

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ АДСОРБЕНТОВ «СТИРОСОРБ»

Введение

На данном этапе развития науки при контроле качества сырья, полупродуктов и продуктов и при решении экологических задач необходим фундаментальный подход к выбору и оптимизации адсорбентов, используемых для концентрирования микропримесей органических веществ, их хроматографического анализа и поглощения веществ разной природы, загрязняющих окружающую среду.

Полимерные адсорбенты широко применяются для концентрирования микропримесей органических веществ разной природы. Решение фундаментальных вопросов, связанных с выявлением процессов, происходящих на поверхности и в матрице этих адсорбентов, установление природы взаимодействия «адсорбат-адсорбент», выявление зависимостей характеристик удерживания органических соединений от параметров пористой структуры полимеров и природы адсорбируемых молекул важно, т.к. позволяет целенаправленно проводить синтез адсорбентов с учетом их оптимальной пористой структуры и химии поверхности. Среди полимерных адсорбентов такие исследования проводятся в основном для пористых полимеров, полученных на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, глицидилметакрилата и этилендиметакрилата [1-3]. В данной работе исследованы адсорбционные и газохроматографические свойства нового класса полимерных сорбентов – сверхсшитых полистиролов типа «Стиросорб», созданных М.П.Цюрупой и В.А.Даванковым, ИНЭОС РАН [4,5]. Эти полимерные адсорбенты, в отличие от применяющихся в твердофазной экстракции, являются микропористыми сорбентами или, наряду с микропорами, содержат транспортные поры, что крайне важно при их использовании для концентрирования микропримесей.

Сверхсшитые полимеры на основе полистирола (ПС) в сухом состоянии обладают пористостью и развитой внутренней поверхностью лишь при больших количествах сшивающего агента (>30%). «Стиросорбы» получают сшиванием растворенных в органическом растворителе (дихлорэтане – ДХЭ или циклогексане – ЦГ) цепей линейного полистирола бифункциональными

* © Белякова Л.Д., 1999

соединениями (п-ксилилендихлоридом, монохлордиметиловым эфиром (МХДМЭ) и т.п.) в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса. Исследование структуры «Стиросорбов», полученных в среде ДХЭ методами электронной микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и методом гельпроникающей хроматографии, показало, что они являются в основном микропористыми сорбентами [4,5]. «Стиросорбы», полученные в среде ЦГ, содержат микро- и мезопоры. Их структура зависит от молекулярной массы исходного ПС [6].

Характеристики исследованных образцов и методы исследования

Исследованы 5 образцов серии «Стиросорб». Расчет параметров пористой структуры «Стиросорбов» проводили из изотерм адсорбции N_2 при 77 К с применением теории объемного заполнения микропор (уравнения Дубинина-Радушкевича) и метода БЭТ [7,8], из изотерм адсорбции перфтор-Н-октана и Н-пентана при 25°C, методом тепловой десорбции аргона или азота, а также методом ртутной порометрии [9]. Характеристики исследованных образцов приведены в табл.1: удельная поверхность S , измеренная по Ag или N_2 , объем сорбционного пространства W_s , определенный по N_2 , $n-C_8F_{18}$, $n-C_5H_{12}$, при $p/p_0=0.9-1.0$, E_0 – характеристическая энергия адсорбции, а также x_0 – полуширина щелей (для щелевидной модели микропор), определяемая по эмпирическому соотношению [8] и r – эффективный радиус мезопор, определенный по десорбционной ветви изотерм $n-C_8F_{18}$ (образцы № 1,2) или методом ртутной порометрии (образцы MN).

Образец СТ-100-ЦГ-1 (N1) [10] получен сшиванием ПС с молекулярной массой $3 \cdot 10^5$ Дальтон монохлордиметиловым эфиром (0.5 моля на основомоль полистирола) в среде ЦГ в присутствии 1 моля $SnCl_4$ на моль сшивателя. Номинальная степень сшивания продукта составляла 100 %. Образец СТ-100-ЦГ-2 (N2) получен так же, как образец N1, но в присутствии 2 молей $SnCl_4$. Как видно из табл. 1, это бипористые адсорбенты: они содержат микропоры размером ~1.5 нм и мезопоры размером 2 и 4 нм, которые доступны для довольно крупных молекул фторированного углеводорода. Образец СТ-100-ДХЭ-1 (N3) [10] получен сшиванием предельно набухшего в среде дихлорэтана сополимера стирола с 0,7-процентной ДВБ монохлордиметиловым эфиром до 100-процентной степени сшивки. Как видно из таблицы 1, этот образец содержит в основном микропоры размером 1.2 нм. Образцы MN-100 (N4) и MN-200 (N5) [11] – промышленные образцы, выпускаемые фирмой Purolite (Великобритания) под торговой маркой Makronet Hypersol MN-100 и MN-200. Эти образцы – бипористые, содержат микропоры размером ~1.0 нм и мезопоры около 50 нм. Величина S – очень

большая. Образец MN-100 в отличие от образца MN-200 содержит 0.2-0.4 мг-экв/г аминогрупп.

Таблица 1

Характеристики исследованных «Стиросорбов»

Обозначение	NN образцов	S, м ² /г	W _g , см ³ /г			E ₀ , кДж/моль	x ₀ , нм, микро	г, нм мезо
			Ar, N ₂	N ₂	n-C ₈ F ₁₈			
СТ-100-ЦГ-1	1	330	0.4	0.6	2.7*	13.0	-	4
СТ-100-ЦГ-2	2	480	0.4	0.4	-	15.2	1.4	2
СТ-100-ДХЭ-1	3	910	0.5	0.5	1.2	15.8	1.2	-
MN-100	4	1000	0.5	-	0.5	17.7	0.9	50
MN-200	5	1050	0.5	-	0.5	17.7	0.8	50

Примечание.*Определено по n-C₆H₁₂

Адсорбционные свойства «Стиросорбов» в области малых заполнений поверхности исследовали методом газовой хроматографии с применением пламенно-ионизационного детектора. В качестве тестовых органических молекул использовали вещества разной природы: n-алканы, n-алкены, бензол, спирты, ацетонитрил, нитрометан и галогенуглеводороды. Хроматографические пики для этих веществ в интервале температур 150-200°С довольно симметричны, причем времена удерживания не зависят от величины пробы адсорбата. Это указывает на однородность поверхности данных полимеров при измеряемых температурах. Измеряемый экспериментально удельный удерживаемый объем V_{г,1} является объективной характеристикой адсорбционной активности сорбента [9].

Адсорбционные свойства «Стиросорбов» в области больших заполнений поверхности исследованы вакуумными статическими методами. Измерены изотермы адсорбции паров азота, перфтор-октана, n-пентана, циклогексана, фреона 114В₂, метанола и воды.

Зависимость V_{г,1} тест-веществ от S «Стиросорбов»

В табл. 2 приведены молекулярные массы, температуры кипения, поляризуемости и дипольные моменты молекул, а также удельные удерживаемые объемы V_{г,1} некоторых адсорбатов на «Стиросорбах» № 1, 3, 4. Как видно, удерживание n-алканов растет с ростом температуры кипения этих соединений, молекулярной массы и поляризуемости молекул. Удерживание органических веществ при переходе от образца СТ-100-ЦГ-1 (№ 1) (S=330 м²/г) к СТ-100-ДХЭ -1 (№ 3) (S=910 м²/г) увеличивается ~ в 2-3 раза в соот-

ветствии с таким же увеличением S . При переходе к образцу MN-100 (№ 4) имеет место резкое возрастание $V_{g,1}$ органических молекул ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ в 40 раз). Очевидно, бипористые сорбенты серии MN имеют микропоры меньшего размера, чем сорбенты № 1-3, и вследствие этого характеризуются повышенным адсорбционным потенциалом. Меньший размер микропор «Стиросорбов» серии MN проявляется также в том, что для них удерживание сорбатов определяется не только термодинамическим сродством «сорбент-сорбат», но и ситовым эффектом. В отличие от обычных «Стиросорбов» (№ 1-3), «Стиросорбы» серии MN удерживают n -гексан значительно больше, чем бензол. Малые поры в этих сорбентах оказываются более доступными для гибкой линейной молекулы углеводорода (за счет ее рептации в поры), нежели для недеформируемого ароматического кольца. Меньший размер микропор «Стиросорбов» серии MN обусловлен тем, что степень сшивания сверхсшитой микрофазы этих сорбентов превышает 100 %.

Таблица 2

Удельные удерживаемые объемы $V_{g,1}$ при 150°C некоторых органических соединений на образцах Стиросорба № 1, 3, 4 и вычисленные экстраполяцией $V_{g,1}$ при 20°C

Адсорбат	Молекулярная масса	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	α, A^3	μ, D	$V_{g,1}^{150}, \text{мл/г}$			$V_{g,1}^{20}, \text{л/г}$	
					1	3	4	1	3
C_4H_{10}	58	-0.5	8.1	0	9	20	-	3	18
C_6H_{14}	86	69	11.8	0	50	260	1887	52	340
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	78	5.1	1.7	12	20	-	3	6
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60	98	6.9	1.7	36	70	-	12	70
CH_3CN	41	82	4.2	4.0	21	30	-	7	36
CH_3NO_2	61	101	4.8	3.4	35	60	-	12	34
C_6H_6	78	80	10.6	0	69	260	1450	53	300
CH_2Cl_2	85	40	6.4	1.6	26	50	256	6	21
CHCl_3	119	60	8.2	1.1	54	160	813	13	50
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	99	84	(8.2)	1.5	74	200	1244	53	220
CF_2ClBr	165	-3.8	(7.9)	-	8	10	134	165	5
$\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	260	47	(11.5)	0.6	27	40	774	7	-

Примечание. В скобках приведены рассчитанные значения α .

Важной характеристикой адсорбентов – концентраторов микропримесей органических веществ – является величина удельного удерживаемого объема $V_{g,1}$ при температуре накопления – комнатной температуре [12]. Для образцов СТ-100-ЦГ-1 (N1) и СТ-100-ДХЭ-1 (N3) из зависимостей $\ln V_{g,1}$ от $1/T$ рассчитывали $V_{g,1}^{20}$ (табл. 2). Из таблицы видно, что образец СТ-100-ЭДХ-1 (N3) с большей величиной удельной поверхности S имеет заметно большую

емкость по отношению к органическим соединениям и при 150, и при 20°C, чем образец СТ-100-ЦГ-1 (№ 1). Таким образом, емкость ПА при малых степенях заполнения тем больше, чем больше величина S.

Представляло интерес сравнить $V_{g,1}$ при 20°C на полимерных адсорбентах (ПА) разной природы (табл. 3). Как видно, «Стиросорб» СТ-100-ЦГ-1 (N1) с $S=330 \text{ м}^2/\text{г}$ имеет емкость по приведенным в таблице адсорбатам такого же порядка, как и другие полимеры. Емкость «Стиросорбов» с $S=910 \text{ м}^2/\text{г}$ заметно больше, а «Стиросорбы» MN с $S=1000 \text{ м}^2/\text{г}$ удерживают органические соединения на порядок больше, чем исследованные в настоящее время ПА.

Таблица 3

$V_{g,1}$ при 20°C на полимерных сорбентах разной природы (л/г)

Адсорбенты	Адсорбаты		
	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	C_6H_6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Порapak T [2]	10	27	12
Поролас ГМ-2Т [13]	20	20	3.7
Тенакс GC [14]	28	59	2.6
ХАД-2 [13-15]	31	17	1.7
Поролас В-2Т [15]	47	82	2.9
СТ-100-ЦГ-1 [10]	52	53	3.0
Порapak R [2]	55	47	7.7
Полисорб-1[14]	83	77	4.0
Поролас ГМ-2Б [13]	107	92	12
СТ-100-ДХЭ-1 [10]	340	300	6.0
MN-100 [11]	3072	1495	-

Для объяснения аномально высокой емкости «Стиросорбов» серии MN на рис. 1 приведены изотермы адсорбции n -пентана на образцах СТ-100-ДХЭ-1 (№ 3) [16] и MN-100 (№ 4). Из рисунка видно, что наклон изотермы в начальной области заполнения поверхности для образца MN-100 намного больше, чем для образца СТ-100-ДХЭ-1, т.е. энергия взаимодействия выше. Для MN-100 характеристическая энергия адсорбции E_0 [7,8], определенная по азоту (табл. 1), больше, чем E_0 для образца СТ-100-ДХЭ-1. Таким образом, по-видимому, удерживание органических веществ на полимерных адсорбентах «Стиросорб» во многом определяется величиной характеристической энергии адсорбции. Поскольку E_0 связана с размером пор, удерживание органических соединений «Стиросорбами» зависит от размера пор, так же, как и для углеродных адсорбентов [17]. Возможно, что большую роль при адсорбции на этих полимерах играет энтропийный фактор.

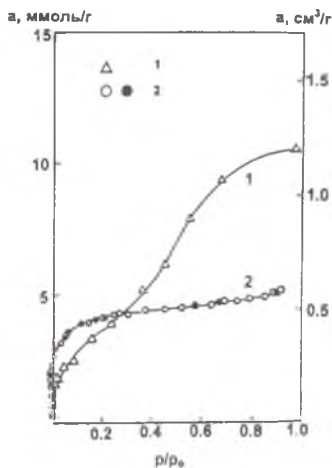


Рис. 1. Изотермы сорбции $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ при 20°C на «Стирсорбах» СТ-100-ДХЭ-1 (1) и MN-100 (2). Черные точки – десорбция

Вклады специфического взаимодействия для ПА разной природы

Для полимеров СТ-100-ЦГ-1 (№ 1) и СТ-100-ДХЭ-1 (№ 3) измерены зависимости $\ln V_{g,1}$ тестовых веществ от $1/T$ и рассчитаны дифференциальные изменения внутренней энергии сорбции $-\Delta U_1 = q_1$ [9,10]. Прямая зависимость $-\Delta U_1$ от полярности α показывает, что основное взаимодействие «адсорбат-Стирсорб» – дисперсионное. Значения $-\Delta U_1$ полярных веществ и бензола немного больше соответствующих по полярности $-\Delta U_1$ углеводородов. Можно предположить, что при адсорбции этих соединений на «Стирсорбах» проявляется вклад специфического взаимодействия в общую энергию адсорбции. Вклад составляет для: $\text{C}_6\text{H}_6=3$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}=4$; $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}=11$; $(\text{CH}_3)_2\text{CO}=11$; CH_3NO_2 и $\text{CH}_3\text{CN} = 13$; $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}=15$ кДж/моль [10].

Представляло интерес сравнить вклады специфического взаимодействия для «Стирсорба» и других ПА, близких и отличающихся по химии поверхности (табл. 4). Как видно, для первых пяти ПА вклады специфического взаимодействия небольшие. Для трех последних имеет место сильное специфическое взаимодействие с эфиром, ацетоном и спиртом (за исключением Тенакса). На основе этой таблицы первую группу ПА, в том числе «Стирсорбы», можно считать слабоспецифическими адсорбентами. Поскольку их матрица содержит фенильные кольца, специфичность обусловлена в основном наличием π -электронов фенильных колец. Поэтому их следует клас-

сифицировать как слабоспецифические адсорбенты III типа по классификации А.В.Киселева [18]. Вторая группа ПА содержит наряду с π -электронами фенильных колец функциональные группы разной природы. Поэтому вклады специфического взаимодействия для них заметно большие, например, для Пороласа СГ-2Т (он содержит добавки метакриловой кислоты) вклад по отношению к спирту достигает 21 кДж/моль.

Таблица 4

Вклады специфического взаимодействия в общую энергию взаимодействия на полимерных сорбентах разной природы
 $\Delta (-\Delta U_{1,сн.})$

Адсорбенты	Адсорбаты			
	C_6H_6	$(C_2H_5)_2O$	$(CH_3)_2CO$	-C-OH
ХАД-2 [13-15]	1.2	2	2	6
Полисорб-1 [14]	-	0.8	10	12
Порапак R [2]	2	5	8	10
Поролас В-2Т [15]	2	0.4	6	13
СТ-100-ДХЭ [10]	3	4	11	11
Тенакс GC [14]	-	13	12	8
Поролас СГ- 2Т [15]	3	10	16	21
Порапак Т [2]	6	8	18	18

Адсорбция галогензамещенных углеводов

В работе проведено исследование адсорбционных свойств «Стиросорбов» по отношению к галогензамещенным углеводородам (ГУ), в частности фреонам, которые опасны для здоровья людей в силу своей токсичности, а также способности разрушать озоновый слой атмосферы. В качестве адсорбатов исследовали галогенуглеводороды разной структуры: CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 , $C_2H_4Cl_2$, C_2HCl_3 , CF_2ClBr (фреон 12В₁), CF_3Br (фреон 13В₁), C_2HF_5 (фреон 125), $C_2H_2F_4$ (фреон 134а), $C_2F_3Cl_3$ (фреон 113), $C_2F_4Br_2$ (фреон 114В₂) (табл. 2). Для Cl-содержащих углеводов удерживание немного больше, чем для тех H-алканов, которые имеют близкие к ним значения α . Поскольку вклад дисперсионного взаимодействия в общую энергию адсорбции для них одинаков, большее удерживание Cl-содержащих углеводов, очевидно, связано с тем, что молекулы этих веществ имеют дипольный момент, и к дисперсионному взаимодействию добавляется слабое специфическое взаимодействие. Из этих соединений особенно сильно удерживается трихлорэтилен, вероятно, за счет дополнительного вклада в общую энергию адсорбции также специфического взаимодействия поверхности

«Стирсорба» с π -электронами двойной связи адсорбируемой молекулы. Фреоны удерживаются «Стирсорбами» заметно меньше, чем Н-алканы, имеющие те же значения α . Удерживание фреонов «Стирсорбами» определяется в основном величиной поляризуемости α и расстоянием адсорбирующейся молекулы от поверхности. Поляризуемость фреонов C_2HF_5 , CF_3Br и $C_2H_2F_4$ близка, и их удерживание отличается мало. При переходе от молекулы C_2HF_5 к молекуле $C_2H_2F_4$ вместо атома фтора появляется атом водорода, имеющий меньший размер (ковалентный радиус $H=0.28 \text{ \AA}$, $F=0.64 \text{ \AA}$), т.е. адсорбирующаяся молекула приближается к поверхности, в результате чего удерживание фреона $C_2H_2F_4$ увеличивается (см. образец № 3 в табл. 2). Для Br- и Cl-содержащих фреонов уменьшение удерживания по сравнению с соответствующими Н-алканами, вероятно, связано с проявлением молекулярно-ситового эффекта (ковалентный радиус $Cl=0,99 \text{ \AA}$, $Br=1.14 \text{ \AA}$).

Как видно из табл. 2 и рис. 1, в области малых заполнений объема пор наибольшее удерживание из изученных образцов проявляет ненабухающий Стирсорб серии MN с удельной поверхностью $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. В области средних и больших заполнений объема пор емкость «Стирсорбов» с $S \leq 900 \text{ м}^2/\text{г}$ («Стирсорб» МиСТ-66 имеет $S=805 \text{ м}^2/\text{г}$ [19]) из-за сильного обратимого набухания намного превышает емкость ненабухающего «Стирсорба» MN (рис. 1) и емкость традиционных адсорбентов, например, активных углей [20] (рис. 2).

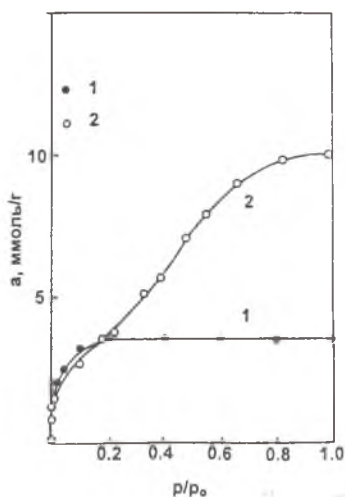


Рис. 2. Изотермы сорбции $C_2F_3Cl_3$ при $0^\circ C$ на активном угле (1) и $C_2F_4Br_2$ при $20^\circ C$ на «Стирсорбе» МиСТ-66 (2)

Влияние температуры кондиционирования

Важным вопросом при применении адсорбентов для концентрирования является их способность к регенерации, которая определяется теплотой адсорбции. Теплота адсорбции органических веществ на «Стиросорбе» меньше, чем на активных углях, особенно для высококипящих соединений [10]. Поэтому «Стиросорбы» регенерируются при более низкой температуре, чем угли, обычно при 100°C, и это их большое преимущество.

Поскольку при применении адсорбентов для концентрирования микропримесей важным вопросом является их способность десорбировать поглощенные вещества при нагревании, исследованы газохроматографические свойства «Стиросорбов» в зависимости от температурного режима кондиционирования. Образцы «Стиросорбов» прогревали в колонке в токе азота в течение ~3 ч при температурах: 100, 125, 135, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300°C. После кондиционирования при данной температуре измеряли V_{g1} сорбатов при температуре колонки 100, 150 или 200°C. Как видно из рис. 3, сорбент СТ-100-ЦГ-2 удерживает все сорбаты сильнее, чем СТ-100-ЦГ-1. Это, как уже отмечалось, связано с большей величиной удельной поверхности полимера, полученного в присутствии большего количества катализатора. Бензол, характеризующийся высоким термодинамическим сродством к полистиролу, естественно, удерживается обоими сорбентами сильнее, нежели Н-гексан. Необычным в зависимостях, представленных на рис. 3, является существенное увеличение удельных удерживаемых объемов всех сорбатов с ростом температуры кондиционирования колонки от 200 до 300°C. Это объясняется тем, что в жесткой, но подвижной сверхсшитой сетке со 100-процентной степенью сшивания при температуре выше 200°C происходят определенные необратимые конформационные перегруппировки, сопровождающиеся некоторым дополнительным уплотнением структуры и уменьшением размера микропор. Они остаются доступными для выбранных сорбатов, но адсорбционный потенциал в них увеличивается, что и приводит к возрастанию удельных удерживаемых объемов [11].

Свойства сверхсшитых сорбентов MN-100 и MN-200 отличаются от свойств сорбентов, полученных в среде циклогексана. Их кондиционирование при температурах до 250°C не сказывается на величинах удерживаемых объемов. Тенденция к снижению V_{g1} наблюдается только при кондиционировании выше 250°C. По-видимому, даже такие жесткие сетки подвергаются усадке, и какая-то часть их микропор становится стерически недоступной для исследованных молекул. Таким образом, по ГХ данным «Стиросорбы» являются термостабильными ПА до 250°C. Дериватограммы, снятые для

«Стирсорбов», показывают, что максимальная потеря в весе наблюдается при 340 и 530°C, т.е. по этим данным «Стирсорбы» также характеризуются высокой термостабильностью.

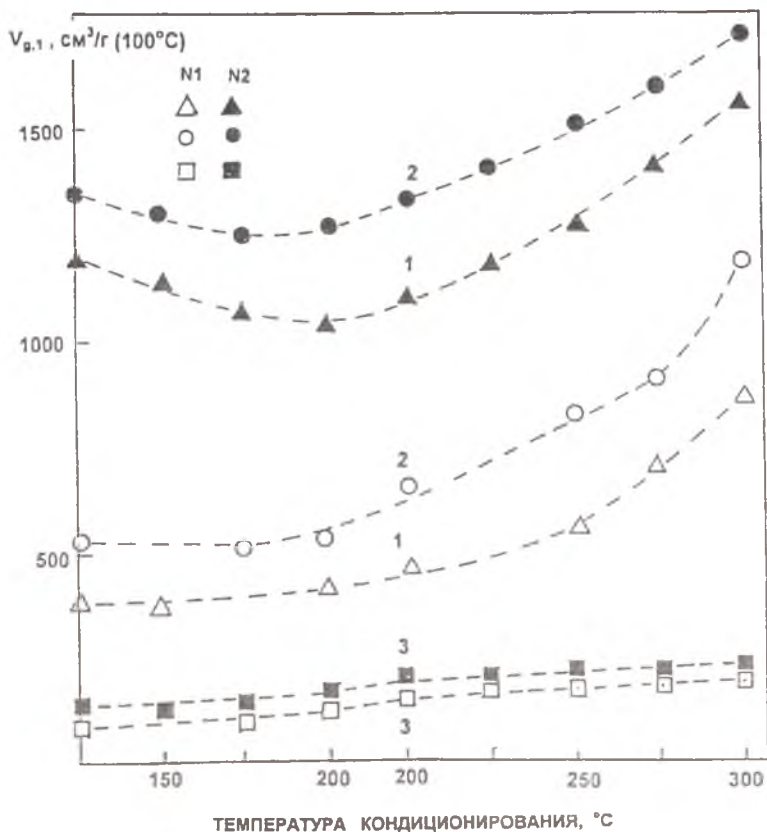


Рис. 3. Зависимости удельных удерживаемых объемов $V_{g,1}$ при 100°C н-С₆H₁₄ (1), С₆H₆ (2) и (СН₃)₂СО (3) от температуры кондиционирования образцов СТ-100-ЦГ-1 (N1) и СТ-100-ЦГ-2 (N2)

Выводы

Полученные данные показывают, что «Стиросорбы» по параметрам пористой структуры и сорбционным свойствам условно можно разделить на две группы. «Стиросорбы» первой группы ($S < 900 \text{ м}^2/\text{г}$) в области малых степеней заполнения пор удерживают органические соединения так же или немного больше, чем исследованные ПА другой природы. Эти «Стиросорбы» сильно набухают при средних и высоких относительных давлениях паров. «Стиросорбы» второй группы ($S > 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) имеют очень большую емкость при малых степенях заполнения пор и практически не набухают в органических адсорбатах. Для этих «Стиросорбов» удерживание органических соединений определяется не только термодинамическим сродством «сорбент-сорбат», но и молекулярно-ситовым эффектом. Это указывает на то, что образцы с $S > 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ содержат микропоры меньшего размера, чем образцы с S до $900 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таким образом, в области малых заполнений объема пор «Стиросорбы» ведут себя, как традиционные адсорбенты, например, как активные угли. Сверхсшитые сорбенты MN-100 и MN-200 стабильны при высоких температурах и хорошо удерживают низкокипящие летучие органические вещества. Полученные в работе результаты показывают, что они потенциально пригодны для концентрирования микропримесей из воздуха с последующей их термодесорбцией. В области больших относительных давлений адсорбата «Стиросорбы» определенной структуры ($S \leq 900 \text{ м}^2/\text{г}$) имеют намного большую емкость, чем угли, что связано с увеличением доступности структуры сверхсшитых полимеров для молекул адсорбатов и способностью набухать в органических средах. Таким образом, при выборе того или иного полимерного адсорбента для концентрирования органических соединений важно знать их физико-химические характеристики.

Автор благодарит М.П.Цюрупу и В.А.Даванкова за предоставление образцов Стиросорбов и кооперацию в работе, А.М.Волощука за измерение пористой структуры образцов по азоту.

Библиографический список

1. Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977.
2. Бардина И.Н., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С., Протонина И.С. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 2260.

3. Belyakova L.D., Platonova N.P., Shevchenko T.I., Svec F., Hradil J. // *Pure and Appl.Chem.* 1989. V. 61. P. 1889.
4. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. // *Pure and Appl.Chem.* 1989. V. 61. P. 1881.
5. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. // *Reactive Polymers.* 1990. V. 13. P. 27.
6. Belyakova L.D., Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Shevchenko T.I. // *Adv.Colloid and Int. Sci.* 1986. V. 25. P. 249.
7. Dubinin M.M. // *Carbon.* 1983. V. 21. P. 359.
8. Rebstein P., Ballerini L., Stoeckli H.F. // *Carbon.* 1990. V. 28. P. 907.
9. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Ред. Ю.С.Никитин. М.: Изд-во МГУ, 1990 .
10. Белякова Л.Д., Василевская О.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А. // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. С. 696.
11. Белякова Л.Д., Курбанбеков Э., Ларионов О.Г., Цюрупа М.П., Даванков В.А. // *Изв. РАН. Сер. Химия.* 1999. В печати.
12. Исидоров В.А., Зенкевич И.Г. Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере. Л.: Химия, 1982.
13. Бардина И.Н., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С. // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. С. 705.
14. Бардина И.Н., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С., Протонина И.С. // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. С. 2005.
15. Бардина И.Н., Ковалева Н.В., Никитин Ю.С. // *Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1995. Т. 36. С. 19.
16. Rosenberg G.I., Shabaeva A.S., Moryakov V.S., Musin T.G., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // *React. Polymers.* 1983. V. 1. P. 175.
17. Белякова Л.Д., Волощук А.М., Воробьева Л.М., Ларионова А.О., Ларионов О.Г. // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. С. 511.
18. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967.
19. Белякова Л.Д., Василевская О.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А. // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. С. 1476.
20. Bradley R.H. // *Carbon.* 1991. V. 29. P. 893.