

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544.08

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА ВЫСОКОФТОРИРОВАННОГО
ПОЛИИМИДА НА СВОЙСТВА АДсорбЕНТА, ПРИГОТОВЛЕННОГО
НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2020 г. Е. Ю. Яковлева^{а,*}, Е. Е. Барановская^а, И. К. Шундрин^б, Е. Ю. Герасимов^а

^аРоссийская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова,
630090, Новосибирск, Россия

^бРоссийская академия наук, Сибирское отделение, Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова, 630090, Новосибирск, Россия

*e-mail: yakovl@catalysis.ru

Поступила в редакцию 08.07.2019 г.

После доработки 22.11.2019 г.

Принята к публикации 10.12.2019 г.

Исследовано влияние способа получения селективных разделительных слоев на основе фторированного полиимида, используемого в качестве неподвижной фазы для модифицирования Хромсорба Р NAW. Проведена сравнительная оценка свойств адсорбентов, модифицированных полиимидом или полиамидокислотой с последующей имидизацией. Методами низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии высокого разрешения и газовой хроматографии измерены текстурные, хроматографические характеристики полученных материалов. Установлено, что в процессе термообработки от 250 до 700°C в токе инертного газа удельная поверхность адсорбента Хромсорба Р NAW, пропитанного 10 мас. % полиимида, увеличивается от 31.2 до 78.0 м²/г при уменьшении размера пор от 32.0 до 24.4 Å. Хроматографические свойства, характерные для неполярных неподвижных фаз, выявлены для адсорбента, термотренированного при 250°C; свойства углеродных молекулярных сит – для носителя, прокаленного при 700°C.

Ключевые слова: газовая хроматографии, высокофторированный полиимид, диатомитовый носитель, постоянные газы, углеводороды

DOI: 10.31857/S0044453720070328

В последние годы в газовой хроматографии появился интерес к материалам, приготовленным на основе полиимидов [1–3]. Полиимиды используются для приготовления мембран и характеризуются высокой термо- и хемостойкостью, отличными механическими свойствами, высокой селективностью разделения и удовлетворительной газопроницаемостью. Регулирование селективности и проницаемости полиимидных мембран можно осуществлять путем введения в структуру цепи разных функциональных групп, например, атомов фтора, хлора, метильных и гидроксильных групп. Известно, что полиимиды с высоким содержанием атомов фтора имеют более низкую упаковку цепей и, как следствие этого, более высокие коэффициенты пропускания увеличивают свободный объем в полимере и позволяют регулировать гидрофильность материала [4, 5]. Сформированы слои на основе полиимидов при определенных температурах их термотренировки с отличными структурными свойствами, в том числе при температуре 700°C

получают мембраны, близкие по структуре к углеродным молекулярным ситам [6–8].

Углеродные молекулярные сита – адсорбенты, которые достаточно давно используются в газовой хроматографии для анализа смесей постоянных газов и легких углеводородов. На сегодняшний день углеродные молекулярные сита являются дорогостоящими хроматографическими материалами. Поэтому возникла необходимость создания материалов с подобными свойствами.

Сформировать полиимидный разделительный слой на поверхности носителей можно различными способами: используя раствор полиимида в подходящем растворителе или раствор его прекурсора – полиамидокислоты с последующей высокотемпературной имидизацией на поверхности носителя. Полиамидокислота имеет более высокую адгезию к полярным поверхностям благодаря наличию кислотных групп. Однако растворы полиамидокислот подвергаются гидролизу при стоянии и при нанесении на поверхность носителей, что приводит к уменьшению молекулярной

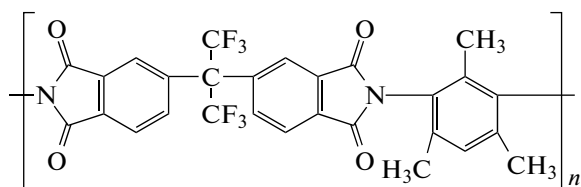


Рис. 1. Структурная формула полиимида, полученного по способам 1 и 2.

массы полимера. В предыдущих работах нами для получения высокоселективных слоев использованы растворы полиамидокислот с последующей имидизацией на поверхности носителей и показано, что при температуре термотренировки 700°C сформирован адсорбент со свойствами углеродных молекулярных сит.

Цель данной работы – сравнение адсорбционных и хроматографических характеристик селективных слоев, полученных на основе высокофторированного полиимида и полиамидокислоты с последующей имидизацией и нанесенных на диатомитовый носитель Хромосорб Р NAW.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. 2,4,6-Триметил-*m*-фенилендиамин (2,4,6-ТМмPDA) (99%, Aldrich-Supelco) использовали без дополнительной очистки, 2,2-бис-(3,4-ангидродикарбокси-фенил) гексафторпропан диангидрид (6FDA) (99%, Aldrich-Supelco) перед использованием сушили в вакууме при 140°C в течение 6 ч. В качестве растворителей применяли диметилацетамид (ДМА), “х.ч.” (99.8%, Экос-1), который предварительно очищали перегонкой над P₂O₅ и хранили над молекулярными ситами 5A, остаточная влага <0.02%.

Синтез полиамидокислоты (ПАК) на основе 2,4,6-триметил-*m*-фенилендиамин (2,4,6-ТМмPDA) и диангирида 2,2-бис(3',4'-дикарбокси-фенил)гексафторпропана (способ 1) описан в работе [8]. Синтез полиимида (ПИ-1Б) (способ 2) описан ниже. Структура полиимида представлена на рис. 1.

Способ синтеза 2. В круглодонную колбу на 50 мл, снабженную магнитной мешалкой, впускной трубкой для газа аргона и обратным холодильником, загружали толуол (5 мл), 2,4,6-ТМмPDA (938.875 г), 6FDA (2.664 г, 6 ммоль) и бензойную кислоту (15 г). Реакционную смесь нагревали до температуры кипения толуола и выдерживали при этой температуре до отгонки толуола (~2 ч). Затем реактор, оборудованный коротким воздушным конденсатором с выпускной трубкой из хлорида кальция, продолжал работать при ступенчатом нагревании в атмосфере аргона. Условия реакции 140°C, 18 ч. По завершении реакции

полимер экстрагировали этиловым спиртом (3 × 20 мл), остаток полимера промывали горячим этиловым спиртом (20 мл). Полимер растворяли в ДМА и полученный раствор (10 мас. %) выливали при перемешивании в этиловый спирт (10-кратный избыток) с образованием осадка. Осадок промывали этиловым спиртом и сушили при пониженном давлении при 150°C в течение 6 часов. Выход полимера 96%.

Адсорбционные исследования носителей проводили по изотермам адсорбции – десорбции N₂ при 77 К, которые измеряли на установке ASAP-2400 фирмы Micromeritics (США) после тренировки образцов в вакууме при 150°C. Эти изотермы использовали для расчета суммарной поверхности методом Брунауэра–Эммета–Теллера (ВЕТ), суммарный объем пор при давлении $p/p_0 \sim 0.982-0.983$; объем микропор рассчитывали по сравнительному *t*-методу по де Буру; средний диаметр пор по формуле $d_{\text{пор}}(\text{БЭТ}) = 4000V_{\text{сумм}}/A_{\text{БЭТ}}$.

Морфологию частиц изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) (прибор JEM2100, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по решетке 1.4 Å). Образцы наносили на нитроцеллюлозную пленку, которую затем фиксировали на медной сетке держателя образцов, после чего помещали в камеру микроскопа и проводили съемку.

В качестве исходного адсорбента использовали диатомитовый носитель Хромосорб Р NAW ($S_{\text{уд}} = 5 \text{ м}^2/\text{г}$, 80/100 меш), Supelco [9].

Модифицирование хромосорба Р NAW. Полиимид ПИ-1Б растворяли в диметилацетамиде в количестве 2.2 (5 и 10% от массы адсорбента). Затем раствор полиимида добавляли к диатомитовому носителю при постоянном перемешивании и оставляли на 8 ч. Далее суспензию переносили в фарфоровую чашку, удаляли растворитель. Модифицированные адсорбенты помещали в кварцевый реактор и в условиях программированного режима со скоростью 5 К/мин нагревали до 250°C и при этой температуре выдерживали 4 ч. Аналогично обрабатывали адсорбенты при температурах 450 и 700°C, каждый индивидуально.

При исследовании текстурных и хроматографических свойств адсорбента, модифицированного 2.2 мас. % ПИ-1Б обнаружено, что такое количество модификатора недостаточно для получения развитой поверхности $A_{\text{ВЕТ}} = 10.17 \text{ м}^2/\text{г}$, и соответственно размер пор 73.95 Å. Поэтому добиться удовлетворительного разделения смеси

Таблица 1. Текстуальные характеристики адсорбентов (Хромосорба Р NAW (I – исходного) и с добавлением 5 мас. % ПИ-1Б (II), 10 мас. % ПИ-1Б (III) и 10 мас. % ПАК (IV))

Параметр	II				III			IV [5]		
	I	250	450	700	250	450	700	250	350	700
$T, ^\circ\text{C}$	250	250	450	700	250	450	700	250	350	700
$A_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	5.0	27.0	33.0	31.0	31.2	48.0	51.0	28.9	78.4	113.4
$A_{\text{Ленгмюр}}, \text{м}^2/\text{г}$	5.0	28.0	34.0	32.0	32.0	49.0	53.0	25.6	53.8	102.0
$V_{\text{СУММ}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.040	0.04	0.035	0.053	0.009	0.023	0.058	0.011	0.026	0.048
$V_{\text{МИКРО}}, \text{см}^3/\text{г}$	0.001	0.005	0.007	0.004	–	0.008	0.016	–	0.009	0.023
$d_{\text{ПОР}}, \text{нм (БЭТ)}$	32.0	5.9	4.1	6.8	1.2	2.0	4.5	1.6	1.3	1.7

постоянных газов и легких углеводородов также не удалось. Дальнейшие исследования проводили с Хромосорбом Р NAW, пропитанным 5 (10) мас. % ПИ-1Б.

Приготовленными носителями, предварительно термотренированными при температурах 250, 450 и 700°C, заполняли колонки размером 3 м × 2 мм (каждым индивидуально) и исследовали их хроматографические свойства:

колонка 1 заполнена Хромосорбом Р NAW + 5 мас. % ПИ-1Б;

колонка 2 заполнена Хромосорбом Р NAW + 10 мас. % ПИ-1Б.

Условия хроматографирования колонок. При $T = 30^\circ\text{C}$ выдерживаем 2 мин, затем нагрев со скоростью 10°C/мин до 230°C и при $T = 230^\circ\text{C}$ выдерживаем 30 мин.

Изучение хроматографических характеристик проводили на хроматографе Кристалл 2000 с детектором по теплопроводности (ДТП). Газ-носитель (гелий) – 30 см³/мин. Температуру термостата колонок поддерживали с точностью ±0.5°C. Для обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение "NetChrom".

Для выполнения эксперимента готовили модельные смеси с определенной концентрацией на основе аргона в металлических баллонах емкостью 10 л объемно-манометрическим методом. В баллоне 1 была приготовлена смесь из углеводородных газов C₁–C₂ и в баллоне 2 – смесь C₃–C₄ (10 об. % каждого). Жидкие предельные и непредельные C₅–C₈ углеводороды смешивали в отдельных пенициллиновых флаконах, не придерживаясь определенной концентрации компонентов.

Модельную смесь – углеводородных газов из газовых баллонов, жидкие предельные и непредельные углеводороды – отбирали из пеницилли-

нового флакона шприцем и вводили в испаритель хроматографа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведено сравнение результатов исследования текстурных, хроматографических характеристик и морфологии поверхности адсорбентов, пропитанных полиаминокислотой (способ 1) и полиимидом (способ 2). Способ модифицирования, условия термотренировки и хроматографирования адсорбентов подобны I, II, III, IV. В табл. 1 представлены текстурные характеристики адсорбентов, полученных на основе Хромосорба Р NAW и полиимидом (и полиаминокислоты). Объем микропор рассчитывали по сравнительному t-методу по де Буру; средний диаметр пор по формуле $d_{\text{ПОР}}(\text{БЭТ}) = 4000V_{\text{СУММ}}/A_{\text{БЭТ}}$.

При сравнении текстурных характеристик наблюдали, что удельная поверхность, диаметр пор образцов (температура термотренировки $T_{\text{ТР}} = 250^\circ\text{C}$) при разной степени пропитки и исходного состояния полиимидом отличаются незначительно, (табл. 1, рис. 2). При анализе микрофотографий, полученных с помощью ПЭМВР, было показано, что морфология и элементный состав исследуемых адсорбентов, термотренированных при 250, 350 и 450°C, также подобны. На рис. 2 приведены микрофотографии образцов, полученные с помощью ПЭМВР. Их элементный состав [3] приведен ниже:

C	1.72	8.10	3.74	3.12	3.11
Al	3.67	2.66	2.70	4.17	5.75
Si	92.77	87.96	93.22	91.73	89.61
K	1.83	1.28	0.34	0.98	1.53

Два типа адсорбентов, модифицированных полиимидом и полиаминокислотой, имеют аморфную поверхность. Их структура состоит из

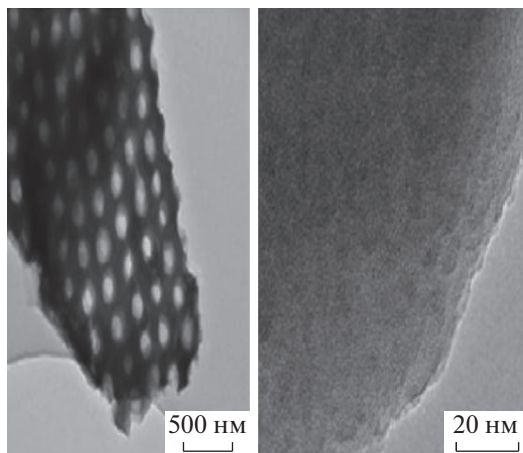


Рис. 2. ПЭМВР микрофотографии Хромосорба Р NAW + 10 мас. % ПИ-1Б ($T_{\text{тр}} = 250^{\circ}\text{C}$).

частиц с размерами от 10 нм до 10 мкм. Основная часть этого материала представляет собой крупные частицы микронного размера, которые состоят из Si—O. Главная особенность этого материала — наличие больших пор от 10 до 500 нм, проходящих через частицу. Поверхность частицы также содержит небольшие поры диаметром от 1 до 20 нм. Несмотря на то, что этот адсорбент является аморфным материалом, состоящим из Si—O, он также включает фазы, содержащие различные элементы (Mg, Al, K, Ca, Fe), которые могут иметь кристаллическую структуру [2, 3].

Однако при анализе хроматографических свойств наблюдали некоторые различия, которые заключаются в том, что адсорбенты, модифицированные 5 и 10 мас. % полиимида, проявляют склонность к разделению воздуха и метана (рис. 3а), что не характерно для адсорбента, пропитанного полиамидокислотой с последующей имидизацией (рис. 3б, табл. 2). Вероятно, это связано с тем, что не удалось сформировать равномерную пленку полиимида на поверхности диатомитового носителя при $250\text{--}350^{\circ}\text{C}$, так как, во-первых: ПАК наносится в виде раствора и при указанной выше температуре представляет собой полимерную пленку, которая в процессе нагрева может деформироваться и разрушаться, и во-вторых: ПАК подвергается гидролизу и, возможно, используемое для модифицирования носителя количество этого соединения не соответствует заявленному 10 мас. %.

Порядок элюирования компонентов с поверхности адсорбентов зависит от их температур кипения, табл. 2 и рис. 3.

После термотренировки адсорбентов при температуре 450°C наблюдали увеличение поверхности, уменьшение диаметра пор и соответственно изменение хроматографических

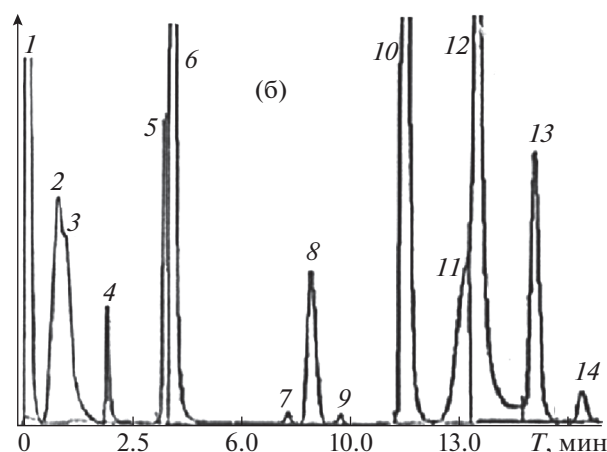
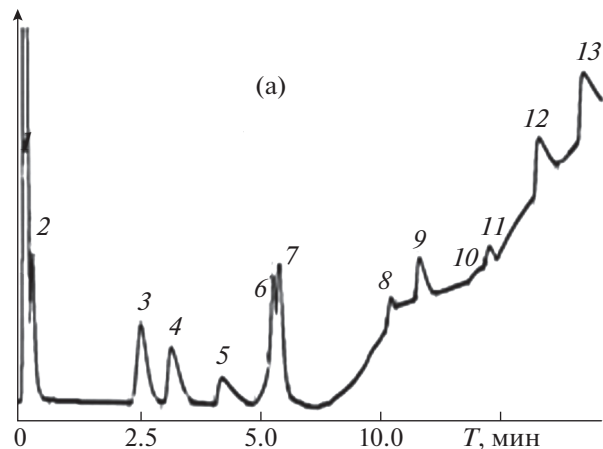


Рис. 3. Хроматограмма разделения постоянных газов, диоксида углерода и углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_8$ на Хромосорбе Р NAW + 10 мас. % полиимида (а) и на Хромосорбе Р NAW + 10 мас. % полиимидокислоты (б), $T_{\text{тр}} = 250^{\circ}\text{C}$. Условия хроматографирования: (а: при $T_{\text{кол}} = 30^{\circ}\text{C}$ выдерживали 2 мин, затем программированный нагрев со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 230°C ; б: при 40°C выдерживали 3 мин, затем программированный нагрев со скоростью $18^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 280°C ; газ-носитель (гелий) — $30\text{ см}^3/\text{мин}$; 1 — водород + воздух + оксид углерода + метан, 2 — этилен + CO_2 , 3 — этан, 4 — ацетилен, 5 — пропилен, 6 — *n*-пропан, 7 — изобутан, 8 — *n*-бутан, 9 — 1,3-бутадиен, 10 — пентан, 11 — циклогексан, 12 — гексан, 13 — гептан, 14 — октан.

свойств (табл. 1, 2 и рис. 4). Порядок элюирования углеводородов с поверхности адсорбентов Хромосорба Р NAW + 10 мас. % ПАК, а также Хромосорба Р NAW + 5 (10) мас. % ПИ-1Б подобен, и выход адсорбатов (этилена, этана, ацетилена) соответствует их хроматографическому поведению на пористых полимерах. Однако Хромосорб Р NAW + 5 мас. % ПИ-1Б в отличие от Хромосорба Р NAW + 10 мас. % полиимида (10 мас. % ПАК) не склонен к разделению пропилена и пропана (табл. 2, рис. 4).

Таблица 2. Физико-химические свойства и времена удерживания компонентов (мин), анализируемых на колонках с Хромосорбом Р NAW + 5 мас. % ПИ-1Б (II), 10 мас. % ПИ-1Б (III) и 10 мас. % ПАК (IV) при различных температурах термотренировки ($T_{тр}$)

Компоненты	M	$T_{кип}, ^\circ C$	II ^c			III ^c			IV ^{a, b, c}		
			$T_{тр}, ^\circ C$			$T_{тр}, ^\circ C$			$T_{тр}, ^\circ C$		
			250	450	700	250	450	700	250	350	700
H ₂	2	-252.7	0.64	0.67	0.68	0.49	0.66	0.65	0.83	1.01	0.93
O ₂	32	-182.9	0.64	0.74	0.78	0.49	0.76	0.79	0.82	1.01	1.11
N ₂	24	-210	0.64	0.74	0.78	0.49	0.76	0.79	0.83	1.01	1.11
CO	28	-192	0.64	0.77	0.82	0.49	0.83	0.89	0.83	1.01	1.24
CO ₂	44	-78.6 (0.52 МПа)	—	2.20	1.90	1.41	3.39	3.89	1.98	2.27	4.33
CH ₄	16	-161.6	0.69	0.99	1.12	0.56	1.21	1.47	0.83	1.13	2.01
C ₂ H ₂	26	-83.8	1.99	4.74	5.08	2.64	7.78	8.49	1.92	5.23	6.37
C ₂ H ₄	28	-103.7	1.46	3.89	5.59	1.83	6.41	9.10	1.92	2.27	6.55
C ₂ H ₆	30	-88.6	1.33	4.62	6.76	1.41	7.51	10.35	4.1	3.13	7.23
C ₃ H ₆	42	-47.8	5.04	10.40	13.30	5.72	14.04	17.80	—	8.46	12.27
C ₃ H ₈	44	-42.1	4.81	10.40	13.76	5.61	14.16	18.32	—	8.71	12.89
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	58	-0.5	9.23	16.48	26.09	9.82	20.48	—	—	12.11	41.62
C ₅ H ₁₂	72	36.1	11.95	20.63	—	12.82	—	—	—	12.26	—
C ₆ H ₁₄	86	68.7	14.62	25.35	—	15.18	—	—	—	13.87	—
C ₇ H ₁₆	100	98.4	16.8	—	36.69	—	16.16	—	—	—	16.07
C ₈ H ₁₈	114	125.7	21.59	—	—	—	18.90	17.68	—	—	17.76

Примечание. Условия хроматографирования: ^a — при $T_{кол} = 32^\circ C$ выдерживали 1 мин, затем программированный нагрев со скоростью $10^\circ C/мин$ до $240^\circ C$ [4]; ^b — при $T_{кол} = 30^\circ C$ выдерживали 4 мин, затем программированный нагрев со скоростью $20^\circ C/мин$ до $180^\circ C$ [5]; ^c — при $T_{кол} = 30^\circ C$ выдерживали 2 мин, затем программированный нагрев со скоростью $10^\circ C/мин$ до $230^\circ C$.

Термотренированные при $700^\circ C$ адсорбенты по морфологии (форме и размерам частиц) существенно не отличаются от предыдущих. Однако

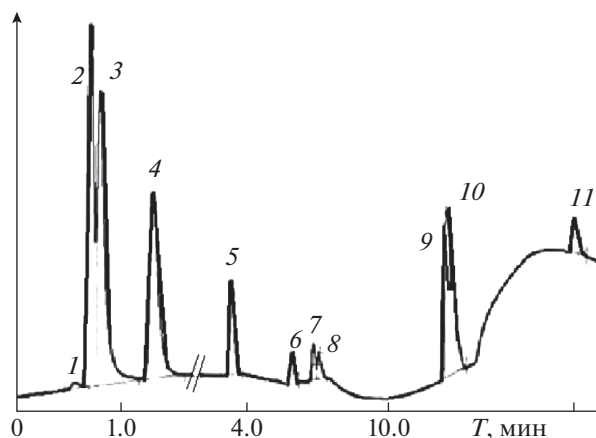


Рис. 4. Хроматограмма разделения постоянных газов, диоксида углерода и легких углеводородов на Хромосорбе Р NAW + 5 мас. % ПИ-1Б ($T_{тр} = 450^\circ C$). Условия хроматографирования: при $T_{кол} = 30^\circ C$ выдерживали 2 мин, затем нагревали со скоростью $10^\circ C/мин$ до $230^\circ C$; газ-носитель (гелий), $30 \text{ см}^3/мин$; 1 — водород, 2 — азот + кислород, 3 — оксид углерода, 4 — метан, 5 — диоксид углерода, 6 — этилен, 7 — этан, 8 — ацетилен, 9 — пропилен, 10 — *n*-пропан, 11 — *n*-бутан ($450^\circ C$).

на микроснимках Хромосорба Р NAW + 10 мас. % ПАК видим деформацию или частичное разрушение его структуры, что, вероятно, связано с воздействием температуры [2, 3, 10].

В основном, структура адсорбентов Хромосорба Р NAW + 5 (10) мас. % ПИ-1Б ($700^\circ C$) содержит микропоры, покрытые более однородным слоем аморфного углерода, (рис. 5а). Однако на отдельных микроснимках наблюдается образование отдельных частиц углеродного покрытия (рис. 5б), представленных в виде уплощенных частиц с размерами $\sim 20\text{--}50 \text{ нм}$.

Увеличение доли нанесенного фторированного полиимида от 5 до 10 мас. %, образование более однородного слоя аморфного углерода и развитой поверхности адсорбента, термотренированного при $700^\circ C$, позволяют селективно разделять водород, оксид углерода от воздуха. Анализируемые компоненты (ацетилен, этилен, этан) элюируют с поверхности носителя согласно их размерам. Соответственно можно сделать вывод, что приготовленный адсорбент проявляет молекулярно-ситовый эффект, характерный для углеродных молекулярных сит (табл. 2 и рис. 6).

Таким образом, модифицирование полиимидом или полиаминокислотой с последующей имидизацией существенно не влияет на текстурные и хроматографические свойства адсорбентов.

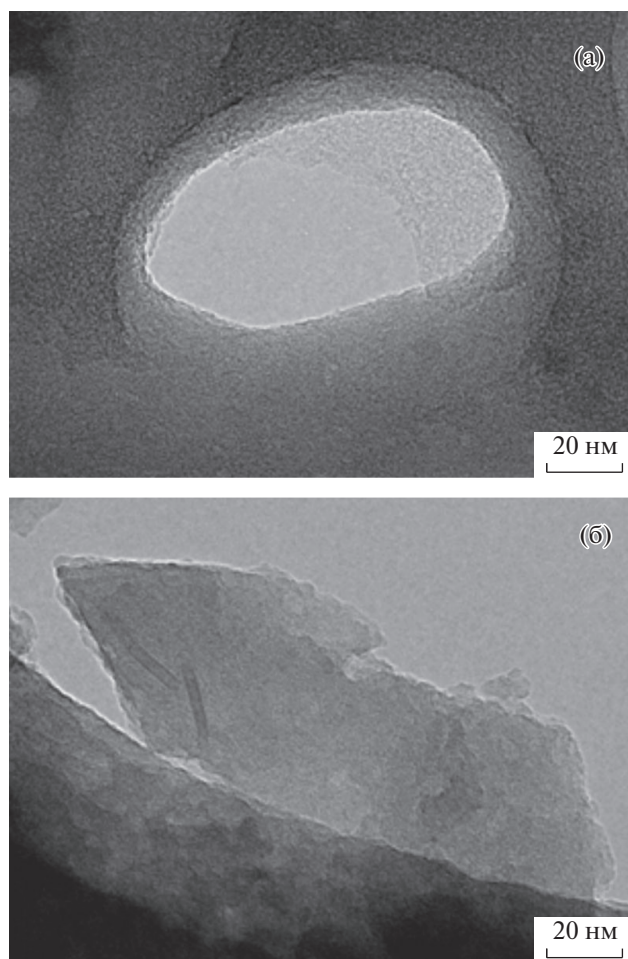


Рис. 5. ПЭМВР микрофотографии ПИ-1Б ($T_{\text{тр}} = 700^\circ\text{C}$), а – слой аморфного углерода на стенках поры; б – образование глобул.

Однако способ пропитки раствором полиимида наиболее удобный, потому что полиимид – устойчивое соединение в отличие от полиамидокислоты, которая подвергается гидролизу. Выбор массовой доли полиимида на поверхности диатомитового носителя Хромосорба Р NAW и условий термотренировки полученного адсорбента позволили сформировать селективные аморфные углеродные слои для разделения постоянных газов и их смесей с углеводородами $\text{C}_1\text{--C}_4$.

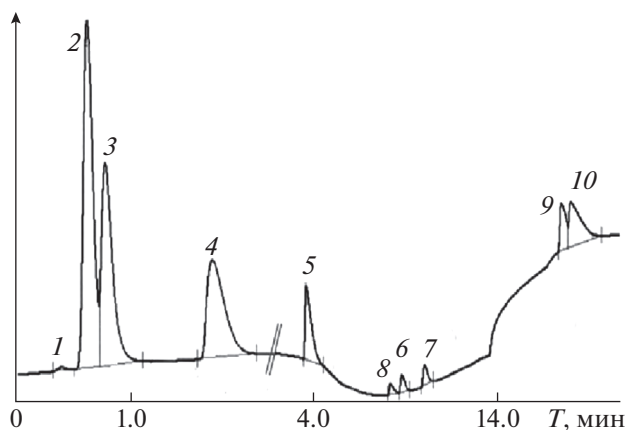


Рис. 6. Хроматограмма разделения постоянных газов, диоксида углерода и легких углеводородов на Хромосорбе Р NAW + 10 мас. % ПИ-1Б ($T_{\text{тр}} = 700^\circ\text{C}$). Условия хроматографирования и 1–11 (700°C) см. рис. 4.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А17-117041710081-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлева Е.Ю., Шундрин И.К., Герасимова Е.Ю., Ваганова Т.А. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 3. С. 508.
2. Yakovleva E.Y., Shundrina I.K. // Advan. Mater. Technol. 2017. № 4. P. 049.
3. Яковлева Е.Ю., Шундрин И.К., Герасимова Е.Ю. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 19. № 9. С. 1579.
4. Tin P.S., Xiao Y.X., Chung T.-Sh. // Separation & Purification Reviews. 2006. V. 35. № 4. P. 285.
5. Малыхин Е.В., Ваганова Т.А., Карпова Е.В. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. С. 661.
6. Грибанов А.В., Сазанов Ю.Н. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. Вып. 6. С. 881.
7. Kim J.-H., Chang B.-J., Lee S.-B. // J. Membr. Sci. 2002. V. 69. № 2. P. 185.
8. Ohta N., Nishi Y., Morishita T. // Carbon 2008. V. 46. P. 1350.
9. Березкин В.Г., Пахомов В.П., Сакодынский К.И. Твердые носители в газовой хроматографии. М.: Химия, 1975. 15 с.
10. Hatori H., Yamada Y., Shiraishi M. // J. Applied Polymer Sci. 1995. V. 57. P. 871.