по сорбции пара *n*- $\text{C}_8\text{F}_{18}$  проводили с использованием значения  $\omega_m = 1,06\text{ нм}^2$ . Из изотерм сорбции пара *n*- $\text{C}_8\text{F}_{18}$  рассчитывали также величину удельной поверхности адсорбционной пленки  $S'_{\text{C}_8\text{F}_{18}}$ , образующейся на сорбенте к началу капил-

лярной конденсации [109, 113]. Для полимеров, содержащих мезо- и микропоры, сравнительным методом [114, 115] определяли  $S_{\text{мезо}}$ , причем за эталон брали изотерму сорбции пара  $n\text{-C}_8\text{F}_{18}$  на крупнопористом сополимере стирола с 12% ДВБ [73].

Объем пор рассчитывали по величине сорбции паров  $n\text{-C}_8\text{F}_{18}$  ( $V_{\text{C}_8\text{F}_{18}}$ ) и циклогексана ( $V_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ ) при  $p/p_0=1$ . Для полимеров, содержащих мезо- и микропоры, сначала определяли сравнительным методом объем микропор  $V_{\text{микро}}$ , а затем вычисляли объем мезопор  $V_{\text{мезо}}$ . Для сравнения определяли предельный объем поглощаемого жидкого сорбата по набуханию в нем полимера (обозначим его в случае циклогексана, как  $V_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{\text{ж}}$ ) [116]. Объем пор можно вычислить также из ртутных порограмм по количеству вдавленной ртути (обозначение  $V_{\text{Hg}}$ ). Суммарный объем пустот в исходных сорбентах рассчитывали, исходя из истинной и кажущейся плотности полимера (в этом случае вводится обозначение  $V^0$ ) или оценивали его по насыпному весу ( $V^{\text{н.в}}$ ) [117].

Эффективный диаметр пор в максимумах кривых распределения объемов пор по размерам рассчитывали из ртутных порограмм ( $d_{\text{Hg}}$ ) и из десорбционных ветвей изотерм  $n\text{-C}_8\text{F}_{18}$  по уравнению Томпсона—Кельвина ( $d_{\text{C}_8\text{F}_{18}}$ ) [118]. Средний диаметр пор рассчитывали по формуле  $\bar{d}=4V/S$  [37].

## 2. Пористая структура полимеров метакрилатного типа

Метакрилатные полимеры получали в процессе суспензионной радикальной сополимеризации ЭПМА с разным количеством сшивающего агента ЭДМА и разным соотношением между растворителем (циклогексанолом) и осадителем (додеканолом) в инертной фазе [43—57]. В зависимости от этого могут быть получены образцы разной структуры. Электронно-микроскопические исследования [38, 39, 48] показали, что структура метакрилатных полимеров является глобулярной: образование пористой структуры происходит за счет построения гелевых микрочастиц и их агрегации в глобулы. Пористость полимеров определяется размерами глобул и расстоянием между соседними глобулами, зависящим от их упаковки [37]. Характер агрегации микрочастиц на поверхности и в объеме глобул существенно различается. Микрочастицы на поверхности и в объеме глобул имеют одинаковый размер, но на поверхности они агрегируются более компактно. Размер пор в поверхностном слое меньше, чем размер пор в объеме. По мнению авторов работ [55, 57], поверхностный слой глобул состоит из относительно подвижных полиглицидилметакрилатных цепей. В случае сильносшитых метакрилатных сополимеров большие величины  $S$  объясняются наличием очень мелких микросфер — нодулей (размером около 10 нм), из которых образованы глобулы. С использованием метода гель-проникающей хроматографии (ГПХ) [54, 56] показано, что характеристики пористой структуры сополимеров в сухом и набухом состоянии разные: средний диаметр пор, определенный методом ртутной порометрии, для сухих сополимеров больше, чем определенный для набухших сополимеров по ГПХ.

Для того чтобы можно было различать геометрические модификации сополимеров, введены следующие обозначения: приводится доля одного из мономеров, а также отношение растворитель/осадитель. Так, сополимер ЭПМА-ЭДМА-40-91/9 (G-40-91/9) получен сополимеризацией 2,3-ЭПМА (40 вес.%) и ЭДМА (60 вес.%) при отношении циклогексанол/додеканол, равном 91/9. В табл. 2 приведены некоторые характеристики таких сополимеров. Исследование пористой структуры ЭПМА-ЭДМА методом ртутной порометрии и по сорбции пара азота [30, 40, 51] показало, что для сильносшитых сополимеров большой вклад в величину  $S$

Характеристики пористой структуры метакрилатных сополимеров с разной степенью сшивки [30, 40, 51]

Обозначение *	Содержание ЭДМА, вес. %	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{C_6H_{12}}^H$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{H_2}$ , см <sup>3</sup> /г	$d$ **, нм
G-5-91/9	95	434	—	1,07	30
G-30-91/9	70	197	—	1,00	40
G-40-91/9	60	120	1,51	—	(50)
G-45-91/9	55	130	—	1,01	40
G-60-91/9	40	69	1,47	1,03	60
G-75-91/9	25	44	—	0,99	80
G-80-91/9	20	36	1,20	—	(132)
G-90-91/9	10	22	0,88	—	(134)
G-60-85/15	40	57	1,71	—	(120)
G-60-100/0	40	94	1,43	1,00	—
G-80-100/0	20	20	0,62	—	(126)

\* G — означает сополимер ЭПМА-ЭДМА (см. табл. 1);

\*\* Здесь и далее в скобках приведено среднее значение  $\bar{d}$ , без скобок — эффективное.

дают поры с  $d=3\div 60$  нм (некоторые авторы называют их микропорами). При небольшом количестве сшивающего агента отсутствуют поры с  $d<20$  нм. Объем пор, определенный методом ртутной порометрии, намного ниже, чем объем пор, определенный по набуханию полимеров в циклогексане. Очевидно, это связано с частичным набуханием образцов.

С применением различных методов исследована структура некоторых аминированных образцов ЭПМА-ЭДМА (табл. 3) [30, 40, 51, 108]. На этих образцах измерены изотермы адсорбции пара циклогексана, в парах которого полимеры частично набухают (при малых  $p/p_0$  изотермы необратимы) (рис. 1). Изотермы адсорбции  $n$ -C<sub>8</sub>F<sub>18</sub> на модифицированных образцах обратимы в начальной области относительных давлений, имеют четкую и узкую петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса типа H1, характерную для сорбентов с цилиндрическими порами. Из таких изотерм были оценены структурные параметры полимеров (табл. 3). Из табл. 3 видно, что удельные поверхности адсорбционной пленки  $S_{C_8F_{18}}$  и  $S_{C_6H_{12}}$  практически совпадают, и значения  $S$ , измеренные по адсорбции небольшой молекулы азота и довольно крупной молекулы  $n$ -C<sub>8</sub>F<sub>18</sub>, также близки. Это свидетельствует об отсутствии микропор в исследованных образцах. Значения  $S_{H_2}$  в некоторых случаях превышают значения  $S$ , полученные из адсорбционных данных, иногда почти в два раза. По всей вероятности, такие образцы содержат значительное количество пор с сужениями (расширениями), так как именно в таких случаях  $S_{БЭТ} < S_{H_2}$  [118].

Исследована низкотемпературная адсорбция азота на образцах метакрилатных полимеров с размораживанием образцов в замкнутом объеме [73]. Для всех образцов  $S_{N_2}=S_2$ , т. е. полимеры имеют очень регулярную структуру. Это объясняется следующими причинами. Полимеры, содержащие в цепях значительное количество полярных групп, являются довольно жесткими структурами. Кроме того, при синтезе этих полимеров удается получать равномерно сшитый каркас, не содержащий сильноносшитых микропористых участков.

Измерение объема пор по адсорбции паров C<sub>8</sub>F<sub>18</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> показало, что значения  $V_{C_8F_{18}}$  и  $V_{C_6H_{12}}$  практически совпадают (см. табл. 3), несмотря на некоторое набухание полимеров в парах циклогексана (см. рис. 1). Для сильносшитого образца (40% ЭДМА)  $V_{H_2} \approx V_{адс}$ . Это указывает на то, что или каркас при повышенных давлениях не претерпевает измене-

Характеристики пористой структуры модифицированных метакрилатных сополимеров [30, 40, 51, 108]

Обозначение	Аминирующий агент	S, м <sup>2</sup> /г				V, см <sup>3</sup> /г				d, нм	
		S <sub>N<sub>2</sub></sub>	S <sub>C<sub>6</sub>F<sub>18</sub></sub>	S <sub>C<sub>6</sub>F<sub>18</sub></sub> '	S <sub>Hg</sub>	V <sub>C<sub>6</sub>F<sub>18</sub></sub>	V <sub>Hg</sub>	V <sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub></sub>	V <sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub></sub> <sup>ж</sup>	d <sub>C<sub>6</sub>F<sub>18</sub></sub>	d <sub>Hg</sub>
G-60-91/9	—	63	—	—	—	—	1,03	—	1,47	—	60
G-60-91/9	А	100	106	100	108	1,08	1,13	—	1,28	70	70
G-60-91/9	ДЭТА	69	69	70	54	1,03	0,97	—	1,03	66	80
G-60-91/9	ДЭТА	67	74	—	74	1,02	1,01	1,00	—	70	70
G-60-91/9	ДЭТА (алк.)	50	58	41	61	0,88	0,92	0,90	1,31	65	100
G-60-91/9	МЭА	60	—	—	—	—	0,93	—	—	—	60
G-60-91/9	ЭДА	70	—	—	—	—	1,00	—	—	—	60
G-80-91/9	—	36	—	—	—	—	—	—	1,20	—	(132)
G-80-91/9	А	48	35	24	102	0,71	0,99	0,72	1,15	80	100

ний и образец не содержит сколько-нибудь значительного количества макропор с  $d > 200$  нм, или каркас сжимается, но образец содержит поры с  $d > 200$  нм, однако эти эффекты компенсируются. Первое предположение кажется более вероятным. Для слабосшитого образца  $V_{Hg} > V_{алк}$  ( $d_{Hg} > d_{алк}$ ). Возможно, образец в условиях ртутной порометрии становится более крупнопористым.

Способ определения объема пор по поглощению жидкостей, например циклогексана [117], дает завышенные результаты из-за большего набухания полимеров в жидкостях, чем в паре. Однако формальный рас-

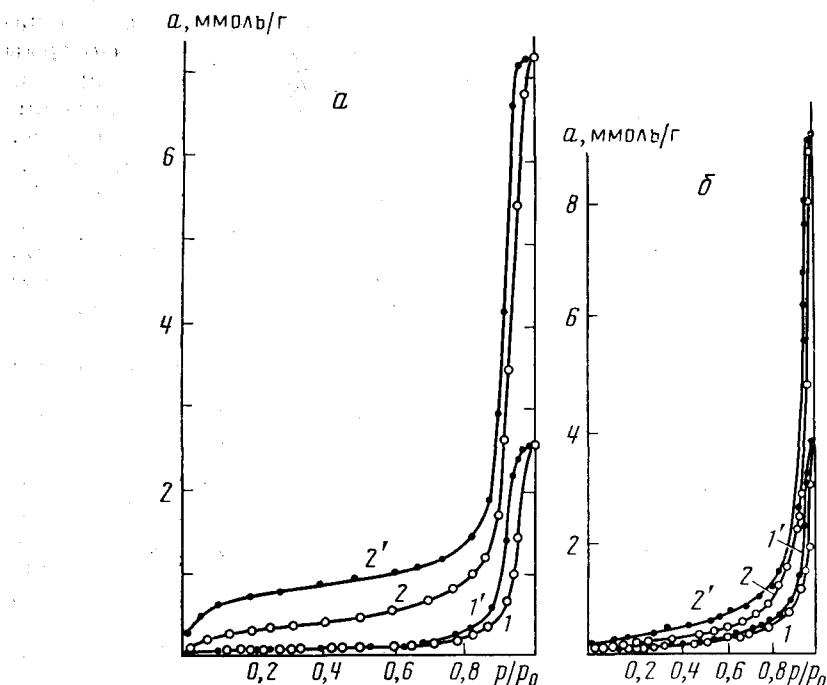


Рис. 1. Изотермы адсорбции (1, 2) и десорбции (1', 2') паров  $n\text{-C}_6\text{F}_{18}$  (1, 1') и циклогексана (2, 2') при 25° С  
 а — на модифицированном диэтилтриэтиламинном (ДЭТА) сополимере СТ-ДВБ (8%) (анионит АН-511), полученном в среде порообразователя —  $n$ -декана (100%); б — на сополимере 2,3-ЭПМА-ЭДМА (60% ЭПМА), модифицированном ДЭТА

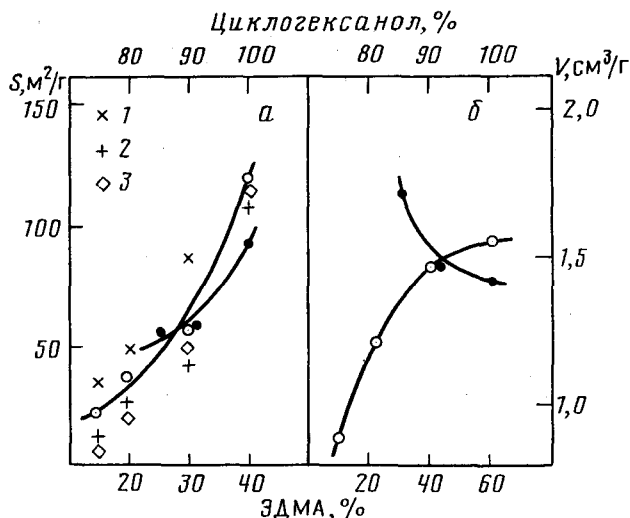


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности  $S$  (а) и объема пор  $V$  (б) от содержания сшивающего агента (светлые точки) и растворителя — циклогексанола (темные точки) для сополимеров ЭПМА-ЭДМА. На рис. 2, а приведены также значения  $S$  для сополимеров разной степени сшивки, модифицированных аммиаком (1), ДЭА (2), ДЭТА (3). (На рис. 2, а на оси абсцисс должны быть те же цифры (20, 40 и 60), что и на рис. 2, б)

чет среднего диаметра пор  $\bar{d}$  с использованием  $V_{C_6H_{12}}$  и  $S_{N_2}$  дает величины, близкие к  $d_{Hg}$ .

Как видно из табл. 3, параметры пористой структуры полимеров ( $S$ ,  $V$ ,  $d$ ) при модифицировании их аминами и аминспиртами практически не меняются. Только при аминировании аммиаком при всех степенях сшивки сополимера величина  $S$  возрастает, возможно, за счет дополнительного сшивания каркаса. В [51] показано, что при аминировании сополимеров аминами и аминспиртами сокращается объем пор небольшого размера (8—50 нм) и очень крупных пор ( $d > 100$  нм), при этом резко увеличивается количество пор с  $d = 60 \div 80$  нм, так что общий объем пор практически не изменяется и остается равным  $\approx 1$  см<sup>3</sup>/г.

Как видно из табл. 2 и рис. 2, величины  $S$  метакрилатных полимеров увеличиваются с увеличением количества ЭДМА и зависят от соотношения растворитель/осадитель. Объем пор с увеличением доли ЭДМА до 40% возрастает, а при дальнейшем увеличении доли ЭДМА (до 60%) изменяется мало. При увеличении количества порообразователя (циклогексанола) в смеси с осадителем (додеканолом) значение  $S_{N_2}$  растет, а  $V_{C_6H_{12}}$  падает, т. е. образец становится более мелкопористым.

В [44, 49] изучалась пористая структура метакрилатных сополимеров, полученных сшиванием мономеров разной полярности этилендиметакрилатом. Найдено, что удельная поверхность и объем пор уменьшаются с увеличением содержания полярного мономера:  $S_{MMA} > S_{ГЭМА} > S_{АН}$  (ММА — метилметакрилат, ГЭМА — гидроксиэтилметакрилат, АН — акрилонитрил). Полимеры не содержат поры с  $d > 100$  нм, преимущественный размер пор  $d = 40 \div 80$  нм. Структура пор серосодержащих метакрилатных сополимеров регулируется также изменением содержания ЭДМА и соотношения растворитель/осадитель. При увеличении количества ЭДМА в сополимерах значения  $S$  и  $V$  увеличиваются, а содержание эпитиогрупп падает [119, 120].

Таким образом, метакрилатные полимеры имеют развитую пористость. Это в основном мезопористые адсорбенты. Регулирование пористой структуры полимеров осуществляется изменением количества сжи-



вающего агента ЭДМА, соотношения растворитель/осадитель и введением полярного мономера. При модифицировании этих сополимеров параметры пористой структуры изменяются не сильно.

### 3. Пористая структура полимеров СТ-ДВБ типа

Пористые сополимеры СТ-ДВБ получают суспензионной сополимеризацией стирола с дивинилбензолом. Основными факторами, влияющими на пористость этих сополимеров, является степень сшивки трехмерного каркаса сополимера, определяемая количеством сшивающего агента ДВБ, природой порообразователя и его концентрацией в смеси полимеризующихся мономеров. Структура сополимеров СТ-ДВБ изучалась адсорбционным методом (по изотермам адсорбции паров воды и метанола) и методом ртутной порометрии (см. литературу в табл. 1). В настоящей работе рассматривается в основном пористая структура анионитов, полученных на основе сополимеров СТ-ДВБ. Исследование изотерм адсорбции и десорбции паров метанола, *n*-гексана, перфторбензола и *n*-перфтороктана на анионите АН-221, содержащем этилендиаминные группы, показало, что, как и в случае сополимеров ЭПМА-ЭДМА, только в паре полностью фторированного предельного углеводорода, взаимодействия молекул которого с поверхностью полимера не только неспецифичны, но и слабы, анионит не набухает (рис. 1). Изотерма полностью обратима. При высоких значениях  $p/p_0$  наблюдается четкий капиллярно-конденсационный гистерезис, как и в случае неорганических адсорбентов с жестким скелетом.

Для того чтобы можно было различать геометрические модификации сополимеров СТ-ДВБ, введены следующие обозначения: приводится соотношение между количеством сшивающего агента и количеством порообразователя, затем указывается порообразователь. Так, сополимер 12/80, БР-1 получен сополимеризацией 88% стирола с 12% ДВБ в присутствии 80% порообразователя бензина марки БР-1.

Для ряда анионитов пористая структура исследована разными методами (табл. 4). Поверхность  $S$  исследованных образцов изменяется в пределах от 11 до 130 м<sup>2</sup>/г,  $V$  — от 0,05 до 1,29 см<sup>3</sup>/г;  $d$  — от 24 до 100 нм, что связано в основном с природой и количеством сшивающего агента и порообразователя. В [26] приведены интервалы изменения  $S$ ,  $V$  и  $d$ , полученные для 8 образцов АН-221 (12/80, БР-1):  $S=75 \div 120$  м<sup>2</sup>/г,  $V=0,4 \div 0,8$  см<sup>3</sup>/г и  $d=20 \div 100$  нм; и 12 образцов АН-511 (8/100, *n*-декан):  $S=25 \div 40$  м<sup>2</sup>/г,  $V=1,0 \div 1,3$  см<sup>3</sup>/г,  $d=100 \div 200$  нм, что указывает на некоторую невоспроизводимость условий синтеза данных полимеров.

Из табл. 4 можно видеть, что значения удельных поверхностей пленки  $S'$  и  $S$ , измеренные по адсорбции  $C_8F_{18}$ , практически совпадают. Кроме того, значения  $S$ , измеренные по адсорбции небольшой молекулы азота и довольно крупной молекулы  $C_8F_{18}$ , также близки. Это свидетельствует об отсутствии заметного количества микропор в исследованных образцах.

Сопоставление значений объемов пор, измеренных по ртутной порометрии и адсорбции паров, показывает, что в пределах воспроизводимости измерений  $V_{Hg} \approx V_{адс}$ . Это указывает на отсутствие в исследованных образцах сколько-нибудь значительного количества макропор с  $d > 200$  нм. Этот вывод подтверждается и кривыми распределения объемов пор по размерам. Таким образом, как адсорбционные методы с применением адсорбатов, в которых полимеры практически не набухают, так и метод ртутной порометрии применимы для изучения структуры пор исследованных полимеров.

Таблица 4

## Характеристики пористой структуры СТ-ДВБ анионитов [73, 108]

Образец	Марка или обозначение	Порообразователь	Соотношение ДВБ/порообразователь	S, м <sup>2</sup> /г				V, см <sup>3</sup> /г		d, нм	
				S <sub>N<sub>2</sub></sub>	S <sub>C<sub>6</sub>F<sub>18</sub></sub>	S <sub>C<sub>8</sub>F<sub>18</sub></sub>	S <sub>Hg</sub>	V <sub>C<sub>6</sub>F<sub>18</sub></sub>	V <sub>Hg</sub>	d <sub>C<sub>6</sub>F<sub>18</sub></sub>	d <sub>Hg</sub>
1	СТ-ДВБ	n-Нонан	8/100	60	—	62	—	0,84	—	49	—
2	ХМС	»	8/100	—	46	50	—	0,73	—	57	—
3	АН-221 *	»	8/100	53	55	53	63	0,74	0,79	57	60
4	АН-511 *	»	8/100	49	50	55	95	0,79	0,89	57	55
5	АН-541 *	»	8/100	—	58	53	—	0,77	—	57	—
6	АН-221	БР-1	8/100	11	—	14	—	0,05	—	24	—
7	АН-221	»	12/80	60	64	54	98	0,56	0,66	30	30
8	АН-221	»	15/100	61	66	61	121	0,60	0,71	40	35
9	АН-221	»	20/80	69	67	61	—	0,68	—	45	—
10	АН-221	»	30/100	130	95	72	—	1,29	—	100	—
11	АН-221	Изооктан	12/80	60	66	59	75	0,61	0,64	40	40
12	АН-511	n-Декан	8/100	31	32	42	—	0,75	—	100	—
13	АН-511	»	8/100	32	27	42	64	0,63	0,70	60	60
14	АН-221	ПС	10/10	—	—	7	—	0,13	—	55	—

\* Анионит АН-221 содержит ЭДА-, АН-511 — ДЭТА- и АН-541 — МЭА-группы.

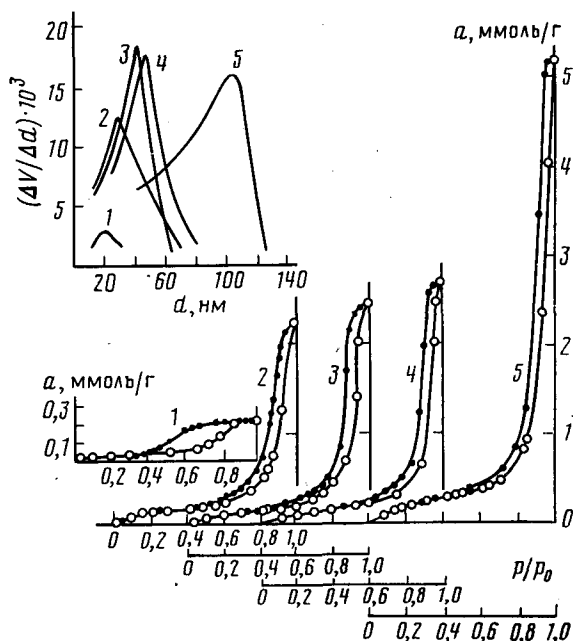


Рис. 3. Изотермы адсорбции (светлые точки) и десорбции (темные точки) пара  $n\text{-C}_8\text{F}_{18}$  при  $25^\circ\text{C}$  на анионите АН-221 (порообразователь БР-1, образцы 6—10 в табл. 4). На врезке даны соответствующие кривые распределения объемов пор по эффективным диаметрам  
Количество ДВБ (в %): 1—8, 2—12, 3—15, 4—20, 5—30

Для выяснения влияния полимераналогичных превращений на структурные характеристики полимеров были измерены изотермы адсорбции  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  на исходном сополимере СТ-ДВБ-8/100,  $n$ -нонан, хлорметилированном сополимере (ХМС) и анионитах АН-221, АН-511, АН-541 (образцы 1—5 в табл. 4). Для них наблюдается узкое распределение пор, практически все образцы имеют  $d_{\text{эф}} \approx 60$  нм. Изменения в структуре происходят в основном на стадии хлорметилирования, при этом  $V$  несколько снижается за счет удаления пор размером от 20 до 30 нм. При последующем аминировании эти параметры практически не изменяются. При введении сильноосновных групп параметры пористой структуры изменяются более значительно.

Исследовано влияние количества сшивающего агента на структуру анионитов АН-221. На рис. 3 приведены изотермы адсорбции и десорбции пара  $\text{C}_8\text{F}_{18}$  на анионитах с разной степенью сшивки, из изотерм рассчитаны параметры пористой структуры, приведенные в табл. 4. С увеличением количества ДВБ в матрице анионита от 8 до 30% значения  $S$ ,  $V$ , а также размер пор возрастают. Аналогичные зависимости наблюдались для сополимеров СТ-ДВБ. С увеличением количества сшивающего агента каркас полимера становится более жестким, и поэтому усадка его при удалении растворителя в процессе синтеза уменьшается, что приводит к увеличению размеров и объема пор. Сильносшитый образец (30% ДВБ) содержит большое количество мелких пор, что объясняет его большую  $S$ .

Исследована также зависимость структуры анионитов АН-221 и АН-511 от размера молекул инертного растворителя — углеводорода. Наиболее крупные поры ( $\geq 100$  нм) содержат аниониты, матрица которых получена в присутствии такого растворителя, как  $n$ -декан [26, 73]. Для СТ-ДВБ пористость в сухом состоянии тем больше, чем меньше

растворитель сольватирует сополимер [64]. С увеличением размера молекул растворителя в ряду бензин < изооктан < *n*-нонан < *n*-декан его сольватирующая способность уменьшается, в результате этого уменьшается усадка сополимера при удалении растворителя в процессе синтеза, и доля крупных пор в адсорбенте увеличивается.

Пористую структуру анионитов изучали также статическим методом адсорбции азота при  $-195^{\circ}\text{C}$  с размораживанием образца в процессе измерения изотермы адсорбции, таким образом определяли  $S_{N_2}$  и  $S_2$  [73]. Для сополимеров СТ-ДВБ и анионитов в отличие от метакрилатных полимеров  $S_2 > S_{N_2}$ . Наиболее значительное (до 200%) увеличение  $S$  после цикла нагревание—охлаждение образца наблюдали для сополимеров СТ-ДВБ. По-видимому, при нагревании образца в результате повышения давления азота его молекулы могут проникать в поры с сужениями или микропоры, недоступные для адсорбата в обычных условиях проведения опыта. Это явление аналогично эффекту активированных проскоков, т. е. увеличению адсорбции с ростом температуры, характерному для микропористых адсорбентов [118]. При этом возможна вынужденно-эластическая деформация стенок пор полимера [121], сохраняющаяся при последующем охлаждении в тем большей степени, чем эластичнее полимер, чем меньше его жесткость. При хлорметилировании сополимера в полимер вводится полярная группа ( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ), что приводит к дополнительному сшиванию цепей полимера [122] и повышению жесткости полимера и, как следствие, к уменьшению разницы между  $S_{N_2}$  и  $S_2$ . Введение в полимер аминогрупп делает его еще более жестким, и вынужденно-эластическая деформация при десорбции азота во время разогревания уменьшается. С увеличением количества сшивающего агента в матрице анионита разница между  $S_{N_2}$  и  $S_2$  возрастает из-за преобладающего действия фактора, связанного с увеличением в анионитах количества сильносшитых, содержащих микропоры, участков. Значения  $S$ , измеренные методом тепловой десорбции азота, совпадают со значениями  $S_{N_2}$  (за исключением сильносшитых образцов).

Таким образом, применение разных методов исследования пористой структуры полимеров позволяет более детально охарактеризовать структуру этих сложных объектов. Пористая структура легко регулируется введением различного количества сшивающего агента (в данном случае ДВБ), изменением соотношения ДВБ/порообразователь и природой порообразователя.

#### 4. Пористая структура сополимеров производных ВП и ДВБ

В хроматографии большое применение находят пористые сорбенты, а также полисорбенты, являющиеся сополимерами ВП с ДВБ. Пористые сополимеры данного класса получают суспензионной сополимеризацией исходных мономеров — производных ВП, содержащих ионогенные группы, с ДВБ или ДВП. Синтезированы и исследованы также пористые сополимеры 4-ВП с ЭДМА и 2,5-ДВП с удельной поверхностью до  $400 \text{ м}^2/\text{г}$  [103, 104]. Процесс получения таких ионитов является одностадийным, их структура формируется на стадии сополимеризации и не подвергается дальнейшим изменениям. Пористая структура данных сополимеров изучена адсорбционным методом (по азоту и метанолу) и методом ртутной порометрии (см. литературу в табл. 1). В работе [73] структуру ВП-ДВБ анионитов изучали методом тепловой десорбции азота и по низкотемпературной адсорбции азота с размораживанием образца в замкнутом объеме. Для данных сополимеров  $S_2 > S_{N_2}$ . По-видимому, так же как для сополимеров СТ-ДВБ, при нагревании образцов ВП-ДВБ в результате повышения давления азота его молекулы могут проникать

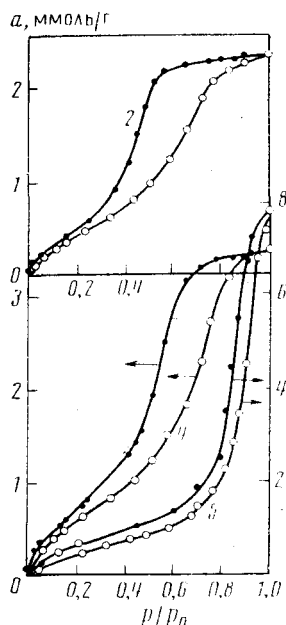


Рис. 4

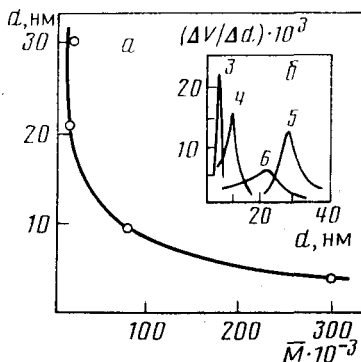


Рис. 5

Рис. 4. Изотермы адсорбции (светлые точки) и десорбции (темные точки) пара  $n\text{-C}_8\text{F}_{18}$  при  $25^\circ\text{C}$  на Стиросорбах I (образцы 2, 4, 5 в табл. 5)

Рис. 5. Зависимость диаметра пор для Стиросорбов I от молекулярной массы исходного полистирола (а) (точки взяты из максимумов кривых распределения объемов пор по диаметрам (б))

в поры с сужениями или микропоры, недоступные для сорбата в обычных условиях. Разница между  $S_{N_2}$  и  $S_2$  для АН-251, сшитых ДВП, меньше, чем для АН-251, сшитых ДВБ, что можно объяснить повышением жесткости полимерного каркаса при использовании ДВП в качестве сшивающего агента. Введение полярных групп в цепь полимера повышает их жесткость в тем большей степени, чем полярнее группа и чем больше их введено в цепь. Поэтому при переходе от АН-251, содержащего пиридиновый азот, к АН-451, содержащему также третичный азот, разница между  $S_{N_2}$  и  $S_2$  уменьшается [73]. Величина  $S$ , определенная методом тепловой десорбции азота, соответствует  $S_2$ , а не  $S_{N_2}$ , как в случае сополимеров СТ-ДВБ.

## 5. Пористая структура сверхсшитых полистиролов (Стиросорбов)

Макросетчатые изопористые полимеры на основе полистиролов (см. литературу в табл. 1) в сухом состоянии являются пористыми и обладают развитой внутренней поверхностью лишь при больших количествах сшивающего агента ( $>30\%$ ). Сорбенты Стиросорб I получают сшиванием растворенных в органическом растворителе (в большинстве случаев в дихлорэтано (ДХЭ)) цепей линейного полистирола (ПС)  $n$ -ксилилендихлоридом (КДХ), 4,4'-бис-(хлорметил)дифенилом, монохлордиметилловым эфиром (МХДМЭ) или метилалем в присутствии катализатора Фриделя — Крафта.

Исследование структуры Стиросорбов, полученных в среде ДХЭ, методами электронной микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и ГПХ показало, что они являются микропористыми сорбентами, в которых основная доля пор имеет диаметр порядка 1 нм [83, 89,

Таблица 5

## Структурные характеристики Стиросорбов I (образцы 2—6) и II (образец 1 с 2% ДВБ) [92]

Образец	Молекулярная масса исходного ПС·10 <sup>-3</sup>	Раствори- тель	S, м <sup>2</sup> /г				V, см <sup>3</sup> /г				d, нм	
			S <sub>Ag</sub>	S <sub>C<sub>8</sub>F<sub>18</sub></sub>	S <sub>C<sub>8</sub>F<sub>18</sub></sub> '	S <sub>мезо</sub>	V <sup>н.в.</sup> (V <sup>ρ</sup> )	V <sub>C<sub>8</sub>F<sub>18</sub></sub>	V <sub>микро</sub>	V <sub>мезо</sub>	d <sub>эф</sub>	$\bar{d}$
1	300	ДХЭ	1000	650	—	—	0,20	—	0,20	—	—	1
2	3000	ЦГ	330	300	235	—	0,74	0,6	0,17	0,57	7	8
3	300	ЦГ	545	400	280	280	0,78	0,4	0,42	0,36	4	4
							(0,70)	0,4	0,34	0,36	4	4
3a *	300	ЦГ	—	510	—	—	—	0,6	—	—	4	4
4	80	ЦГ	405	400	285	280	(0,90)	0,9	0,04	0,86	9	9
5	17	ЦГ	430	250	—	240	1,94	1,9	0,03	1,91	30	30
6	13	ЦГ	330	280	200	200	1,30	1,1	0,23	1,07	20	16

\* 3a — образец 3, хлорметилированный и аминированный ДЭТА.

90]. Стиросорбы I, рассмотренные в данной работе, получали сшиванием линейного ПС, растворенного в циклогексане (ЦГ), моноклордиметил-овым эфиром. Молекулярная масса полимера варьировалась от  $13 \cdot 10^3$  до  $3 \cdot 10^6$ . Был исследован также образец Стиросорб II, синтезированный сшиванием набухшего в ДХЭ сополимера СТ с 2% ДВБ моноклордиметил-овым эфиром (табл. 5) [90]. Все изученные полимеры имели степень сшивки, равную 100%. В качестве сорбата при исследовании пористой структуры Стиросорбов использовали  $n\text{-C}_8\text{F}_{18}$ , в парах которого они набухают в меньшей степени, чем в других органических растворителях. На рис. 4 приведены изотермы сорбции  $n\text{-C}_8\text{F}_{18}$  на трех образцах Стиросорбов (образцы 2, 4, 5, табл. 5), полученных в среде ЦГ сшиванием ПС разной молекулярной массы. Они отличаются по положению и форме гистерезисной петли, что может дать некоторые представления о размере и форме пор, имеющихся в данных сорбентах. Можно выделить две разновидности Стиросорбов I. К первой относятся полимеры, полученные сшиванием растворенного в ЦГ полистирола с высокой молекулярной массой ( $3 \cdot 10^6 - 8 \cdot 10^4$ ). Такие Стиросорбы имеют изотермы сорбции с гистерезисной петлей, относящейся по классификации де Бура к типу H2. Вторая разновидность Стиросорбов I получается структурированием ПС с низкой молекулярной массой ( $13 - 17 \cdot 10^3$ ). Их изотермы сорбции с узким капиллярно-конденсационным гистерезисом типа H1. Обращают на себя внимание сравнительно большие величины сорбции  $n\text{-C}_8\text{F}_{18}$  на Стиросорбах при низких  $p/p_0$  и небольшая необратимость изотерм в начальной области. Последнее может быть связано как с небольшим набуханием полимеров в данном сорбате, так и с замедленной кинетикой сорбции  $n\text{-C}_8\text{F}_{18}$  в имеющихся в этих образцах микропорах.

Анализ данных табл. 5 позволяет сделать следующие выводы. Сшивание цепей ПС в среде термодинамически хорошего растворителя ДХЭ приводит к формированию микропористых сорбентов с  $d \approx 1$  нм (образец 1). На это указывает также меньшее значение  $S_{\text{C}_8\text{F}_{18}}$  по сравнению с  $S_{\text{Аг}}$ . Следует отметить, что такие соединения, как гексан, метанол, в которых ПС не растворяется, способны энергично сольватировать полимерные цепи сверхсшитых ПС, поэтому значения  $V_{\text{C}_6\text{H}_{14}}^{\text{ж}}$  и  $V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{ж}}$  достигают  $4 \text{ см}^3/\text{г}$  [83, 89, 90]. Возникновение микропор в данных Стиросорбах является следствием неплотной упаковки полимерных цепей в однофазной сетке, сшитой большим числом жестких мостиков, затрудняющих сближение полимерных цепей при удалении растворителя из сформировавшегося набухшего полимера. Высокая напряженность структуры Стиросорбов в сухом состоянии придает им уникальную способность набухать в любых средах, даже в таких инертных, как перфтороктан [90].

При замене термодинамически хорошего растворителя ДХЭ на ЦГ (растворитель с меньшим сродством к ПС) структура сорбентов меняется. Они содержат не только микро-, но и мезопоры (образцы 2–6 в табл. 5, рис. 4). Такие Стиросорбы меньше всего набухают в паре  $n\text{-C}_8\text{F}_{18}$ . Жидкий  $n\text{-C}_5\text{F}_{12}$  заполняет пустоты в полимере, при этом образец практически не набухает. На слабое набухание Стиросорбов I во фторированных углеводородах прежде всего указывает вид изотерм и близость значений  $V_{\text{C}_8\text{F}_{18}}$  к  $V^0$  или  $V^{\text{ж.в.}}$  (исключение составляет образец 3, содержащий большое количество микропор). Для образцов 2–4  $V < 1 \text{ см}^3/\text{г}$ , а  $S_{\text{мезо}}$  совпадает с  $S'$  и меньше  $S_{\text{C}_8\text{F}_{18}}$ , что указывает на наличие в образцах мелких ( $d \approx 3$  нм), доступных для молекул  $\text{C}_8\text{F}_{18}$ , пор. Стиросорбы 5 и 6 имеют  $V > 1 \text{ см}^3/\text{г}$ . Эффективный диаметр пор у них значительно больше, чем у образцов 2–4, и составляет 20–30 нм. Как и в случае образцов 2–4, у образцов 5, 6  $S_{\text{мезо}}$  примерно равна  $S'$  и меньше  $S_{\text{C}_8\text{F}_{18}}$ , а  $V_{\text{микро}}$  не велик.

На рис. 5 приведены зависимости эффективных диаметров пор Стиросорбов от величины молекулярной массы исходного ПС. Уменьшение длины цепи полимера приводит к увеличению  $d$ . Высокая подвижность низкомолекулярного ПС облегчает фазовый распад раствора. Поэтому в конечном полимере возникают поры размером в несколько десятков нанометров. Если скорость химической реакции достаточно велика, а подвижность цепей, напротив, ограничена (ПС достаточно высокой молекулярной массы), то цепи фиксируются в пространственную структуру очень быстро, и в такой системе нет благоприятных условий для микро-расслаивания. Мезопоры в данных Стиросорбах являются промежутками между индивидуальными клубками макромолекул ПС (или их агрегатами), существовавшими в исходном растворе и зафиксированными сшивками [92, 93].

Таким образом, характер пористой структуры Стиросорбов может изменяться в широких пределах и зависит как от природы растворителя, так и от молекулярной массы ПС.

При хлорметилировании и аминировании Стиросорба I ДЭТА его структура (образец 3а, табл. 5) изменяется, значения  $S_{C_8F_{18}}$  и  $V_{C_8F_{18}}$  увеличиваются, а  $d_{эф}$  остается неизменным. Вероятно, при полимераналогичных превращениях происходит образование мелких ( $d \approx 3$  нм), но еще доступных для молекул  $C_8F_{18}$ , пор.

Анионит, полученный на основе Стиросорба I хлорметилированием и аминированием ЭДА и дополнительно аммиаком, был исследован методом низкотемпературной адсорбции азота с размораживанием образца в замкнутом объеме. В этом случае  $S$  увеличивается всего на 14%, т. е. образец имеет очень регулярную сшивку, поскольку реакционная способность всех звеньев ПС одинакова и полученный сетчатый полимер имеет поперечные мостики, распределенные статистически. Кроме того, каркас анионита сшит на 100%, т. е. он является жестким, и вынужденно-эластическая деформация мала, что проявляется в незначительном увеличении  $S$  при размораживании образца.

При сульфировании Стиросорба он становится непористым. Вероятно, это происходит из-за увеличения объема сульфогрупп за счет связывания молекул воды, и из-за высокой энергии когезии, стягивающей сверхсшитую, но подвижную сетку полимера.

#### IV. ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ АДСОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

##### 1. Закономерности поглощения паров органических веществ

Исследование влияния пористой структуры метакрилатных полимеров на их газохроматографические свойства показало, что лучшими хроматографическими свойствами обладают менее сшитые полимеры (более симметричные пики, меньшие времена удерживания всех веществ, меньшие значения высот, эквивалентных теоретической тарелке), так как они содержат наименьшее количество бутылкообразных пор и пор с  $d < 5$  нм [38, 43–47, 49–52, 54]. С увеличением удельной поверхности метакрилатных полимеров удельные удерживаемые объемы всех веществ возрастают. Относительные удерживаемые объемы неспецифически сорбируемых  $n$ -углеводородов с увеличением количества сшивающего агента (ЭДМА) растут (из-за увеличения  $S$  и вклада дисперсионных взаимодействий), а специфически сорбируемых (например, бензола, спиртов, метилэтилкетона, нитрометана, пиридина) падают, что объясняется уменьшением при увеличении  $S$  концентрации поверхностных функциональных групп, ответственных за специфическое взаимодействие с этими молекулами [25, 47, 120, 123].



В работе [124] изучали газохроматографические свойства сополимеров ВП-ДВБ на примере анионитов АН-251, полученных с одинаковым количеством порообразователя *n*-гептана (80% от суммы мономеров) при различном содержании ДВБ. Величины удерживаемых объемов  $V_R$  *n*-углеводородов увеличиваются при переходе от образца АН-251-15/80 к образцу АН-25-30/80 и несколько уменьшаются для образца АН-251-40/80, в то время как удельная поверхность образцов этого ряда монотонно увеличивается. Вероятно, снижение удерживаемых объемов для образца АН-251-40/80 объясняется уменьшением набухания и суммарного объема пор этого сильносшитого анионита. Величины  $V_R$  специфически адсорбирующихся молекул значительно выше, чем адсорбирующихся неспецифически, и при переходе к сильносшитым образцам они снижаются из-за уменьшения количества функциональных групп в полимере.

Метакрилатные и СТ-ДВБ-полимеры плохо сорбируют пары углеводородов, причем они частично набухают в паре  $C_6H_{14}$ ; изотермы адсорбции  $C_6H_{14}$  на исходном ( $S=25$  м<sup>2</sup>/г), хлорметилированном ( $S=32$  м<sup>2</sup>/г) и аминированном ЭДА сополимере ( $S=31$  м<sup>2</sup>/г) совпадают, т. е. введение в полимер функциональных групп не изменяет сорбцию *n*-алкана, так как сорбция происходит за счет неспецифического взаимодействия. Те же закономерности наблюдали при сорбции  $CH_3OH$ , т. е. вклад специфических взаимодействий здесь мал.

Стирсорбцы, имеющие более развитую пористую структуру, хорошо сорбируют пары углеводородов [84, 90]. В [125] при исследовании кинетики сорбции *n*-гептана и *n*-гексана Стиросорбом показано, что процесс идет в две стадии: первая, быстрая, связанная с перестройкой структуры сорбента, и вторая, медленная, связанная с проникновением молекул *n*- $C_5H_{12}$  и *n*- $C_6H_{14}$  в микропустоты, образующиеся в результате сегментальной подвижности звеньев полимерных цепей. Сорбция паров  $CH_3OH$  и  $H_2O$  Стиросорбцами не велика. Изотерма сорбции пара  $CH_3OH$  на Стиросорбе II (микропористом образце) идет выше, чем на Стиросорбе I (бипористом образце, содержащем микро- и мезопоры), и имеет другую форму — линейную до  $p/p_0=0,6$ . В то же время эти полимеры при погружении в  $CH_3OH$  или  $H_2O$  поглощают до 6,0 и 4,0 см<sup>3</sup>/г этих жидкостей соответственно [92].

Изотермы сорбции пара циклогексана на исходном и модифицированном ДЭТА полимерах этого типа близки до  $p/p_0 \approx 0,8$ ; при больших значениях  $p/p_0$  изотерма сорбции на исходном сополимере идет заметно выше, очевидно, за счет большей его набухаемости при высоких давлениях. При сульфировании образец становится непористым, и сорбция *n*- $C_6H_{14}$  и цикло- $C_6H_{12}$  уменьшается практически до нуля [80].

Таким образом, изучение сорбции органических веществ исследованными полимерами показало, что их емкость в значительной мере определяется геометрической структурой сорбента. Высокую емкость по органическим соединениям имеют Стиросорбцы.

## 2. Закономерности поглощения диоксидов углерода и серы

Выше показано, что геометрическая структура полимерных сорбентов определяется количеством и природой компонентов, участвующих в их синтезе. Поэтому было рассмотрено влияние этих факторов на адсорбцию и хроматографию некоторых адсорбатов, в частности диоксидов углерода и серы. Эти газы выбраны потому, что представляют, во-первых, интерес с практической точки зрения и, во-вторых, хорошо адсорбируются полимерами, содержащими аминогруппы.

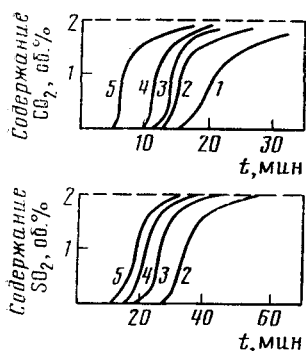


Рис. 6

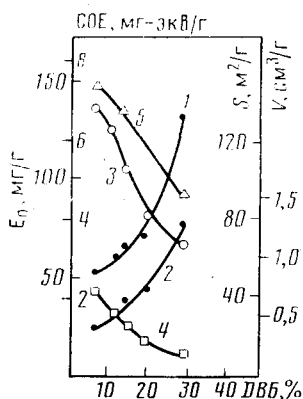


Рис. 7

Рис. 6. Выходные кривые  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  на анионите АН-221 (порообразователь БР-1). Условия опыта: скорость газа-носителя —  $250 \text{ см}^3/\text{мин}$ , содержание в нем  $\text{CO}_2$  или  $\text{SO}_2$  — 2 об. %, диаметр колонки — 15 мм, длина колонки 50 мм для  $\text{CO}_2$  и 25 мм для  $\text{SO}_2$ , температура колонки  $20^\circ\text{C}$ . Количество ДВБ (в %): 1 — 8, 2 — 12, 3 — 15, 4 — 20, 5 — 30

Рис. 7. Зависимости удельной поверхности (1), объема пор (2), статической обменной емкости (3), емкости до проскока  $\text{CO}_2$  (4) и  $\text{SO}_2$  (5) от содержания ДВБ в анионитах АН-221

#### а) Влияние количества и природы сшивающего агента

Аниониты на основе сополимеров СТ-ДВБ, ВП-ДВБ (ДВП) и Стиросорбов [1, 80, 126—130]. Измерены изотермы адсорбции  $\text{CO}_2$  статическим объемным методом и выходные кривые (фронтальные хроматограммы)  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  на образцах АН-221 с разной степенью сшивки (рис. 6). В табл. 6 приведены соотношения количеств ДВБ и порообразователя для АН-221, содержащих ЭДА-группы, значения статических обменных емкостей (СОЕ) по 0,1 N HCl,  $S_{\text{N}_2}$ ,  $S_{\text{CO}_2}$ , а также емкостей по  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  до проскока ( $E_0$ ); здесь же приведены данные для анионитов на основе Стиросорбов. Для сополимеров СТ-ДВБ, не содержащих функциональных групп, наблюдается увеличение емкости до проскока  $\text{SO}_2$  с ростом ДВБ (с ростом  $S$ ), так как молекулы адсорбируются в основном за счет дисперсионных взаимодействий. Как видно из рис. 6 и 7, емкости АН-221 по  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  с увеличением в них количества сшивающего агента уменьшаются, для АН-251 наблюдается та же закономерность (рис. 8). С увеличением содержания ДВБ значение  $S_{\text{N}_2}$  и общий объем пор ( $V$ ) анионитов возрастают. В то же время при увеличении содержания ДВБ в полимеризующейся системе уменьшается количество звеньев мономера, несущих функциональные группы. В сополимерах СТ-ДВБ — это стирольные кольца, подвергающиеся в дальнейшем хлорметилированию и аминированию, в сополимерах ВП-ДВБ — это винилпиридиновые ядра. В результате с увеличением содержания ДВБ в анионитах уменьшается общее количество функциональных групп (величина СОЕ характеризует содержание функциональных групп в набухшем ионите, т. е. практически общее количество функциональных групп). Уменьшение количества функциональных групп приводит к уменьшению адсорбции  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ , адсорбирующихся на анионитах в результате дисперсионных взаимодействий со скелетом анионита и специфических взаимодействий с функциональными группами, т. е. преобладающим фактором является взаимодействие с функциональными группами. Поэтому с уменьшением СОЕ анионитов, несмотря на рост  $S$ , величины адсорбции  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  уменьшаются. Аналогичные зависимости

Характеристики анионитов АН-221 разной геометрической структуры (образцы 1—8) и анионитов на основе Стиросорба I (образцы 9—11) и их емкости по  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  [126—130, 80]

Образец	Растворитель	ДВБ/растворитель	$S_{\text{N}_2}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{\text{CO}_2}$ , м <sup>2</sup> /г	СОЕ, мг-экв/г	$E_0^{\text{CO}_2}$ *, мг/г	$E_0^{\text{SO}_2}$ *, мг/г
1	БР-1	8/100	51	142	6,7	40	147
2	БР-1	12/80	65	124	6,4	30	173
3	n-Гептан	15/100	61	101	5,5	24	134
4	БР-1	15/100	75	—	5,3	—	—
5	БР-1	15/100	62	—	5,5	25	—
6	БР-1	20/80	90	92	4,1	18	126
7	БР-1	30/100	140	—	3,0	12	—
8	БР-1	30/100	150	64	3,4	20	92
9	ДХЭ	МХДЭ/100-ЭДА+NH <sub>3</sub>	664	64	3,5	18	—
10	ДХЭ	МХДЭ/100-ЭДА	—	64	3,0	16	—
11	ДХЭ	КДХ/100-ЭДА	710	64	3,0	18	—

\* Длина слоя для  $\text{CO}_2$  — 50 см, для  $\text{SO}_2$  — 25 см.

величин адсорбции сухими АН-221 получены для  $\text{SiF}_4$  [131] и сополимером АН-ДВБ (акрилонитрил) для фенола и анилина [25]. Меньшая зависимость емкости АН-251 до проскака  $\text{SO}_2$  от количества ДВБ по сравнению с зависимостью полной емкости показывает, что емкость до проскака больше зависит от величины  $S$ , чем полная емкость, которая в основном определяется величиной СОЕ анионитов (рис. 8).

Было исследовано также поглощение  $\text{SO}_2$  на АН-251, сшитых не ДВБ, а ДВП, т. е. сшивающий агент, как и мономер, содержит пиридиновый азот. Для образцов близкой структуры показано, что время за-

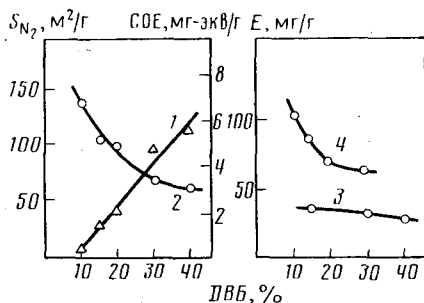


Рис. 8. Зависимости удельной поверхности (1), статической обменной емкости (2), емкости до проскака  $\text{SO}_2$  ( $E_0^{\text{SO}_2}$ ) (3) и полной емкости ( $E^{\text{SO}_2}$ ) (4) от содержания ДВБ в анионитах АН-251

щитного действия, а, следовательно, и  $E_0^{\text{SO}_2}$  для анионита АН-251-ДВП, 15/50 больше, чем для АН-251-ДВБ, 15/50, т. е. использование в качестве сшивающего агента ДВП увеличивает количество функциональных групп в анионите и повышает его емкость по  $\text{SO}_2$ .

Для сильносшитых макросетчатых полистирольных анионитов (Стиросорбов, содержащих ЭДА-группы, образцы 9—11 в табл. 6), величины  $E_0^{\text{CO}_2}$  близки к таковым для сильносшитых анионитов АН-221 [80]. Изотермы адсорбции  $\text{CO}_2$  на макросетчатом анионите и на АН-221-30/100, имеющих одинаковые ЭДА-группы и близкие значения СОЕ (3,0—3,5 мг-экв/г), совпадают, несмотря на то, что  $S$  макросетчатого анионита почти в 5 раз выше  $S$  анионита АН-221. Изотерма адсорбции  $\text{CO}_2$  на АН-221-15/100 (образец 3), имеющем в 10 раз меньшую  $S$ , чем макросетчатый образец, но более высокое значение СОЕ, идет выше, чем изотерма адсорбции  $\text{CO}_2$  на макросетчатом анионите.

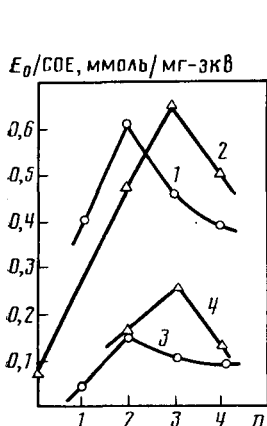


Рис. 9

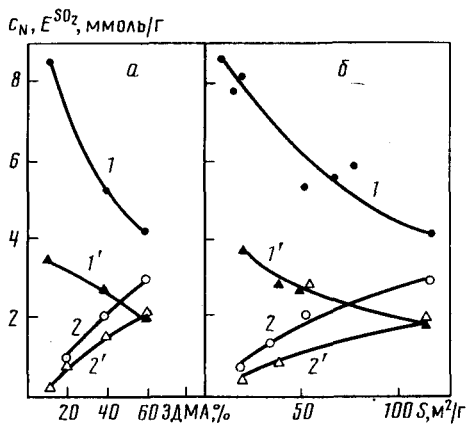


Рис. 10

Рис. 9. Изменение емкостей анионитов до проскака (в расчете на единицу COE) по  $\text{SO}_2$  (1, 2) и  $\text{CO}_2$  (3, 4) от числа аминогрупп ( $n$ ) в аминирующем агенте. 1, 3 — аниониты получены на основе сополимера СТ-ДВБ с  $d=30$  нм (12/80, изоктан); 2, 4 — то же для сополимера СТ-ДВБ с  $d=60$  нм (8/100,  $n$ -нонан)

Рис. 10. Зависимости концентрации аминогрупп  $c_N$  (1, 1') и емкости по  $\text{SO}_2$  ( $E_0$ ) (2, 2') от количества сшивающего агента (а) и от величины  $S$  (б) в полимерах ЭПМА-ЭДМА, модифицированных ДЭТА (1, 2) и МЭА (1', 2')

Изотермы адсорбции  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  на исследованных анионитах приближенно описываются уравнением Лэнгмюра. Из наклона прямых  $p/a$  от  $p$  определены значения емкости монослоя  $a_m$  и рассчитаны  $S_{\text{CO}_2}$  и  $S_{\text{SO}_2}$  (значения  $S_{\text{CO}_2}$  приведены в табл. 6, площадь, приходящаяся на молекулу  $\text{CO}_2$  в монослое, равна  $0,171 \text{ нм}^2$ ). В случае слабосшитого полимера (образец 1) значение  $S_{\text{CO}_2}$  почти вдвое превышает  $S_N$ , а в случае сильносшитых анионитов оно намного ниже. Это указывает на значительное локальное взаимодействие молекул  $\text{CO}_2$  с аминогруппами анионитов, причем в случае слабосшитых анионитов адсорбирующиеся молекулы проникают внутрь матрицы. Расчет показал, что доля аминогрупп, участвующих в адсорбции  $\text{CO}_2$ , на наименее сшитом образце (8% ДВБ) несколько выше, чем на остальных образцах и с увеличением количества ДВБ до 30% практически не меняется. Статическая обменная емкость при адсорбции  $\text{CO}_2$  используется далеко не полностью, в лучшем случае на 50%. В случае  $\text{SO}_2$  можно добиться 100%-ного использования аминогрупп анионитов, что объясняется более сильными кислотными свойствами молекулы  $\text{SO}_2$  по сравнению с  $\text{CO}_2$ .

#### б) Влияние количества и природы порообразователя

Аниониты на основе сополимеров СТ-ДВБ и ВП-ДВБ [124, 129, 130, 132]. Изменение пористой структуры полимеров, вызванное изменением содержания и природы порообразователя, заметно влияет на их адсорбционную способность. Во-первых, увеличение объема и размера пор полимеров при увеличении размера молекулы углеводорода-порообразователя увеличивает доступность функциональных групп для адсорбирующихся молекул. Во-вторых, увеличение размера пор сополимера позволяет осуществлять модифицирование полимера более крупными молекулами, содержащими несколько аминогрупп. На рис. 9 приведены зависимости  $E_0^{\text{CO}_2}$  и  $E_0^{\text{SO}_2}$ , отнесенных к COE, от числа аминогрупп в функциональном звене СТ-ДВБ анионитов, имеющих разные размеры пор. Увеличение количества аминогрупп в молекуле аминирующего агента

приводит к увеличению емкости анионита, однако введение молекул большого размера (например, ДЭТА) в сополимер с  $d=30$  нм затруднено. Кроме того, конфигурация молекул ДЭТА в порах такова, что аминогруппы оказываются недоступными для адсорбирующихся молекул. В результате емкость анионита АН-511 с  $d=30$  нм понижается. В случае более крупнопористого образца с  $d=60$  нм конфигурация большой молекулы аминирующего агента (ДЭТА) в порах сополимера благоприятна для адсорбирующейся молекулы, и емкость анионита повышается.

Изучена динамика адсорбции  $\text{CO}_2$  на разных слоях (от 7 до 90 см) анионитов АН-221, полученных в присутствии порообразователей различной природы (бензина БР-1, *n*-гептана, изооктана, *n*-декана). Показано, что анионит, матрица которого синтезирована в *n*-декане (наиболее крупнопористой из исследованных полимеров), наряду с высокой емкостью по  $\text{CO}_2$  имеет также лучшие динамические характеристики.

Влияние природы и количества порообразователя на поглощение  $\text{SO}_2$  изучено для анионитов разных типов, содержащих различные аминогруппы [1, 130]. При одинаковом содержании ДВБ (практически одинаковом значении СОЕ) по мере увеличения количества растворителя — порообразователя емкость анионитов до проскока  $\text{SO}_2$  проходит через максимум. Известно, что  $S$  при этом также проходит через максимум, а  $V$  и  $d$  увеличиваются. По-видимому, в области максимума поглощения  $\text{SO}_2$  достигается оптимальное соотношение между величинами  $S$ ,  $V$  и  $d$  анионитов. Применение растворителя с большим размером молекул (уайт-спирита вместо гептана) для АН-251 сдвигает максимум в сторону меньших концентраций порообразователя.

#### в) Влияние количества сшивающего агента и соотношения растворитель/осадитель

**Метакрилатные полимеры** [40]. На рис. 10 приведены зависимости  $E_0^{\text{SO}_2}$  и количества аминогрупп  $c_N$  от процентного содержания ЭДМА и  $S$ . Зависимости отличаются от таких же зависимостей для анионитов ряда СТ-ДВБ (см. рис. 7 и 8). Для метакрилатных полимеров с увеличением количества сшивающего агента (одновременно с увеличением  $S$  и  $V$  и уменьшением  $c_N$ ) в полимерах возрастает их емкость по  $\text{SO}_2$ . Количество  $\text{SO}_2$ , адсорбированное слабосшитым полимером, значительно меньше, чем количество аминогрупп, по-видимому, вследствие того, что значения  $S$  и  $V$  у таких полимеров невелики, и большая часть аминогрупп оказывается не доступной для адсорбирующихся молекул  $\text{SO}_2$ . С увеличением количества ЭДМА вследствие увеличения  $S$  и  $V$  содержание поверхностных аминогрупп и их доступность также увеличивается, и поэтому емкость по  $\text{SO}_2$  растет. Это подтверждается тем, что с ростом содержания ЭДМА растет количество поверхностных эпоксигрупп [30]. Важно отметить, что с ростом ЭДМА отношение  $E_0/c_N$  стремится к 1, т. е. достигается полное использование аминогрупп.

Для полимеров, различающихся соотношением циклогексанол/додеканол, также наблюдается увеличение адсорбционной способности по  $\text{SO}_2$  с ростом  $S$  (рис. 10, б).

Следует отметить, что несмотря на разный ход зависимостей  $E_0$  от количества сшивающего агента для АН-221 и ЭПМА-ЭДМА-ЭДА, содержащих одинаковые функциональные группы, оптимальная (по поглощению  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ ) структура образцов одна и та же:  $S \approx 50$  м<sup>2</sup>/г,  $d \approx 100$  нм, хотя в первом случае сополимер получен при использовании 8% сшивающего агента (ДВБ), а во втором — 40% (сшивающий агент — ЭДМА). Вероятно, при таких параметрах структуры независимо от природы полимерной матрицы, обеспечивается максимальная доступность аминогрупп для адсорбирующихся молекул.

Таким образом, исследование пористой структуры полимерных сорбентов разных структурных типов комплексом физико-химических методов и установление зависимостей параметров пористой структуры от условий синтеза (количества и природы сшивающего агента, количества и природы порообразователя, молекулярного веса полистирола) позволяет проводить целенаправленный синтез пористых полимеров определенной структуры. Показано, что с увеличением количества сшивающего агента в матрице анионита удельная поверхность, объем и размер пор возрастают, с увеличением размеров молекул углеводородов-порообразователей размер пор анионитов увеличивается. Характер пористой структуры Стиросорбов зависит также от природы растворителя, в котором формируется сшитый сополимер, и от молекулярной массы исходного полистирола. Полимераналогичные превращения мезопористых сополимеров СТ-ДВБ, ЭПМА-ЭДМА не приводят к существенным изменениям их пористой структуры. Установленные закономерности адсорбции диоксидов углерода и серы модифицированными полимерами разной структуры позволяют оптимизировать их пористость, при которой обеспечивается максимальная доступность функциональных групп для адсорбируемых молекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Belyakova L. D., Kiselev A. V., Platonova N. P., Sherchenko T. I. // Adv. Colloid Interface Sci. 1984. V. 211. P. 55.
2. Сакодынский К. И., Панина Л. И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977. 167 с.
3. Даванков В. А., Навратил Дж., Уолтон Х. Лигандообменная хроматография. М.: Мир, 1989. 294 с.
4. Вулих А. И., Аловяйников А. А., Никандров Г. А. // Ионный обмен. М.: Наука, 1981.
5. Gregor H. P., Heller A. N., Mark H. F. // N. Y. Acad. Sci. Annals. 1969. V. 155. P. 577.
6. Быцан Н. В., Казакевич Ю. Е., Андреева О. А. и др. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. С. 2707.
7. Бараш А. Н., Зверев М. П., Малиновский Е. К., Калянова Н. Ф. // Хим. волокна. 1988. № 6. С. 10.
8. Sakodysniskii K. I., Panina L. I. // Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61. P. 2051.
9. Millar J. R., Smith D. J., Marr W. E., Kressman T. R. E. // J. Chem. Soc. 1963. P. 218, P. 2779; 1964. P. 2740.
10. Seidl J., Malinsky J. // Chem. Průmysl. 1963. V. 13. P. 2841.
11. Люстгартен Е. И., Лу В. П., Пашков А. Б. и др. // Пластмассы. 1964. Т. 5. С. 7.
12. Ласкорин Б. Н., Прибытков П. В., Водолазов Л. И., Кононова Т. Г. // Журн. прикл. химии. 1968. Т. 41. С. 1960.
13. Mikes J. // J. Polym. Sci. 1958. V. 30. P. 615.
14. Dušek K. // Chem. Průmysl. 1961. V. II. P. 439; 1963. V. 13. P. 662.
15. Kunin R., Meitzner E. F., Oline J. et al. // Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Development. 1962. V. I. P. 140.
16. Kunin R., Meitzner E. F., Bortnik N. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 305.
17. Сайдл Я., Малинский Я., Душек К. // Пластмассы. 1963. Т. 12. С. 7.
18. Moore J. C. // J. Polym. Sci. 1964. V. A2. P. 835.
19. Seidl J., Malinsky J., Krejcar E. // Chem. Průmysl. 1965. V. 15. P. 414.
20. Kun K. A., Kunin R. // J. Polym. Sci. 1967. V. C16. P. 1457.
21. Kolarz B. N., Lindeman J. L. // Chem. Stosow. 1970. V. A14. P. 265.
22. Галицкая Н. Б., Бруцкус Т. К., Стебенева И. Г. и др. // Пластмассы. 1974. Т. 6. С. 8.
23. Тагер А. А., Цилипоткина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 152.
24. Люстгартен Е. И., Бруцкус Т. К., Пашков А. Б. и др. // Пластмассы. 1980. Т. 12.
25. Wojaczynska M., Kolarz B. N. // J. Chromatogr. 1986. V. 358. P. 129.
26. Бруцкус Т. К., Салдадзе К. М., Гуткина Е. М. и др. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. С. 303.
27. Бруцкус Т. К., Уварова Э. А., Завадовская А. С., Салдадзе Г. К. // Пластмассы. 1989. Т. 8. С. 68.
28. Poinescu I., Vlad C., Carpov A., Ionid A. // Angew. Makromol. Chem. 1988. B. 156.
29. Kolarz B. N., Wojaczynska M., Herman B. // React. Polym. 1989. V. 11. P. 29.
30. Svec F., Hradil J., Coupek J., Káral J. // Angew. Makromol. Chem. 1975. B. 48. S. 135.
31. Kiselev A. V., Yashin Ya. I. // Gas-Adsorption Chromatography. N. Y.: Plenum Press, 1969.

32. Kun K. A., Kunin R.//J. Polym. Sci. 1964. V. B2. P. 587; 1968. V. A1. P. 2689.
33. Тагер А. А., Цилипоткина М. В., Маковская Е. Б. и др.//Высокомолекуляр. соединения. А. 1968. Т. 10. С. 1065.
34. Kunin R.//Collection Ion Exchange Process Ind. Papa Conference. 1969. London, 1970. P. 10.
35. Hashida I., Nishimura M.//J. Polym. Sci. 1972. V. A10. P. 1975.
36. Hashida I., Nishimura M.//Nippon Kagaku Kaishi, J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem. 1973. V. 6. P. 1195.
37. Hradil J.//Angew. Makromol. Chem. 1978. B. 66. S. 51.
38. Čoupek J., Popl M.//Analysis. 1979. V. 7. P. 28.
39. Pelzbauer Z., Lukaš J., Švec F., Kálal J.//J. Chromatogr. 1979. V. 171. P. 101.
40. Belyakova L. D., Kiselev A. V., Platonova N. P. et al.//Angew. Makromol. Chem. 1981. B. 96. S. 69.
41. Дубинин М. М.//Основные проблемы теории физической адсорбции: Тр. I Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1970. С. 251.
42. Грег С., Синг К.//Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. С. 36.
43. Hradil J., Křiváková M., Starý P., Čoupek J.//J. Chromatogr. 1973. V. 79. P. 99.
44. Lukaš J., Hradil J., Křiváková M., Čoupek J.//Ibid. 1975. V. 114. P. 335.
45. Hradil J.//Ibid. 1977. V. 144. P. 63.
46. Čoupek J., Unger P., Popl M.//Ibid. 1977. V. 133. P. 91.
47. Lukaš J., Švec F., Kálal J.//Ibid. 1978. V. 153. P. 15.
48. Bleha M., Pelzbauer Z., Votavová E. et al.//Angew. Makromol. Chem. 1978. B. 72. S. 75.
49. Hradil J., Lukaš J.//J. Chromatogr. 1979. V. 172. P. 85.
50. Lukaš J., Votavová E., Švec F. et al.//Ibid. 1980. V. 194. P. 297.
51. Lukaš J., Bleha M., Švec F., Kálal J.//Angew. Makromol. Chem. 1981. B. 95. S. 129.
52. Lukaš J., Bleha M., Votavová E. et al.//J. Chromatogr. 1981. V. 210. P. 255.
53. Hradil J., Švec F., Kálal J. et al.//React. Polym. 1982. V. 1. P. 59.
54. Hradil J., Horák D., Pelzbauer Z. et al.//J. Chromatogr. 1983. V. 259. P. 269.
55. Švec F.//Angew. Makromol. Chem. 1986. B. 144. S. 39.
56. Jeřábek K., Setinec K., Hradil J., Švec F.//React. Polym. 1987. V. 5. P. 151.
57. Pilař J., Horák D., Labský J., Švec F.//Polymer. 1988. V. 29. P. 500.
58. Тагер А. А., Цилипоткина М. В., Пашков А. Б. и др.//Пластмассы. 1966. Т. 3. С. 23.
59. Цилипоткина М. В., Тагер А. А., Маковская Е. Б. и др.//Там же. 1967. Т. 5. С. 15.
60. Сакодынский К. И., Мосева Л. И.//Газовая хроматография. М.: НИИТЭХИМ, 1967. Т. 7. С. 18; 1969. Т. 9. С. 86.
61. Мосева Л. И., Крылова М. П., Сакодынский К. И.//Газовая хроматография. М.: НИИТЭХИМ, 1967. Т. 7. С. 60.
62. Мосева Л. И., Трошева Л. А., Ковалева М. П., Сакодынский К. И.//Газовая хроматография. М.: НИИТЭХИМ, 1969. Т. 9. С. 91.
63. Салдадзе К. М., Бруцкус Т. К., Уварова Е. А., Федцова М. А.//Пластмассы. 1971. Т. 2. С. 29.
64. Тагер А. А., Цилипоткина М. В., Маковская Е. Б. и др.//Высокомолекуляр. соединения. А. 1971. Т. 13. С. 2370.
65. Светлов А. К., Раховская С. М., Хомутса Л. И. и др.//Коллоид. журн. 1971. Т. 33.
66. Бруцкус Т. К., Салдадзе К. М., Уварова Е. А., Люстгартен Е. И.//Там же. 1972. Т. 34. С. 509.
67. Бруцкус Т. К., Салдадзе К. М., Уварова Е. А., Люстгартен Е. И.//Там же. 1972. Т. 34. С. 672.
68. Цилипоткина М. В., Тагер А. А., Адамова Л. В., Потапов В. А.//Высокомолекуляр. соединения. Крат. сообщ. Б. 1974. Т. 16. С. 187.
69. Тагер А. А., Цилипоткина М. В., Нечаева О. В. и др.//Высокомолекуляр. соединения. А. 1975. Т. 17. С. 2301.
70. Холмогоров А. Г., Пилипчук Ю. С., Ильичев С. Н. и др.//Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология. 1975. Т. 18. С. 896.
71. Kolarz B. N.//Chem. Stosow. 1976. V. 20. P. 399.
72. Deng Li Ru//J. Chromatogr. 1979. V. 186. P. 317.
73. Белякова Л. Д., Киселев А. В., Платонова Н. П., Шевченко Т. И.//Коллоид. журн. 1980. Т. 42. С. 216.
74. Revillon A., Guyot A., Quing Yuan, da Prato P.//React. Polym. 1989. V. 10. P. 11.
75. Даванков В. А., Розожин С. В., Цюрупа М. П.//Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ. Б. 1973. Т. 15. С. 463.
76. Davankov V. A., Tsyurupa M. P., Rogozhin S. V.//Angew. Makromol. Chem. 1976. B. 53. S. 19.
77. Цилипоткина М. В., Тагер А. А., Даванков В. А. и др.//Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ. Б. 1976. Т. 18. С. 874.
78. Davankov V. A., Rogozhin S. V., Tsyurupa M. P.//Ion Exchange and Solvent Extraction. N. Y.; Basel: Marcel Dekker Inc., 1977. V. 7. P. 29.
79. Хирсанова И. Ф. и др.//Коллоид. журн. 1978. Т. 40. С. 1025.
80. Белякова Л. Д., Даванков В. А., Киселев А. В. и др.//Там же. 1978. Т. 40. С. 1059.

81. *Tsyurupa M. P., Andreeva A. I., Davankov V. A.* // *Angew. Makromol. Chem.* 1978. B. 70. S. 179.
82. *Davankov V. A., Tsyurupa M. P.* // *Ibid.* 1980. B. 91. S. 127.
83. *Tsyurupa M. P., Davankov V. A.* // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1980. V. 18.
84. *Rosenberg G. I., Shabaeva A. S., Morgakov V. S. et al.* // *React. Polym.* 1983. V. 1.
85. *Цюрупа М. П., Ходченко Е. Л., Даванков В. А.* // *Коллоид. журн.* 1983. Т. 45. С. 1016.
86. *Tsyurupa M. P., Volynskaya A. V., Belchich L. A., Davankov V. A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1983. V. 28. P. 685.
87. *Цюрупа М. П., Даванков В. А.* // *Хроматография. М.: ВИНТИ, 1984. Т. 5. С. 32.* (Итоги науки и техники).
88. *Цюрупа М. П., Лалаев В. В., Даванков В. А.* // *Acta Polym.* 1984. V. 35. P. 451.
89. *Цюрупа М. П., Панкратов Е. А., Цванкин Д. Я. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 1985. Т. 27. С. 339.
90. *Цюрупа М. П.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1985.
91. *Цюрупа М. П. и др.* // *Прикл. биохимия и микробиология.* 1985. Т. 21. С. 72.
92. *Belyakova L. D., Schevchenko T. I., Davankov V. A., Tsyurupa M. P.* // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 1986. V. 25. P. 249.
93. *Davankov V. A., Tsyurupa M. P.* // *Pure and Appl. Chem.* 1989. V. 61. P. 1881.
94. *Пашков А. Б., Галицкая Н. Б., Люстгартен Е. И. и др.* // *Химически активные полимеры и их использование. Л.: Химия, 1969. С. 34.*
95. *Галицкая Н. Б. и др.* // *Журн. прикл. химии.* 1973. Т. 46. С. 2252.
96. *Копылова В. Д. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 1973. Т. 15. С. 460.
97. *Бруцкус Т. К., Салдадзе К. М., Федцова М. А. и др.* // *Коллоид. журн.* 1974. Т. 36. С. 643.
98. *Майзель Н. С. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 1974. Т. 16. С. 2612.
99. *Тодрес И. М. и др.* // *Там же. Крат. сообщ. Б.* 1974. Т. 16. С. 669.
100. *Галицкая Н. Б., Слабская Л. Д., Копылова В. Д. и др.* // *Пластмассы.* 1974. Т. 2. С. 66.
101. *Бруцкус Т. К., Галицкая Н. Б., Федцова М. А., Стебенева И. Г.* // *Высокомолекуляр. соединения А.* 1975. Т. 17. С. 54.
102. *Бруцкус Т. К., Салдадзе К. М., Федцова М. А. и др.* // *Там же.* 1977. Т. 19. С. 43.
103. *Norak D., Labsky J., Pelzbauer Z. et al.* // *23-rd Microsymposium «Selective Polymeric Sorbents», Prague, 1982. P. M27.*
104. *Svec F., Frechet J. M. J., Kahovec J. et al.* // *Ibid.* P. M23.
105. *New «Zerolit» Isoporous Resins. L.: Zerolit Ltd, 1965.*
106. *Hashida I., Nishimura M.* // *J. Japan. Chem.* 1972. V. 25. P. 932.
107. *Abrams J. M.* // *Ind. and Eng. Chem. Prod. Res. and Development.* 1975. V. 14. P. 105.
108. *Белякова Л. Д., Шевченко Т. И., Блега М. и др.* // *Коллоид. журн.* 1987. Т. 49. С. 847.
109. *Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. А. В. Киселева, В. П. Древинга. М.: Изд-во МГУ, 1973. С. 108.*
110. *Аристов Б. Г., Киселев А. В.* // *Журн. физ. химии.* 1963. Т. 37. С. 2520.
111. *Amati D., Kováts E.* // *Langmuir.* 1987. V. 3. P. 687.
112. *Буянова Н. Е. и др.* // *Кинетика и катализ.* 1983. Т. 24. С. 1187.
113. *Киселев А. В.* // *Успехи химии.* 1945. Т. 14. С. 367.
114. *Заграфская Р. В. и др.* // *Кинетика и катализ.* 1976. Т. 17. С. 730.
115. *Заграфская Р. В., Карнаухова А. П., Фенелонов В. Б.* // *Там же.* 1979. Т. 20. С. 465.
116. *Stamberg J., Sevcik S.* // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 1966. V. 31. P. 1009.
117. *Уварова Е. А., Салдадзе К. М., Панина Л. И. и др.* // *Пластмассы.* 1972. № 5. С. 72.
118. *Грег С., Синг К.* *Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.*
119. *Maroušek V., Bleha M., Votavová E., Káral J.* // *Sci. Pap. Prague Inst. Chem. Technol.* 1980. V. S3. P. 269.
120. *Hradil J., Svec F., Platonova N. P. et al.* // *J. Chromatogr.* 1989. V. 469. P. 143.
121. *Тагер А. А.* // *Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. С. 544.*
122. *Бруцкус Т. К. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения. А.* 1975. Т. 17. С. 1247.
123. *Belyakova L. D., Platonova N. P. et al.* // *Pure and Appl. Chem.* 1989. V. 61. P. 1889.
124. *Белякова Л. Д., Галицкая Н. Б. и др.* // *Коллоид. журн.* 1976. Т. 38. С. 1060.
125. *Розенберг Г. И., Цюрупа М. П. и др.* // *Журн. физ. химии.* 1987. Т. 61. С. 244.
126. *Белякова Л. Д., Киселев А. В. и др.* // *Докл. АН СССР.* 1973. Т. 213. С. 1311.
127. *Белякова Л. Д., Киселев А. В. и др.* // *Коллоид. журн.* 1975. Т. 37. С. 540.
128. *Белякова Л. Д., Киселев А. В., Кучерова Т. Н. и др.* // *Там же.* 1975. Т. 37. С. 340.
129. *Шевченко Т. И.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: Институт физической химии АН СССР, 1978.
130. *Платонова Н. П.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: Институт физической химии АН СССР, 1978.
131. *Кац Б. М., Лазарев М. Ю., Малиновский Е. К.* // *Журн. прикл. химии.* 1980. Т. 53.
132. *Белякова Л. Д., Киселев А. В., Платонова Н. П. и др.* // *Коллоид. журн.* 1979. Т. 41.