



УДК 543.544

Аналитический контроль получения экзо, экзо- и эндо, эндо- диметилвых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты

Заманова М.К., Боженкова Г.С., Бондалетов В.Г.,
Самочернова А.П., Земляков Д.И.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

Поступила в редакцию 09.11.2015 г.

Представлен способ идентификации и количественного определения основных компонентов реакции Дильса-Альдера: исходных реагентов диметилмалеата и дициклопентадиена и продуктов их взаимодействия экзо,экзо- и эндо,эндо- диметилвых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Определены параметры идентификации анализируемых соединений (получены масс-спектры и линейные индексы удерживания). Установлено, что предлагаемый количественный метод является точным, правильным и воспроизводимым и может быть применен при аналитическом контроле технологии получения экзо,экзо- и эндо,эндо- диметилвых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты.

Ключевые слова: ГХМС, метод внутреннего стандарта, эфиры норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты, диметилмалеат, дициклопентадиен, линейные индексы удерживания, критерий Фишера.

Analytical control for technology of exo,exo- and endo,endo- dimethyl esters norbornene-2,3-dicarboxylic acid

Zamanova M.K., Bozhenkova G.S., Bondaletov V.G.,
Samochnova A.P., Zemlyakov D.I.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk

The quality of raw materials and conditions of the Diels-Alder reaction between dimethyl maleate and dicyclopentadiene have a significant influence on the isomeric consist of the received dimethyl esters norbornene-2,3-dicarboxylic acid. Polymers (polyendicate) with different optical and physico-mechanical properties can be obtained by varying the ratio of exo,exo- and endo,endo- isomers in monomer. Thus, analytical control is extremely important for the production isomers dimethyl esters norbornene-2,3-dicarboxylic acid. Study was carried out to develop a simple gas chromatographic method for quantitative analysis of the main compounds of Diels-Alder reaction between dimethyl maleate and dicyclopentadiene. The qualitative analysis was performed by similarity searches in the National Institute of Standards and Technology (NIST) mass spectra database with the obtained pure mass spectrum of each component and by comparison of temperature-programmed retention indices (PTRI) with authentic standards included in our own laboratory database under construction. Quantitative parameters, such as the linear range, correlation coefficient were also investigated. The extracted standard curves obtained in the linear ranges showed excellent linearities with coefficients of correlation that were greater than 0.99. Accuracy of the method was determined using the six times analysis of the samples. The RSD values for accuracy was $\leq 1.74\%$ and Fisher criterion for two days was not exceed the critical value of 5.05 for all compounds. To check the suitability the method was applied to determine reaction mixture consist in the standard mixes. The obtained results demonstrate good method recoveries, the RSD was less than 3 % in all cases. To check the suitability the

method was applied to determine reaction mixture consist in the standard mixes. The obtained results demonstrate good method accuracy. A new analytical method has been developed and applied in routine for screening and quantitation dimethyl maleate, dicyclopentadiene, exo,exo- and endo,endo- dimethyl esters norbornene-2,3-dicarboxylic acid in the reaction mass. This method was found to be satisfactory in terms of linearity of response, system precision, assay accuracy and quantification. This technique can be used in the corresponding scientific laboratories for analytical control of production dimethyl ester isomers norbornene-2,3-dicarboxylic acid.

Keywords: GCMS, ISTD, norbornene-2,3-dicarboxylic acid esters, dimethylmaleate, dicyclopentadiene, linear retention indexes, Fisher criterion.

Введение

В настоящее время полимеры, полученные метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла (ROMP – ring opening metathesis polymerization), на основе производных норборнена находят широкое применение в промышленности. Данные материалы, благодаря хорошим электроизоляционным, диэлектрическим, адгезионным свойствам, механической прочности, стойкости к воде и растворителям, устойчивости к радиационным воздействиям и термостойкости могут использоваться в качестве клеев, композиций для стоматологии, для получения термостойких оптических и электронных компонентов [1-8].

Наиболее привлекательными мономерами для ROMP на основе функциональных производных норборнена являются изомеры диметилвых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты. Данные вещества получают из дешевого и доступного сырья, а методика их синтеза (выход продукта более 85%) не требует сложного лабораторного оборудования [9]. Эфиры норборнен дикарбоновой кислоты, получаемые по реакции Дильса-Альдера (рис. 1) между диметилмалеатом и дициклопентадиеном, существуют в нескольких изомерных конфигурациях (экзо,эндо- (транс-), экзо,экзо- и эндо,эндо-формы).

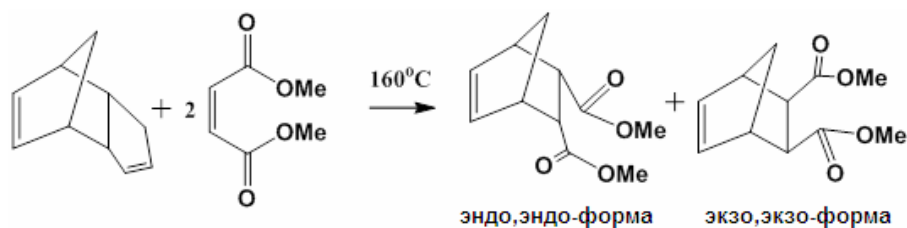


Рис. 1. Схема реакции Дильса-Альдера между диметилмалеатом и дициклопентадиеном

В зависимости от условий синтеза и чистоты реагирующих веществ изомерные экзо,экзо и эндо,эндо-формы образуются в различных соотношениях, что значительно влияет на оптические и физико-механические свойства полимеров [11-14]. Таким образом, аналитический контроль является важнейшей составляющей процесса получения изомеров диметилвых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты.

Целью данных исследований являлась разработка способа идентификации и количественного определения диметилмалеата, дициклопентадиена, экзо,экзо- и эндо,эндо-диметилвых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты в реакционной смеси. В качестве аналитического метода был выбран метод газовой хроматографии масс-спектрометрии, который позволяет проводить идентификацию компонентов не только сопоставлением времен удерживания пиков на

хроматограмме, но путем сравнения полных масс-спектров определяемых компонентов с соответствующими данными чистых соединений из библиотеки масс-спектров NIST 2008. Для количественного определения было решено использовать метод внутреннего стандарта, такой способ расчета позволяет исключить погрешность ввода пробы и некоторые другие ошибки, связанные с подготовкой образца, обладает хорошей воспроизводимостью и точностью, а небольшие колебания рабочих условий не вызывают существенных изменений в результатах измерений. В качестве внутреннего стандарта выбран тридекан, т.к. это вещество полностью растворяется в смеси, инертно по отношению к определяемым соединениям, стабильно при условиях проведения эксперимента, а пик тридекана располагается в середине хроматограммы и не перекрывается другими пиками.

Эксперимент

Аппаратура и условия проведения анализа. Хромато-масс-спектрометрическое исследование проводили на газо-хроматографическом комплексе Agilent 7820 с масс-селективным квадрупольным детектором Agilent 5975. Параметры работы масс-спектрометра: температура источника ионов – 230 °С, температура квадрупольного – 150 °С, энергия ионизации – 70 эВ, диапазон сканирования масс m/z 46÷600. Разделение проводили на малополярной капиллярной колонке DB-5MS (5%-фенил-95%-метил-полисилоксановая фаза, длина 30 м, диаметр 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм). В качестве газа-носителя использовали гелий, поток газа в колонке 1 мл/мин. Температура испарителя 280 °С, режим ввода пробы – с делением потока 1:20, объем вводимой пробы 0.2 мкл. Разделение проводили в режиме программирования температуры: изотерма 120 °С в течение 2.0 мин, нагрев до 280 °С со скоростью 5 °С/мин, изотерма 5.0 мин. Обработку данных хроматографического анализа проводили с помощью программного обеспечения ChemStation, идентификацию соединений проводили путем сравнения полученных масс-спектров с базой масс-спектров NIST2008.L и по значениям линейных индексов удерживания. Количественное содержание определяли по методу внутреннего стандарта.

Материалы и реактивы. Для проведения экспериментов использовали диметилмалеат (96%, Acros Organics, CAS 624-48-6), дициклопентадиен (98%, Uniwis, PRC, CAS 624-48-6), тридекан (99.85 %, ГСО 3680-87) использовали в качестве внутреннего стандарта, все растворы готовили в толуоле (Экос-1, чда). Смесь экзо,экзо- и эндо,эндо-диметиловых эфиров бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты получали по методике, описанной в [10], полученную смесь продуктов разделяли перегонкой под вакуумом при давлении 10 мм.рт.ст, температура кипения целевых продуктов – 101-103 °С, выход составил 83.0 % от теоретически возможного, массовое соотношение изомеров экзо,экзо- и эндо,эндо-диметиловых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты 30.8% к 69.2%, общее содержание в смеси 98.5%. Для расчета линейных индексов удерживания использовали смесь n-алканов C₅ – C₃₂ производства Agilent (Part.No. 5080-8716).

Обсуждение результатов

В ходе проведенного ГХ-МС исследования получена хроматограмма анализируемых соединений (рис. 2), указывающая на удовлетворительное разделение компонентов реакционной смеси в используемом хроматографическом

режиме. Эксперимент показал, что диметилмалеат (ДММ), дициклопентадиен (ДЦПД), экзо,экзо-диметиловый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (экзо-ДМЭ) и эндо, эндо-диметиловый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (эндо-ДМЭ) имеют четко выраженные пики с временами удерживания 3.13 мин, 3.43 мин, 9.56 мин и 9.91 мин соответственно.

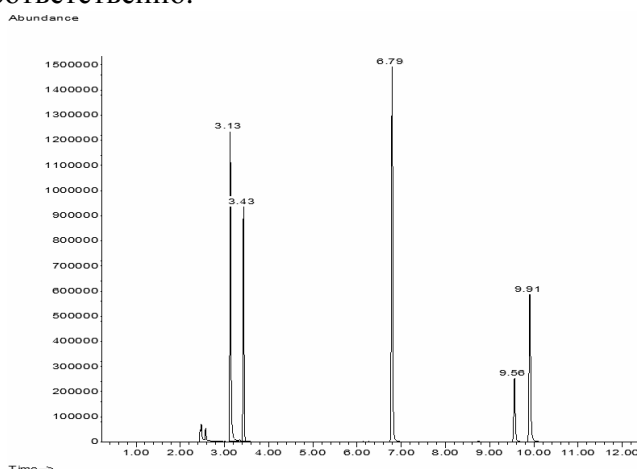


Рис. 2. Хроматограмма раствора с концентрациями 1.71 мг/мл ДММ, 1.34 мг/мл ДЦПД, 0.53 мг/мл экзо-ДМЭ, 1.04 мг/мл эндо-ДМЭ и 2.00 мг/мл тридекана в толуоле

Для определения специфичности анализировали по отдельности растворы каждого вещества в толуоле и сам растворитель (рис. 3-5).

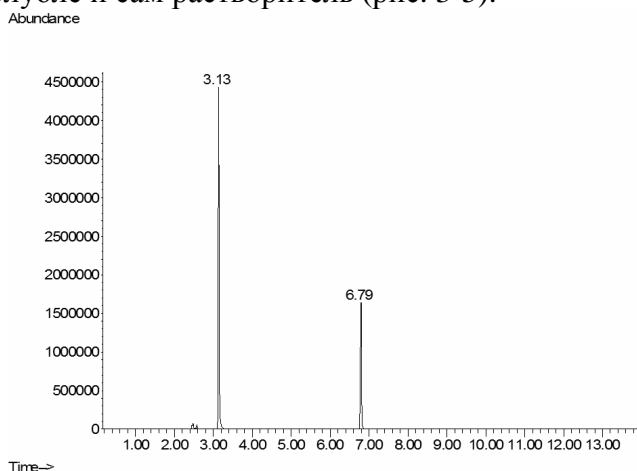


Рис. 3. Хроматограмма раствора с концентрациями 5.08 мг/мл ДММ и 2.00 мг/мл тридекана в толуоле

Установлено, что пики основных веществ не перекрываются с пиками других компонентов системы, представленными, в основном, примесями растворителя. Таким образом, хроматограммы удовлетворяют критерию специфичности методики.

Идентификация компонентов, отражающихся в виде пиков на хроматограмме, проводилась на основе сравнения времен удерживания, анализа масс-спектров (рис. б) и линейных индексов удерживания.

Линейные индексы удерживания исследуемых веществ и внутреннего стандарта тридекана рассчитывали с учетом проведения хроматографирования смеси н-алканов в тех же температурных условиях [15, 16]. При расчете использовали

времена удерживания *n*-нонана ($t_R=2.51$ мин) и *n*-декана ($t_R=3.02$ мин), вычисления проводили по формуле:

$$I = K \frac{t_R - t_{R_z}}{t_{R_{(z+k)}} - t_{R_z}} + z,$$

где I – линейный индекс удерживания аналита; t_R – время удерживания аналита; t_{R_z} – время удерживания *n*-алкана с числом углеродных атомов z ; $t_{R_{(z+k)}}$ – время удерживания *n*-алкана с числом углеродных атомов $z+k$; K – разница между числами углеродных атомов в *n*-алканах.

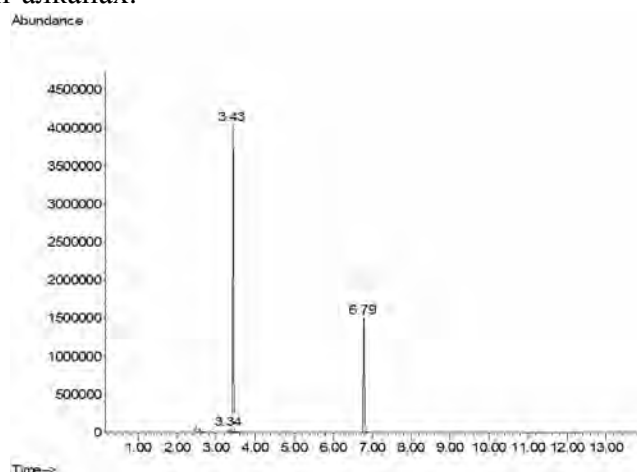


Рис. 4. Хроматограмма раствора с концентрациями 5.29 мг/мл ДЦПД и 2.00 мг/мл тридекана в толуоле

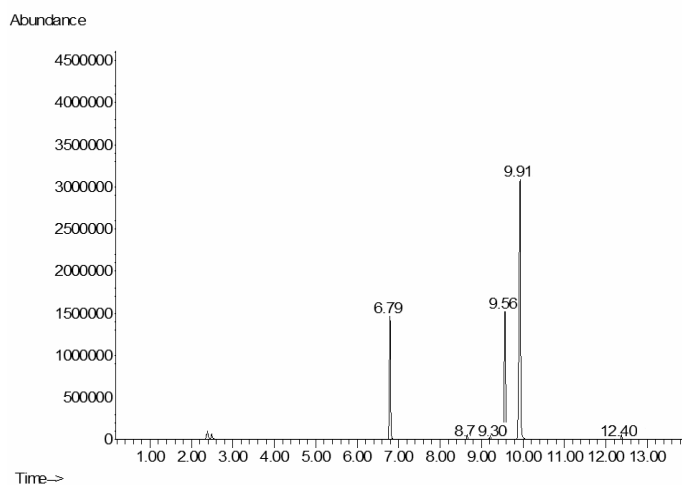


Рис. 5. Хроматограмма раствора с концентрациями 2.09 мг/мл экзо-ДМЭ, 4.09 мг/мл эндо-ДМЭ и 2.00 мг/мл тридекана в толуоле

Полученные экспериментальные данные по масс-спектрометрическому анализу компонентов смеси и характеристики их удерживания при выбранном хроматографическом режиме приведены в табл. 1.

Для количественного определения ДММ, ДЦПД, экзо-ДМЭ и эндо-ДМЭ с использованием рабочих растворов были построены градуировочные зависимости соотношения площадей пиков от соотношения концентраций анализируемого вещества к внутреннему стандарту анализируемых соединений. Стандартный раствор анализируемых веществ готовили растворением чистых веществ в толуоле.

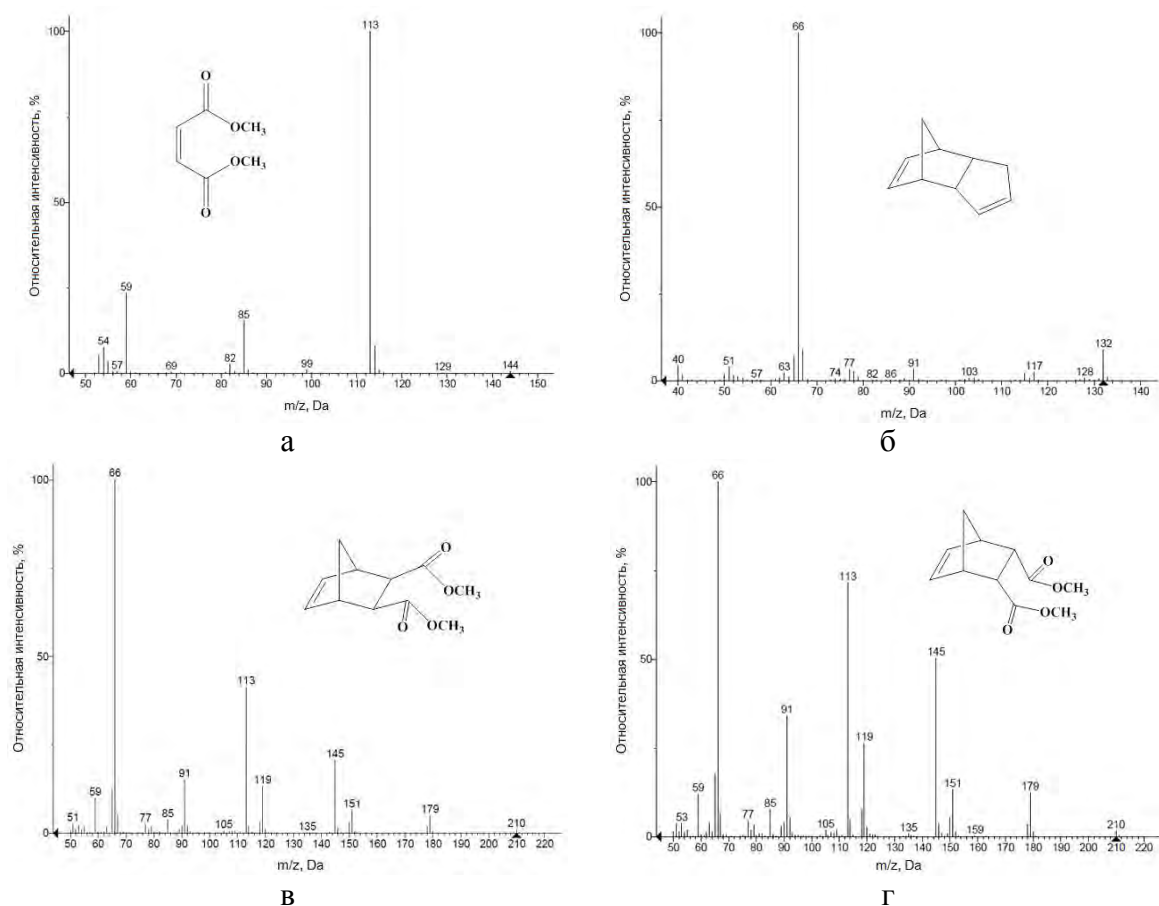


Рис. 6. Масс-спектры анализируемых соединений:
 а - Диметилмалеат; б - Дициклопентадиен; в - Экзо,экзо-диметиловый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты; г - Эндо,эндо-диметиловый эфир норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты

Таблица 1. Параметры удерживания исследуемых соединений

Наименование компонента	Брутто-формула	Молекулярная масса М, Да	Время удерживания, t_R , мин.	Линейный индекс удерживания, I
ДММ	$C_6H_8O_4$	144.1	3.13	1022
ДЦПД	$C_{10}H_{12}$	132.2	3.43	1079
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	184.3	6.79	1730
Экзо-ДМЭ	$C_{11}H_{14}O_4$	210.2	9.56	2267
Эндо-ДМЭ	$C_{11}H_{14}O_4$	210.2	9.91	2336

Рабочие растворы (7 уровней концентрации) для построения градуировочных графиков готовили из стандартного раствора методом последовательного разбавления. Каждый рабочий раствор содержал одинаковое количество внутреннего стандарта 2.0 мг/мл тридекана и анализировался в 6 параллелях, относительное стандартное отклонение не превышало 2 %. Уравнения градуировочных зависимостей соотношения площадей пиков (у) от соотношения концентраций (х) анализируемого вещества к внутреннему стандарту и коэффициенты корреляции для соответствующих диапазонов определяемых содержаний рассчитаны по методу наименьших квадратов [17] и приведены в табл. 2.

Таблица 2. Определение линейности

Анализируемое вещество	Диапазон линейности градуировочного графика, мг/мл	Уравнение градуировочной кривой, $y=ax-b$	Коэффициент корреляции, R^2
ДММ	0.33–5.30	$y=0.9286x-0.0952$	0.9995
ДЦПД	0.33–5.30	$y=0.7714x-0.0264$	0.9997
Экзо-ДМЭ	0.13–2.10	$y=1.1435x-0.0878$	0.9961
Эндо-ДМЭ	0.25–4.10	$y=1.0970x-0.1440$	0.9982

Установлено, что коэффициенты корреляции для соответствующих диапазонов концентраций анализируемых веществ более 0.996, что свидетельствует о линейности методики и ее применимости для количественного определения ДММ, ДЦПД, экзо-ДМЭ и эндо-ДМЭ в реакционной смеси.

Достоверность разработанной методики оценивали по ее повторяемости и воспроизводимости, путем анализа в течение двух дней раствора с концентрациями 2.54 мг/мл ДММ, 2.0 мг/мл ДЦПД, 0.8 мг/мл экзо-ДМЭ и 1.5 мг/мл эндо-ДМЭ. При статистической обработке результатов [12] рассчитывали среднее арифметическое площади пика \bar{A} , дисперсию S^2 , стандартное отклонение S и относительное стандартное отклонение $S_{\text{отн}}$. Результаты оценки повторяемости и воспроизводимости для диметилмалеата представлены в табл. 3.

Таблица 3. Повторяемость и воспроизводимость методики на примере диметилмалеата ($n=6$, $p=0.95$).

1 день			2 день		
№ образца	Площадь пика, мкА·с	Концентрация, мг/мл	№ образца	Площадь пика, мкА·с	Концентрация, мг/мл
1.1	25102054	2.00	2.1	25063003	2.00
1.2	24134603	1.93	2.2	24659296	1.97
1.3	24349307	1.95	2.3	25774551	2.05
1.4	24785592	1.98	2.4	25340387	2.02
1.5	24304051	1.94	2.5	25329947	2.02
1.6	24074799	1.93	2.6	25283900	2.01
$\bar{A}=24458401$ $S^2=1.62 \cdot 10^{11}$ $S=402260$ $S_{\text{отн}}=1.64 \%$			$\bar{A}=25241847$ $S^2=1.35 \cdot 10^{11}$ $S=367250$ $S_{\text{отн}}=1.45 \%$		
$F=1.2$					

Полученные результаты статистически эквиваленты, а относительное стандартное отклонение определения повторяемости в первый и второй дни анализа находится в диапазоне от 0.86 до 1.74 %.

Воспроизводимость методики оценивали с помощью критерия Фишера F (при уровне значимости $\alpha=0.05$, и степенях свободы дисперсий S_1^2 и S_2^2 - 5 и 5 соответственно):

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

где S_1^2 и S_2^2 - величины дисперсий в 1-ый и 2-ой дни определения соответственно, при условии, что S_1^2 больше S_2^2 .

Полученное значение критерия Фишера не превышает критического значения 5.05 для всех анализируемых соединений, что подтверждает воспроизводимость методики.

По результатам количественного определения ДММ, ДЦПД, экзо-ДМЭ и эндо-ДМЭ в стандартных смесях с известным содержанием в соответствии с предлагаемой методикой был рассчитан параметр правильности по методу «введено-найдено». Содержание компонента в масс. % в стандартной смеси рассчитывали по уравнению:

$$w_x = \left(\frac{S_x}{S(BC)} - b \right) \cdot \frac{C(BC)}{a} \cdot \frac{V_p(BC)}{m(\text{смеси})} \cdot 100$$

где w_x – содержание компонента в стандартной смеси, масс. %; $C(BC)$ – концентрация раствора внутреннего стандарта, мг/мл; S_x – площадь пика компонента; $S(BC)$ – площадь пика внутреннего стандарта; a – линейный коэффициент уравнения градуировочной кривой, b – постоянный коэффициент уравнения градуировочной кривой; $V_p(BC)$ – объем раствора внутреннего стандарта, мл; $m(\text{смеси})$ – навеска образца стандартной смеси, взятой для анализа; 100 – коэффициент перевода массовых долей в % масс.

Таблица 4. Оценка правильности по методу «введено – найдено» (n=6, p=0.95)

Наименование компонента	Введено, % (масс)	Найдено, % (масс)	Правильность, %	Относительное стандартное отклонение, %
Стандартная смесь №1				
ДММ	44.31	44.04±0.10	99.39	0.96
ДЦПД	15.09	15.18±0.15	100.57	0.23
Экзо-ДМЭ	13.74	13.87±0.06	100.98	0.44
Эндо-ДМЭ	26.85	26.90±0.08	100.19	0.29
Стандартная смесь №2				
ДММ	19.54	19.57±0.10	100.14	0.53
ДЦПД	50.75	51.25±0.17	101.00	0.33
Экзо-ДМЭ	10.06	9.78±0.06	97.24	0.61
Эндо-ДМЭ	19.66	19.40±0.12	98.69	0.60
Стандартная смесь №3				
ДММ	27.38	27.66±0.14	101.04	0.50
ДЦПД	34.96	34.93±0.10	99.91	0.30
Экзо-ДМЭ	12.75	12.68±0.08	99.50	0.62
Эндо-ДМЭ	24.92	24.73±0.19	99.24	0.76

Полученные значения правильности находится в пределах от 97.24 до 101.04%, что удовлетворяет рекомендуемым значениям.

Заключение

В результате проведенных исследований разработан эффективный способ, позволяющий совместно идентифицировать и количественно определять диметилмаеат, дициклопентадиен, экзо,экзо- и эндо,эндо-диметилловые эфиры норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты в реакционной массе методом ГХ-МС. Полученные данные свидетельствуют, что способ специфичен, а количественное определение методом внутреннего стандарта отвечает необходимым требованиям по

показателям линейность, правильность, повторяемость и воспроизводимость. Проведенные исследования показывают возможность использования разработанного метода ГХ-МС для аналитического контроля синтеза изомеров диметилвых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты. В дальнейших научных исследованиях планируется применять данный способ для определения кинетических параметров реакции синтеза диметилвых эфиров норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (проект ВИУ_ИПР_110_2014) и гранта «УМНИК» №1890ГУ1/2014.

Список литературы

1. Казунори Тагучи. Патент США, № 7037993, 2006.
2. Томас Лухтерхандт. Патент США, № 8431625, 2013.
3. Кенет Кастер, международная заявка, опубликованная на основе Договора о патентной кооперации, № PCT 200331505, 2003.
4. Томоо Сугавара. Патент США, № 7771834, 2010.
5. Вильям Джеймс Фирст. Патент США, № 6677418, 2004.
6. Yang D., Huang W., Yu J., Jiang J., Zhang L., Xie M. // *Polymer*. 2010. Vol. 51, pp. 5100-5106.
7. Carvalho V.P. Jr.; Ferraz C.P.; Lima-Neto B.S. // *European Polymer Journal*. 2012. Vol. 48, pp. 341-349.
8. Keitz B.K., Fedorov A., Grubbs R.H. // *J.Am.Chem.Soc.* 2012. Vol. 134, pp. 2040-2043.
9. Гуревич П.А., Земляков Д.И., Боженкова Г.С. и др. // *Вестник Казанского Технологического Университета*. 2013. Т. 16. № 11. С. 155-157
10. Сунг-Чеол Юон. Патент США, №. 7718744, 2005.
11. Сунг-Хо Чун. Патент США, № 8293674, 2011.
12. Осам М. Муса. Патент США, № 8283410, 2011.
13. Ashirov R.V., Zemlyakov D.I., Lyarkov A.A., Kiselev S.A. // *J.Kinet.Catal.* 2013. Vol. 54, pp. 469-474.
14. Ashirov R.V., Zemlyakov D.I., Lyarkov A.A., Kiselev S.A., Vervake D. // *J.Appl.Polym.Sci.* 2014. Vol. 131. No 8. pp. 40130 (1-7).
15. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Практическая газовая и жидкостная хроматография. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2002, 360 с.
16. ГОСТ 17567-81. Хроматография газовая. Термины и определения. Москва, 1981, 15 с.
17. Арутюнов Ю.И., Платонов И.А. Газохроматографические измерения. Самара: Универс-групп, 2004, 60 с.
18. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. Москва, 2002. 62 с.

References

1. Kazunori Taguchi. Patent USA, no. 7037993, 2006.
2. Thomas Luchterhandt. Patent USA, no. 8431625, 2013.
3. Keneth Caster. International application published under the patent cooperation treaty, No. PCT 200331505, 2003.
4. Tomoo Sugawara. Patent USA, no. 7771834, 2010.
5. William James Fearst, Patent USA, no. 6677418, 2004.
6. Yang D., Huang W., Yu J., Jiang J., Zhang L., Xie M., *Polymer*, 2010, Vol. 51, pp. 5100-5106. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.09.009. Available at ScienceDirect.
7. Carvalho V.P. Jr.; Ferraz C.P.; Lima-Neto B.S., *European Polymer Journal*, 2012, Vol. 48, pp. 341-349, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.

2011.11.011. Available at SciVerse ScienceDirect

8. Keitz, B.K.; Fedorov, A.; Grubbs, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, Vol. 134, pp. 2040-2043. DOI: 10.1021/ja211676y. Available at <http://pubs.acs.org>

9. Gurevich P.A., Zemlyakov D.I., Bozhenkova G.S., *Bulletin of the Kazan Technological University*, 2013, Vol. 16, No 11, pp. 155-157.

10. Sung-Cheol Yoon. Patent USA, no. 7718744, 2005.

11. Sung-Ho Chun. Patent USA, no. 8293674, 2011.

12. Osama M. Musa. Patent USA, no. 8283410, 2011.

13. Ashirov R.V., Zemlyakov D.I., Lyapkov A.A., Kiselev S.A., *J. Kinet. Catal.*, 2013, Vol. 54, No 4, pp. 469-474. DOI: 10.1134/S0023158413040010. Available at <http://link.springer.com>

Заманова Маргарита Каримовна – мл. научный сотрудник, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт природных ресурсов, Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов, Томск

Боженкова Галина Сергеевна – мл. научный сотрудник, Национальный исследовательский Томский Политехнический университет, Институт природных ресурсов, Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов, Томск

Бондалетов Владимир Григорьевич – д.т.н., профессор, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт природных ресурсов, Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов, Томск

Самочернова Анастасия Петровна – студент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт природных ресурсов, Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов, Томск

Земляков Дмитрий Иванович – аспирант, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт природных ресурсов, Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов, Томск

14. Ashirov R.V., Zemlyakov D.I., Lyapkov A.A., Kiselev S.A., Vervake D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, Vol. 131, No 8, pp. 40130 (1-7). DOI: 10.1002/app.40130. Available at <http://onlinelibrary.wiley.com>

15. Stoljarov B.V., Savinov I.M., Vitenberg A.G. *Prakticheskaja gazovaja i zhidkostnaja hromatografija*. St. Petersburg, St. Petersburg University Press, 2002, 360 p.

16. GOST 17567-81. *Hromatografija gazovaja. Terminy i opredelenija*. Moscow, 1981, 15 p.

17. Arutjunov Ju.I., Platonov I.A. *Gazohromatograficheskie izmerenija*. Samara: Univers-group, 2004, 60 p.

18. GOST R ISO 5725-2-2002. *Tochnost' (pravil'nost' i precizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenij. Chast' 2. Osnovnoj metod opredelenija povtorjaemosti i vosproizvodimosti standartnogo metoda izmerenij*. Moscow, 2002, 62 p.

Zamanova Margarita Karimovna – junior researcher, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of National Resources, Department of Technology of Organic Substances and Polymer Materials, Tomsk, e-mail: m.k.zamanova@gmail.com

Bozhenkova Galina Sergeevna – junior researcher, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of National Resources, Department of Technology of Organic Substances and Polymer Materials, Tomsk, e-mail: bozhenkova@tpu.ru

Bondaletov Vladimir Grigoryevich – Dr.Sc.Techn., professor, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of National Resources, Department of Technology of Organic Substances and Polymer Materials, Tomsk, e-mail: bondaletovvg@mail.ru

Samochnova Anastasiya Petrovna – student, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of National Resources, Department of Technology of Organic Substances and Polymer Materials, Tomsk, e-mail: vika.savruk@mail.ru

Zemlyakov Dmitry Ivanovich - PhD student, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of National Resources, Department of Technology of Organic Substances and Polymer Materials, Tomsk, e-mail: dimmtomsk@sibmail.com