

聚丙烯酸包覆超细碳酸钙的机理和表面性质研究

岳林海^{*} 谢伟宏 水 淼 徐铸德
(浙江大学化学系 杭州 310027)

摘要 以丙烯酸单体、低分子量、高分子量聚丙烯酸为表面处理剂对超细碳酸钙进行表面处理,探讨了样品的包覆效率与处理剂的化学性质、处理的方法、条件及用量的关系. 样品溶解曲线的差异表明处理剂的分子结构及性质可能导致其在碳酸钙表面的取向和排列方式的不同. 这在 XPS 和 IGC 的分析中也得到了体现和佐证. 从样品溶解曲线, O/Ca 和 C^{290}/Ca 摩尔比和估算得到的单分子层包覆量都较为一致, 约为 0.6 % 左右. 并初步解释了聚丙烯酸与碳酸钙表面相互作用的机理.

关键词 碳酸钙, 聚丙烯酸, 表面处理, IGC, XPS

Mechanism and Surface Characteristics of Polyacrylic Acid-Coated Ultra-fine $CaCO_3$

YUE, Lin-Hai^{*} XIE, Wei-Hong SHUI, Miao XU, Zhu-De
(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The ultra-fine $CaCO_3$ coated with acrylic acid monomer and the polyacrylic acid with varied molecular weight was prepared. The influences of the chemical properties of the treating agent, the treatment method and conditions on the coating efficiency were investigated. The tropism and arrangement of the treating molecules on the surface greatly affected the dissolving curves observed, which was proved by IGC and XPS analysis. Maximum efficacy was expected at the monolayer coverage and its coating amount was about 0.6 wt % according to the calculations based on the alignment mode which was in agreement with the results deduced from the molar ratio of O/Ca and C^{290}/Ca and inferred from the dissolving curves. The interaction mechanism between carboxyl group and calcite surface was also preliminary elucidated from the point of view of O/Ca and C^{290}/Ca molar ratio.

Key words calcium carbonate, polyacrylic acid, surface treatment, IGC, XPS

将矿物质填料粒子填充到聚合物中的最初目的只是为了降低成本,然而,近年来填料的作用却越来越重要^[1],通过添加无机填料,可以使聚合物的刚性、尺寸稳定性、坚硬度、韧性、透明度、力学性能和表面加工性能等得到改善. 从单纯注重力学性能的提高,上升到开发功能性复合材料^[2].

碳酸钙表面有许多羟基,表面是亲水疏油性的,与有机、高分子材料不能很好地相容. 且自身易形成

聚集体,分散性能差,直接应用效果不理想^[3]. 通常对碳酸钙进行表面改性,使其与高分子更有效地结合在一起. 这样,包覆碳酸钙的表面物理化学性质就对材料的性能有着异常重要的影响. 而目前较为全面地对高分子聚合物包覆超细碳酸钙的表面性质的研究报导还较少见到.

本文采用丙烯酸单体和不同分子量的聚丙烯酸表面处理超细碳酸钙,并对三个系列样品进行了较

^{*} E-mail: ylh@mail.hz.zj.cn

Received September 29, 2001; revised February 5, 2002; accepted April 9, 2002.

详细的研究. 讨论了处理剂的化学性质、处理的方法、条件及用量对样品的包覆效率, 包覆分子在碳酸钙粒子周围的空间取向、分布和表面性质的影响. 并用 IGC 和 XPS 的结果对此提出了相应的解释和佐证.

1 实验部分

1.1 表面处理剂的制备

本实验中采用了三种不同的表面处理剂, 以考察处理剂与碳酸钙界面的物理化学作用. 这三种处理剂分别为丙烯酸钠 (NA)、低分子量聚丙烯酸钠 (简称为 LNPA, 用粘度法^[4]测其粘均分子量为 $5.2 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和高分子量聚丙烯酸 (简称为 HPA, 用粘度法^[4]测其粘均分子量为 $7.52 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). 按照参考文献[4]中所述方法合成.

1.2 表面包覆碳酸钙的制备

用 20 % ~ 40 % 净化过的 CO_2 气体鼓泡碳化 5 % ~ 10 % 氢氧化钙悬浮液至 pH 值为 7 ~ 8, 通过控制反应条件, 得到超细碳酸钙浆液^[5]. 加热制得的碳酸钙浆液到 75 ~ 80 ℃ 时, 将预先制备好的三种表面处理剂按照不同的质量比分别加入到悬浮液中. 在强烈搅拌下, 恒温 90 ℃ 反应 1 h. 过滤, 用去离子水将未反应的原料洗净以后, 在 110 ℃ 烘干至恒重, 过筛 120 目即得试样 (平均粒径约在 80 nm^[5]). 加入的三种表面处理剂与相对理论计算的碳酸钙的质量比如表 1 所示.

表 1 三种表面处理剂及与理论计算的碳酸钙的质量比
Table 1 The weight ratio of the surface agents to the calcite calculated from theoretical weight

| 表面处理剂 | 相对理论计算的碳酸钙的质量比 (C_f , wt %) |
|---|--------------------------------|
| 丙烯酸钠 (NA) | 1, 2, 2.5, 5, 10 |
| 低分子量聚丙烯酸钠 (LNPA) $M = 5.2 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1, 2.5, 4, 5, 7 |
| 高分子量聚丙烯酸 (HPA) $M = 7.52 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 1, 1.5, 2, 3, 3.5, 4, 5, 10 |

1.3 实际包覆量 (C_b , wt %) 的测定

称取一定量的按不同质量比处理的碳酸钙, 放入锥形瓶中. 加入去离子水, 煮沸 10 min, 中和游离碱. 然后加入一定浓度的过量 HCl, 使其碳酸钙全部溶解. 再用一定浓度的 NaOH 进行反滴定. 计算实际包覆率.

1.4 反气相色谱^[6~8]

1102 型气相色谱仪由上海分析仪器厂生产, 是由微处理机控制的多用途、高性能、双检测器系列的气相色谱仪. 将过筛 120 目的包覆碳酸钙装入长 250 mm, 直径 6 mm 的不锈钢柱. 然后放入装有高灵敏度的火焰离子检测仪的气相色谱仪内. 最佳载气流量 (N_2) 为 $27 \text{ cm}^3/\text{min}$. 注射温度为 120 ℃, 检测温度为 200 ℃, 在 50 ℃ 到 140 ℃ 之间进行测量. 包括正己烷、庚烷、辛烷、壬烷在内的链烷烃被用来测定待测样品表面能的伦敦组分. 甲苯、苯作为极性探测剂来测定样品的表面自由能的特殊组分.

1.5 XPS 分析

XPS 实验是 VG 公司的 ESCALABMK 多功能电子能谱仪. 实验采用固定分析器通过能方式. X 射线为 Al K 射线 (能量为 1486.3 eV). 在 XPS 实验过程中, 样品表面因失去电子 (光电子) 而带正电荷, 为纠正静电荷对电子结合能测量带来的偏差, 我们用污染碳电子结合能 (284.8 eV) 来定标^[9].

如参考文献[10]从各元素的峰面积计算表面层的相应元素的相对含量 (摩尔比).

2 实验结果与讨论

2.1 不同处理剂对包覆效率的影响

图 1 为高分子量聚丙烯酸的溶解曲线. 从图中可以看出, 溶解曲线以 3 % 为转折点分成两段. 当 C_f 低于 3 % 时, 碳酸钙表面处理剂量随 C_f 值的增加基本上呈线性地增长, HPA 在溶液中和在碳酸钙表面能较快地达到动态平衡. 我们把 3 % 这一点称之为 C_m , 这时的表面 HPA 含量约为 0.6 %. 当加入的 HPA 量 (C_f 值) 高于 C_m 时, 表面的 HPA 含量 (C_b

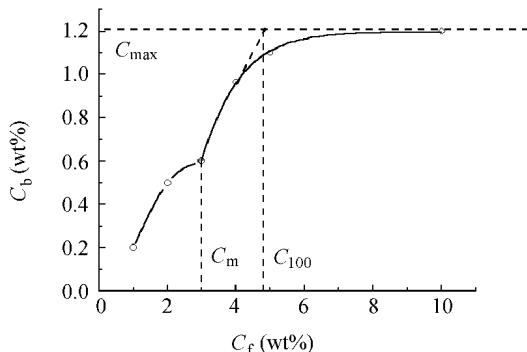


图 1 HPA 表面处理的效率 (溶解) 曲线 (表面实际包覆百分量 C_b 与加入溶液中的聚丙烯酸含量 C_f 的关系)

Figure 1 Dissolving curve for HPA treated surface (the real coated C_b vs. the added polyacrylic acid C_f)

值)将逐渐偏离原来的线性关系.当加入溶液中的 HPA 含量继续增长超过 4.8 % 时,在这里该点被称为 C_{100} , HPA 的表面吸附逐渐地趋向于饱和,这个最大吸附量被称为 C_{\max} ,可以从该曲线的平缓部分得到,在这里为 1.2 %. C_{100} 这个参数很重要,因为当加入溶液中的 HPA 的含量超过这个值时,可能会有一部分的 HPA 在混炼过程中溶解到被填充的高分子聚合物中,从而可能导致复合材料性能的下降.从溶解曲线中得到的 C_m , C_{100} 和 C_{\max} 等参数使得深入研究影响包覆效率的因素成为可能.

图 2 所示为丙烯酸钠系列样品的溶解曲线,从图中可以看出,当加入的 NA 的含量 (C_f 值) 低于 2.5 % 时,加入的 NA 与键合到碳酸钙表面的 NA 能很快地达到平衡.随着加入到溶液中的 NA 含量的增长,碳酸钙表面的 NA 基本上呈现线性的升高.当加入到溶液中的 NA 含量大于 2.5 % 时,NA 在碳酸钙表面的吸附开始出现饱和,也就是这里的 C_{\max} 为 1.79 %,而 C_{100} 约为 2.5 %.

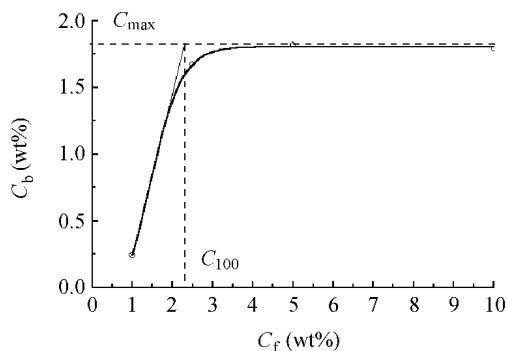


图 2 NA 系列样品的溶解曲线(表面实际包覆百分量 C_b 与加入溶液中的丙烯酸钠盐含量 C_f 的关系)

Figure 2 Dissolving curve for NA treated samples

图 3 所示为低分子量聚丙烯酸钠包覆的系列样品的溶解曲线.从曲线的形状看,与前面所讨论的高分子量聚丙烯酸钠包覆和丙烯酸钠单体包覆的溶解曲线的形状都有所不同.同样在图中也出现了 C_{\max} 和 C_{100} ,在这里分别为 4.1 % 和 5.1 %,相比高分子量聚丙烯酸钠和丙烯酸钠包覆的 C_{\max} 和 C_{100} 的值要高许多.也就是说在 LNPA 包覆系列的样品中,当加入到溶液中的 LNPA 的含量 (C_f 值) 达到 5.1 % 以上的时候,表面吸附才逐渐地达到了饱和.在此之前,随着 C_f 的增加, C_b 也呈现线性增加的状态.

我们认为溶解曲线上出现的 C_m 以及三种处理剂溶解曲线的形状不同很可能反映了处理剂分子在碳酸钙表面的吸附状态发生了改变.从 HPA 的溶解

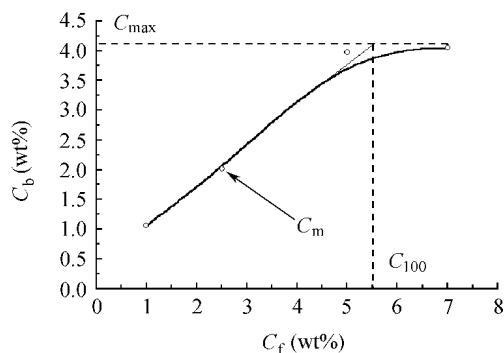


图 3 LNPA 系列样品的溶解曲线(表面实际包覆百分量 C_b 与加入溶液中的低分子量的聚丙烯酸钠盐含量 C_f 的关系)

Figure 3 Dissolving curve for LNPA treated samples

曲线上看,第一段线性关系可能对应的是 HPA 在碳酸钙表面的单分子层吸附过程,至 HPA 表面含量约为 0.6 % 时达到饱和单分子层吸附.而当 C_f 大于 3 % 时,继续增加的 HPA 分子可能垂直地吸附在碳酸钙-HPA 单分子层上,HPA 分子链上的羧基几乎都处于悬挂的状态.碳酸钙的表面为一种多分子层吸附的状态.而当 C_f 继续增长的时候,表面吸附的 HPA 已基本达到饱和而不再增长.当达到单分子层包覆时,NA 溶解曲线并没有出现如同高分子量聚丙烯酸钠那样的 C_m ,这可能是因为丙烯酸钠分子不会表现出不同的两种状态的分子取向,基本上都是与碳酸钙表层接近垂直地进行单分子和多分子层的吸附. LNPA 溶解曲线上较大的 C_{\max} 和 C_{100} 的出现可能与分子的聚合度有关系,因为 LNPA 的聚合度比较低,分子的链长较短,在与碳酸钙表面键合的时候,同时存在着两种有竞争的趋势,一种是长链的聚丙烯酸钠分子以包裹的形式覆盖在碳酸钙颗粒的表面使得其链上的几乎所有的羧基与碳酸钙表面键合,而另一种则是较短的聚丙烯酸钠分子以其中的一个或几个羧基与碳酸钙表面键合而其他羧基处于悬空的状态(如图 4 所示).后者在聚合度较低的 LNPA 中可能占了优势,所以在同样的表面积上,所能够饱和吸附的聚合物所占的质量比就比前一种方式要大很多.我们在图中所观察到的不是非常明显的 C_m (如图中箭头所示)可能就是这两种方式竞争下的表现结果.从处理剂分子在碳酸钙周围空间中排列取向的角度上来说, LNPA 可以被认为是介于 HPA 的主要以包裹形式单分子层覆盖和 NA 的主要以覆盖形式垂直排列之间的一种中间状态.图 4 为三种处理剂分子在超细碳酸钙表面吸附状态示意图.

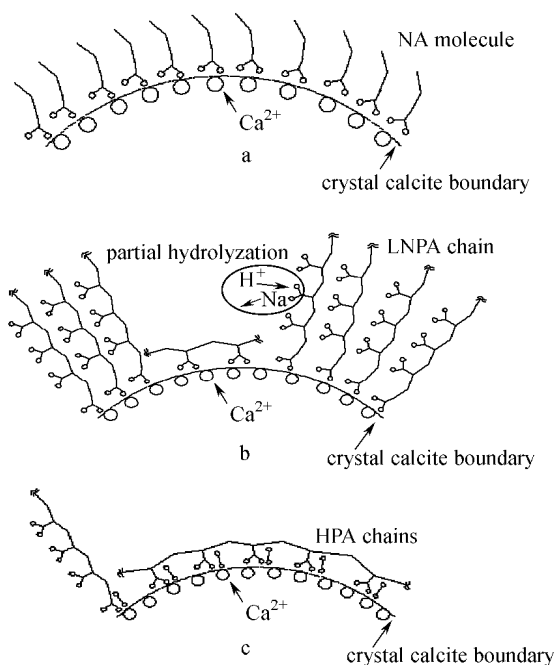


图4 NA (a), LNPA (b)和 HPA (c)在超细碳酸钙表面吸附状态示意图

Figure 4 Schematic representation of the alignment of NA (a), LNPA (b) and HPA (c) on the surface of calcite

2.2 HPA 表面处理碳酸钙的表面能

图5为经HPA (C_f 分别为0%, 1%, 2%, 3%, 4%)处理的碳酸钙表面能与柱温的关系。图中的变化关系较为复杂,可能当柱温变化时,在碳酸钙粒子表面的基团发生了复杂的物理化学变化。对于纯的碳酸钙,伦敦组分($\frac{D}{S}$)的表面自由能随着柱温的增加而逐渐单调地下降,柱温较高的区域比较低温度区域下降得更为缓慢。对于加入处理剂 C_f 为1%, 2%, 3%的碳酸钙样品,粒子表面的伦敦组分随着柱温的不断升高而慢慢地下降。随着 HPA 含量的增加而逐渐变得更低。这表明粒子表面的位置逐渐被吸附的聚丙烯酸分子所占据。但相反的,经过 C_f 为4%处理的碳酸钙的表面能伦敦组分($\frac{D}{S}$)却与前面的趋势相反,随着柱温的不断升高,表面自由能的伦敦组分却增加了。而且明显的高于其他的 HPA 表面含量的碳酸钙。这可能是因为聚丙烯酸在碳酸钙表层的取向排列方式的差异而引起的。当聚丙烯酸的量低于单分子层包覆的时候,HPA 分子主要环绕在碳酸钙粒子的表面,以分子链上的羧基与碳酸钙的表面羟基结合。只有亲油性的链烃基团暴露在碳酸钙表面,因此 HPA 处理的碳酸钙的 $\frac{D}{S}$ 比参比碳酸钙的 $\frac{D}{S}$ 低。而当 HPA 在碳酸钙表面达到单分子层包覆时,继续吸附的 HPA 分子很可能以与碳酸钙表

面垂直的方式排列,而分子链上的羧基大部分处于悬空的状态,这些未与链烷烃相互作用的羧基引起了表面自由能伦敦组分的提高。这与图1中的数据比较吻合,说明 $C_f = 3\%$ 左右时,HPA 在碳酸钙表面形成单分子层包覆。

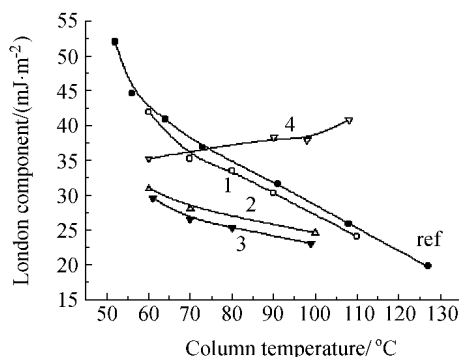


图5 经过 $C_f = 0\%$, 1%, 2%, 3%, 4%处理的 HPA 包覆碳酸钙的表面能与柱温的关系

Figure 5 Surface energy of HPA treated samples with $C_f = 0\%$, 1%, 2%, 3%, 4% vs. column temperature

2.3 HPA 表面处理碳酸钙的 XPS 分析

HPA 表面处理碳酸钙样品的 XPS 谱图中,大约 283 eV 的峰位,记为 C^{283} ,可以看做是 C 污染峰,主要来源可能是在样品的制样过程中产生的。在这里我们把它定为内标。大约 285 eV 处的结合能是碳氢化合物的 C_{1s} 峰,这个峰在参比碳酸钙中是没有的,下面简称为 C^{285} 。大约 290 eV 处峰位可能是碳酸根 + 羧酸根中的 C_{1s} 峰,下简称为 C^{290} 。347 和 350 eV 处的结合能为 $Ca_{2p_{3/2}}$ 和 $Ca_{2p_{1/2}}$ 的峰。HPA 表面包覆碳酸钙在 531 eV 处有峰,而在参比碳酸钙中却没有这个峰,我们将此峰归属为碳氢化合物中的 O_{1s} 。533 eV 处的峰是表面 CO_3^{2-} 的 O_{1s} 。

在图6中,以碳氢化合物中的 C_{1s} 峰面积与碳酸根 + 羧酸根中的 C_{1s} 峰面积计算得到的摩尔比为纵坐标,以表面聚丙烯酸的 actual 吸附量 (C_b) 为横坐标来作图。随着 HPA 的 C_b 不断增加, $CH/(CO_3^{2-} + RCOO^-)$ 摩尔比也不断增加,反映出结合在碳酸钙表面的 HPA 量的逐渐增加。从图中可以看出, C_b 的不断增大, $CH/(CO_3^{2-} + RCOO^-)$ 摩尔比增加的趋势变得越来越缓慢。这说明当表面吸附的 HPA 增加到一定量后,如果再继续增加 HPA 的量,这些分子将可能以不同的方式结合在碳酸钙的 HPA 单分子层表面。图7为 HPA 包覆碳酸钙中的 O/Ca 和 C^{290}/Ca 摩尔比与表面聚丙烯酸的 actual 吸附量 (C_b) 的关系。图中 O/Ca 和 C^{290}/Ca 变化趋势可能从一定程度上

间接反映了 HPA 分子与碳酸钙表面基团作用的机理. 显然我们不能通过简单吸附或者酸盐反应生成 $\text{Ca}[\text{OO}-\text{C}-\text{C}-]$ 为最终产物的机理来解释. 因为如果按照简单吸附或是酸盐反应的机理来解释, 那么随着表面 HPA 含量的升高, O/Ca 和 C^{290}/Ca 摩尔比应该上升. 然而实验得到的曲线却是下降的, 这似乎可以用如下的机理来解释:

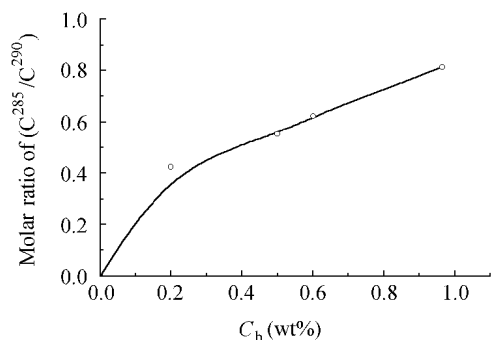
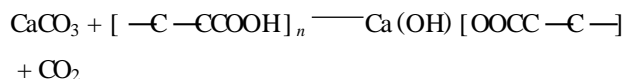


图 6 从参比样品和 HPA 表面吸附样品的 XPS 图谱中计算得到的 $\text{CH}/(\text{CO}_3^{2-} + \text{RCOO}^-)$ 摩尔比与表面吸附 HPA 量的关系

Figure 6 $\text{CH}/(\text{CO}_3^{2-} + \text{RCOO}^-)$ molar ratio calculated from the XPS spectra of HPA treated samples vs. the amount of surface absorbed HPA

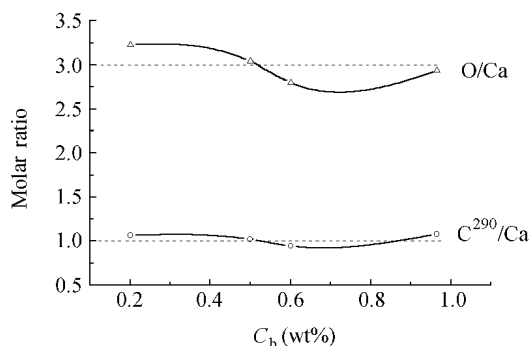


图 7 从 HPA 表面吸附样品的 XPS 图谱中计算得到的 O/Ca 和 C^{290}/Ca 摩尔比与表面吸附 HPA 量的关系

Figure 7 Molar ratio of O/Ca and C^{290}/Ca calculated from the XPS spectra of HPA treated samples vs. the amount of surface absorbed HPA

曲线中 O/Ca 和 C^{290}/Ca 摩尔比最低时所对应的表面 HPA 含量意味着这个时候碳酸钙的表面达到了单分子层覆盖. 当聚丙烯酸的量再继续增加时, 吸附的聚丙烯酸链可能只有一或二个羧基与碳酸钙表面相连, 其它部分垂直地指向外部空间或者包裹

积累在单分子吸附层上. 这时, O/Ca 和 C^{290}/Ca 的摩尔比随着表面结合聚丙烯酸的量的增加而增加, 最终达到一个稳定的值.

假设碳酸钙的实际表面是由方解石的 (1011) 面组成的, Ca^{2+} 离子与 CO_3^{2-} 离子的表面密度能从晶格数据中计算得到为 4.97 个离子/ nm^2 ^[10]. 另一方面, 从在水面上紧密垂直排列的单分子层硬脂酸计算得到的链烃分子链截面积为 4.9 个分子/ nm^2 ^[11]. 根据这些数据, 如果聚丙烯酸分子包裹在碳酸钙表面的周围, 其大部分的羧基与碳酸钙表面键合, 一个羧基应该占据两个表面 Ca^{2+} 离子的位置. 根据这一最基本的结论, 形成单分子层覆盖所需的聚丙烯酸的最小量可以从 Ca^{2+} 离子的表面密度和碳酸钙粒子的大小来计算得到. 碳酸钙粒径约为 80 nm, 经计算碳酸钙表面形成单分子层覆盖所需的聚丙烯酸最小量约为 0.6 wt %, 这一数据与从溶解曲线中得到的 C_m 基本上是符合的.

3 实验结论

对三个系列样品进行分析, 得出以下结论:

(1) 碳酸钙表面吸附 NA, HPA, LNPA 的方式有较大的差别, 在形成单分子层吸附之前, HPA 基本上环绕在碳酸钙的表面上, 以其分子链上的绝大部分的羧基与碳酸钙表面的基团作用. 而 NA 由于分子链很短, 绝大部分的分子都以垂直于碳酸钙表面的方式排列. 而 LNPA 分子链的排列方式则介于两者之间, 一部分以环绕的方式, 另一部分一端与碳酸钙表面键合而竖直地排列, 因而大部分的羧基处于悬空的状态. 在形成单分子层吸附之后, 大部分的 HPA 也以竖直的方式排列在碳酸钙表面的外部空间. 这种分子链空间取向分布的状况表现在样品的溶解曲线上有很大程度的不同, 同时在样品的 XPS 与表面能的测试中也有体现.

(2) HPA 包覆碳酸钙表面的伦敦组分随着柱温的不断升高而慢慢地下降. 随着 HPA 含量的增加而逐渐变得更低. 但相反, 经 C_f 为 4 % HPA 处理的碳酸钙的表面能伦敦组分 ($\frac{D}{S}$) 却与前面的趋势相反, 随着柱温的不断升高, 表面自由能的伦敦组分却增加了. 而且明显的高于其他 HPA 表面含量的碳酸钙. 这可能是由于当超过单分子层覆盖时, 聚丙烯酸在碳酸钙表层的取向排列方式的差异而引起的.

(3) 按照溶解曲线, O/Ca 和 C^{290}/Ca 摩尔比和估算得到的单分子层包覆量都比较接近, 按照 O/Ca

和 C^{290}/Ca 摩尔比最低点得到的数据比其他两种方法得到的稍大,这可能是由于碳酸钙表面在制样测试的过程中有污染碳存在的缘故. 根据这些方法得到的单分子包覆量约为 0.6 % 左右.

(4) 形成单分子层包覆时候的包覆量是一个很重要的参数,当超过这个包覆量形成多分子层吸附时,外层的吸附层由于与碳酸钙表面基团的作用力不强,有可能导致在与高分子聚合物混炼的过程中溶解,从而影响复合材料的性能. 若是表面包覆量没有到形成单分子层所需要的量,这样会导致部分的碳酸钙表面没有包覆,可能导致碳酸钙与高分子材料之间作用力的减弱,同样不利于复合材料的各方面性能指标的改进. 从 HPA 的溶解度曲线看,单分子层包覆量约为 0.6 %.

致谢 研究工作得到了浙江大学富士特新材料有限公司资助.

References

- 1 McGinity, R. M. ; Hooper, J. J. ; Paynter, C. D. *Polymer* **1992**, 33(24), 5215.
- 2 Luo, Z. F. ; Huang, R. J. *Funct. Polym.* **1998**, 11(4), 555 (in Chinese).
- 3 Pan, H. L. *Adv. Chem. Eng.* **1996**, 2, 40 (in Chinese). (潘鹤林, 化工进展, **1996**, 2, 40.)
- 4 *High Polymer Experimental Technology*, Ed. : High Polymer Research Group of Department of Chemistry, Fudan University, Publishing House of Fudan University, Shanghai, **1985**, p. 34 (in Chinese). (高分子实验技术, 复旦大学化学系高分子教研组, 复旦大学出版社, 上海, **1985**, p. 34.)
- 5 Shui, M. ; Yue, L. H. ; Liu, Q. ; Xu, Z. D. ; Zheng, Y. F. ; Ding, C. H. *Chin. J. Inorg. Chem.* **1999**, 15(6), 715 (in Chinese). (水淼, 岳林海, 刘清, 徐铸德, 郑遗凡, 丁成豪, 无机化学, **1999**, 15(6), 715.)
- 6 Papirer, E. ; Roland, P. ; Nardin, M. ; Balard, H. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, 113(1), 62.
- 7 Ligner, G. ; Vidal, A. ; Balard, H. ; Papirer, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 133(1), 200.
- 8 Papirer, E. ; Balard, H. ; Vidal, A. *Eur. Polym. J.* **1988**, 24(8), 783.
- 9 Puk ánszky, B. ; Tölös, F. ; Jancár, J. ; Kolarík, J. *J. Mater. Sci. Lett.* **1989**, 8, 1040.
- 10 Morimoto, T. ; Kishi, J. ; Okada, O. ; Kadota, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 1918.
- 11 Gregg, S. J. ; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, **1967**, p. 287.

(A0109298 PAN, B. F. ; HUANG, W. Q.)