



УДК 543.544.3; 543.544.43; 543.544.5; 54.057

Применение транспортных методов физико-химического анализа при сополимеризации N-винилформамида с N-винилпирролидоном

Красиков В.Д., Сантурян Ю.Г., Малахова И.И., Гуркова Л.Д.,
Похвощев Ю.В., Панарин Е.Ф.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН), Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 23.12.2013 г.

Аннотация

Предложены способы хроматографического анализа содержания мономеров при сополимеризации N-винилформамида и N-винилпирролидона и продемонстрирована возможность контроля процесса реакции транспортными методами (высокоэффективная жидкостная хроматография, жидкостная хроматография низкого давления, газовая хроматография, высокоэффективная тонкослойная хроматография) физико-химического анализа по убыванию содержания сомономеров в реакционной массе. Определены молекулярные характеристики сополимеров при помощи универсальной калибровочной зависимости Бенуа с использованием констант Марка-Куна-Хаувинка для гомополимеров поли-N-винилформамида и поли-N-винилпирролидона в водных растворах 0,2М NaCl.

Ключевые слова: жидкостная хроматография, газовая хроматография, тонкослойная хроматография, сополимеры, мономеры, молекулярно-массовые характеристики

The methods of the chromatographic analysis of the content of monomers in the copolymerization of N- vinylformamide and N- vinylpyrrolidone are offered, and the ability to control the reaction process by the transport methods (high performance liquid chromatography, liquid chromatography low pressure , gas chromatography, high performance thin layer chromatography), the physicochemical analysis by descending comonomer content in the reaction mass is demonstrated. The molecular characteristics of the copolymers by Benoit universal calibration curve using constants Mark-Houwink for homopolymers of poly -N- vinylformamide and poly -N- vinylpyrrolidone in 0.2 M aqueous solutions of NaCl are determined.

Keywords: liquid chromatography, gas chromatography, thin layer chromatography, copolymers, monomers, molecular weight characteristics

Введение

Создание биологически активных полимеров (БАП) с полифункциональными свойствами является важной и сложной задачей полимерной химии и медицины. Интерес к таким полимерным системам обусловлен перспективностью их применения в качестве лекарственных средств [1] и носителей для биологически активных веществ (БАВ) [2]. Поливинилпирролидон (ПВП), обладая собственной бактерицидной активностью и комплексообразующими свойствами, обусловленными наличием лактамного кольца в макромолекулах, давно завоевал

свое особое место в медицине [3-4]. Недостатком использования ПВП *in vivo* в качестве контейнеров для биологически активных веществ является низкая стабильность образующихся комплексов [3]. Более широкие возможности при получении БАП открываются при введении в полимерную цепь ПВП функционально активных виниламинных или аллиламинных звеньев [4-6]. Поэтому разработка методов физико-химического анализа сложных полимерных систем, к которым относятся водорастворимые ионогенные гомополимеры и сополимеры на основе виниламидов, является важной задачей современных транспортных методов анализа в аналитической химии полимеров, таких как: ультрацентрифугирование, диффузия, электрофорез и хроматография [7].

Настоящая работа посвящена разработке методов определения молекулярных характеристик сополимеров N-ВФА с N-ВП, полученных методом сополимеризации в водной среде с инициированием радикальной полимеризации перекисью водорода в присутствии аммиака [8]. Изучение и оптимизацию процессов радикальной сополимеризации проводили хроматографическими методами – колоночной жидкостной хроматографией низкого давления (ЖХ), газовой хроматографией (ГХ), высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) и тонкослойной хроматографией (ВЭТСХ).

Эксперимент

Синтез водорастворимых сополимеров ВФА и ВП проводили методом свободнорадикальной сополимеризации в атмосфере азота при 60°C в воде в течение 6 часов. Ранее [9] была исследована радикальная полимеризация ВП и ВФА в изопропанолe с инициатором динитрилом азобисизомаляной кислоты. В данной работе в качестве радикального инициатора использовали перекись водорода в количестве 0,1–1,5 масс % от массы сомономеров (10 - 30 масс.%), мольный состав мономеров ВФА и ВП при загрузке составлял $[M_1]:[M_2] = 5 : 95 \div 60 : 40$. Процесс вели в присутствии 0,1-2,0 масс.% аммиака. Полученные сополимеры выделяли осаждением в ацетон с последующей вакуумной сушкой при 50°C.

Кинетику процесса сополимеризации изучали методом отбора проб из реакционной среды с последующим анализом их на содержание остаточных мономеров с помощью хроматографических методов.

Для метода ВЭЖХ использовали жидкостный хроматограф высокого давления Smartline (Knauer, Германия) с дифференциальным рефрактометрическим и сканирующим фотометрическим детекторами. Для эксклюзионной хроматографии использовали хроматографические колонки (250x4) мм с предколонкой (50x4) мм (TSK-Gel G-3000 PW_{XL}, Япония), элюент-растворитель – водный раствор 0,2М NaCl. Калибровку хроматографической колонки проводили по поли-N-винилформамидным (ПВФА) стандартам с различной ММ (ИВС РАН, Россия). В качестве детектора использовали спектрофотометрический детектор с диодной матрицей (Knauer, Германия).

ЖХ анализы проводили на хроматографе Pharmacia с применением УФ-спектроскопии при длине волны $\lambda=254$ нм; колонка (130x15) мм заполнена сорбентом Акрилекс Р-2; в качестве элюента применяли водный раствор 1М NaCl.

Характеристическую вязкость (η) образцов полимеров измеряли на вискозиметре Уббелюде при 25°C в 0,2 М NaCl или этаноле.

Газовая хроматография (ГХ) проводилась на ГХ «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с насадочными колонками – фторополимер, $T_{\text{кол}} = 150^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{исп}} = 170^{\circ}\text{C}$, газовая фаза – гелий.

Контроль за ходом процесса полимеризации методом высокоэффективной тонкослойной хроматографии (ВЭТСХ) проводили на кремнеземных пластинках Сорбфил (Россия) с применением элюирующей системы: хлороформ – этилацетат – 25% водный раствор аммиака (9:4:2), пластины проявляли в парах йода (J_2). Количественный обсчет ТСХ-хроматограмм проводили на оптическом денситометре-флюориметре «ДенСкан-03» (Россия).

Обсуждение результатов

Биологическая активность и токсичность водорастворимых БАП сильно зависит от типа функциональных групп и их содержания в полимере-носителе, его молекулярной массы (ММ) и наличия низкомолекулярных продуктов реакции – олигомеров, мономеров, катализаторов, инициаторов и т.д. [1, 6]. В связи с этим возникает необходимость в разработке методов определения молекулярных характеристик сополимеров и наличия остаточных мономеров в продуктах гомо и сополимеризации.

Для проведения хроматографических анализов продуктов сополимеризации ВФА и ВП в зависимости от условий проведения и степени превращения нами были разработаны и использованы следующие хроматографические методы:

- высокоэффективная эксклюзионная хроматография высокого давления (ВЭЖХ) – определение примеси низкомолекулярных продуктов реакции, средних молекулярных масс (СММ) и полидисперсности полимеров;
- высокоэффективная жидкостная хроматография низкого давления - определение остаточных сомономеров;
- газовая хроматография (ГХ) – определение остаточных мономеров;
- высокоэффективная тонкослойная хроматография (ВЭТСХ) – определение остаточных мономеров в продуктах реакции сополимеризации.

Средние молекулярные массы (СММ - \bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z), молекулярно-массовое распределение (ММР), полидисперсность ($U = \bar{M}_w/\bar{M}_n$) сополимеров оценивали методом ВЭЖХ с учетом выполнимости универсальной калибровочной зависимости (УКЗ) Бенуа [10, 11]:

$$\lg([\eta]M) = C_1 + C_2 V_t, \quad (1)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость; V_t – время удерживания; C_1 и C_2 – постоянные используемых колонок.

Ранее установлено, что УКЗ выполняется для ПВП и ПВФА в ряде растворителей [12, 13]. Калибровочная зависимость логарифма ММ как функция от времени удерживания $\lg M = f(V_t)$ для стандартов ПВФА приведена на рис.1.

Калибровочная зависимость для ПВП построена через универсальную калибровочную зависимость (УКЗ) с использованием констант в уравнении Марка-Куна-Хаувинка $[\eta] = K \cdot M^a$ для гомополимеров в водных солевых (0,2 М NaCl) растворах:

$$[\eta]_{\text{ПВФА}} = 10,74 \cdot 10^{-3} M^{0,76} \quad [14]; \quad [\eta]_{\text{ПВП}} = 14,1 \cdot 10^{-3} M^{0,70} \quad [3]$$

Молекулярная масса ПВП ($M_{\text{ПВП}}$) для определенного времени удерживания (V_{ti}), рассчитывали согласно уравнению (2)

$$\lg M_{ПВП} = \frac{\alpha_{ПВФА} + 1}{\alpha_{ПВП} + 1} \lg M_{ПВФА} + \frac{1}{\alpha_{ПВП} + 1} \lg \frac{K_{ПВФА}}{K_{ПВП}} \quad (2)$$

где α и K соответствующие константы для гомополимеров ВП и ВФА в уравнении Марка-Куна-Хаувинка.

Расчет СММ сополимера ВФА с ВП проводился по разработанному нами ранее способу ВЭЖХ-анализа сополимера N-аллиламина (АА) с N-ВП [15].

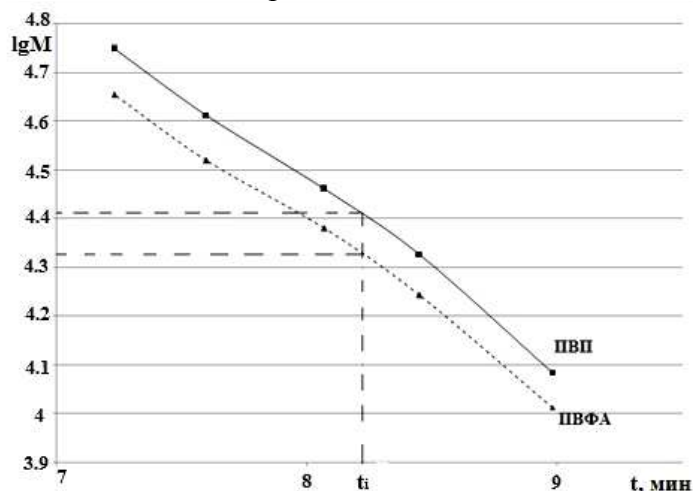


Рис. 1. Калибровочная зависимость $\lg M=f(t)$ для chromatографической системы: колонка TSK-Gel G-3000 PW_{XL}, элюент – 0,2М водный раствор NaCl

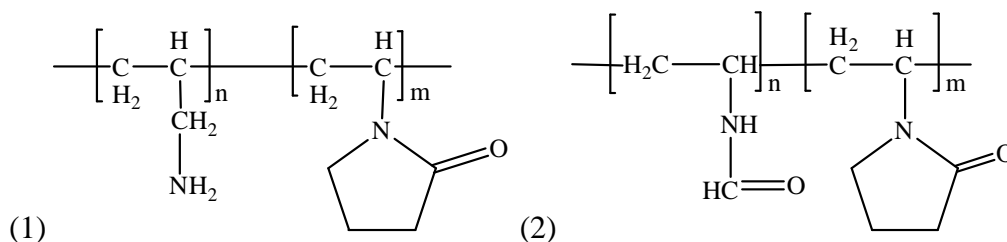


Рис. 2. Структурные формулы сополимеров АА-ВП (1) и ВФА-ВП (2)

Наличие в повторяющемся звене сополимеров N-виниламидов сильно полярных групп (рис.2), отсутствие стандартов для сополимеров, а также сильное изменение состава регулярного сополимера в зависимости от степени конверсии реакции сополимеризации привело к необходимости использовать модифицированный подход Леви-Франка [16] к УКЗ, когда для расчета «относительных» СММ сополимера используются константы Марка-Куна-Хаувинка для одного или другого гомополимера (ПВФА или ПВП) в зависимости от состава сополимера.

Данные по расчету «относительных» СММ гомополимеров и сополимеров разного состава представлены в таблице 1, а типичная хроматограмма сополимера [ВП]₅₀ – [ВФА]₅₀ – на рис.3. Из данных в таблице СММ и $[\eta]$ видно, что гидродинамические размеры (среднеквадратичные радиусы инерции $\langle R^2 \rangle$) макромолекул сильно меняются в зависимости от состава сополимеров. Поэтому для получения абсолютных, а не «относительных» (как в нашем случае), СММ необходимо использование либо стандартных сополимеров с известной ММ и составом, либо определенных независимыми методами (светорассеяние, осмометрия, скоростная седиментация) констант в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для сополимеров с разным распределением по составу и по СММ. Использование

модифицированного подхода Леви-Франка для расчета СММ сополимеров с учетом мольного состава сополимеров через УКЗ позволяет лишь приблизиться (с минимальной относительной погрешностью – $\varepsilon \leq 1,5\%$) к истинным молекулярным характеристикам исследованных сополимеров.

Таблица 1. Данные ВЭЖХ гомополимеров и сополимеров N-ВФА с N-ВП

Образец	ПВФА	[ВП] ₅₀ – [ВФА] ₅₀	[ВП] ₄₀ – [ВФА] ₆₀ *	[ВП] ₇₀ – [ВФА] ₃₀ *	ПВП
Max. RT	7.38	7.62	7.37	6.98	8.38
Start RT	6.07	6.60	6.53	6.54	6.62
End RT	10.23	10.32	9.10	10.85	10.58
M _p	49000	40000	50000	72000	22000
M _n	30000	25000	37000	29000	14000
M _w	45000	38000	44000	50000	28000
M _z	65000	50000	51000	64000	37000
M _v	43000	36000	42000	48000	26000
PD	1.56	1.53	1.18	1.74	1.91
[η]	0.254	0.208	0.320	0.275	

Max. RT – время удерживания максимума пика; Start RT.- время удерживания начала интегрирования пика; End RT - время удерживания окончания интегрирования пика; M_p – молекулярная масса при максимуме пика; M_n – среднечисленная молекулярная масса; M_w – усреднённая молекулярная масса; M_v – средневязкостная молекулярная масса; PD – полидисперсность (M_w/M_n); [η] – характеристическая вязкость

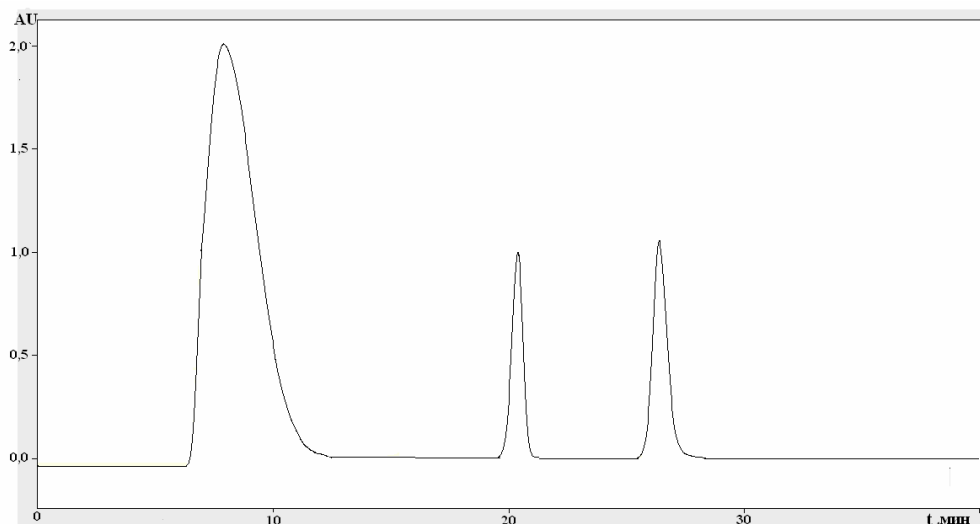


Рис. 3. Типичная ВЭЖХ хроматограмма сополимера [ВФА]₅₀-[ВП]₅₀ и мономеров ВФА и ВП. Хроматографическая колонка (250x4) мм с предколонкой (50x4) мм с сорбентом TSK-Gel-3000 PW_{XL}; УФ детектор ($\lambda_{\max}=200\text{nm}$)

Количественное определение остаточных мономеров в продуктах реакции сополимеризации ВФА и ВП методом ВЭЖХ осуществлялось с учетом калибровочной зависимости чувствительности спектрометрического (УФ) детектора от концентрации сомономеров (рис.4). ВЭЖХ позволяет надежно определить до 0,2 нг ВФА и 0,2 нг ВП.

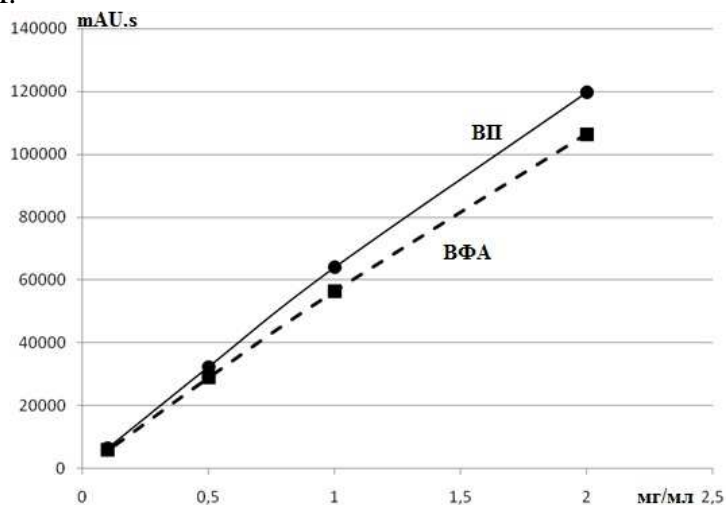


Рис. 4. Чувствительность УФ-детектора к сомономерам ВП и ВФА

ЖХ контроль за процессом сополимеризации также проводили по снижению содержания мономеров ВФА и ВП в реакционной смеси в ходе реакции. Типичные дифференциальные кривые, полученные с помощью ЖХ низкого давления, представлены на рис. 5.

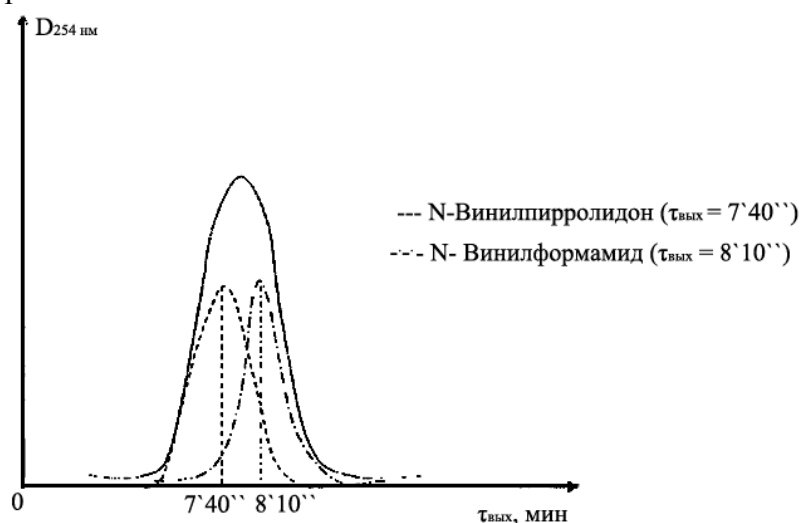


Рис. 5. Общее содержание остаточных мономеров, определяемое методом ЖХ. Хроматограф Pharmacia; колонка (100 x 15) мм; сорбент Акрилекс Р-2; элюент 1М КСl; детектор –УФ ($\lambda=254$ нм)

Выходные пики мономеров ВП и ВФА представляют собой гауссовы кривые с временами $\tau=7,40$ мин и $\tau=8,10$ мин., соответственно. На рисунке 5 видно, что при совместном присутствии двух мономеров в водимой пробе разрешения хроматографической системы не достаточно для их разделения, однако, это практически не сказывается на результатах определения содержания сомономеров по суммарной форме общей выходной кривой. Это позволило провести построение

калибровочных графиков по искусственным смесям мономеров и определить общее содержание остаточных мономеров в реакционной среде.

Для аналогичных целей был разработан газохроматографический метод контроля остаточных сомономеров (рис.6) с временами выхода ВФА и ВП за 3.42 мин и 17,5 мин, соответственно.

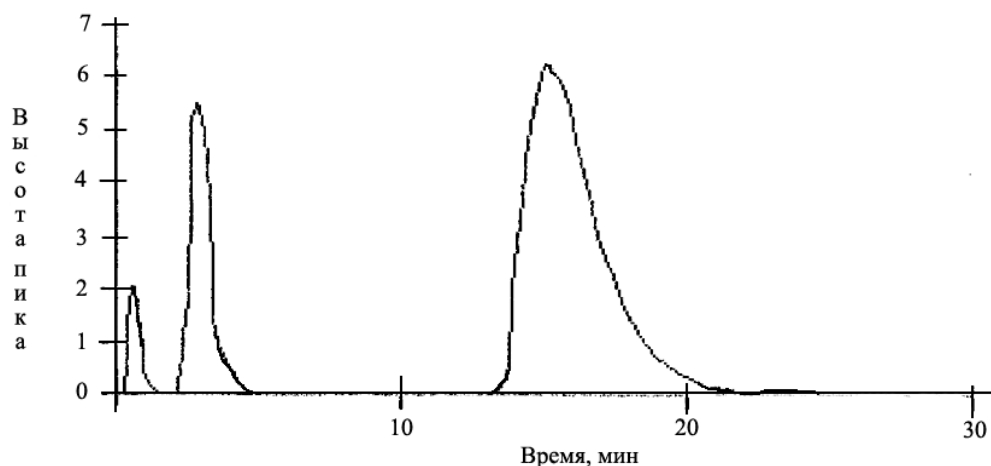


Рис. 6. Хроматограмма исходной смеси винилпирролидона и винилформамида. 1- винилпирролидон, 2 – винилформамид. Хроматограф «Цвет-100». Колонка: L – 0.5 м; d – 3 мм. Насадка: фторополимер. $T_{\text{кол}}=150^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{исп}}=170^{\circ}\text{C}$. Скорость газа-носителя – 30 мл/мин. Объем вводимой пробы – 1 $\mu\text{л}$

Таблица 2. Остаточное содержание ВП и ВФА при их сополимеризации в воде в присутствии перекиси водорода, определенное методами ГХ и ВЭТСХ (при эквимольной загрузке, $T=60^{\circ}\text{C}$, N_2 , $\text{H}_2\text{O}_2=0,8$ масс.% и $\text{NH}_4\text{OH}=1,4$ масс.% от Σ мономеров, концентрация 30 масс.%)

Продолжительность сополимеризации, час.	ГХ		ВЭТСХ	
	Содержание ВП, масс. %	Содержание ВФА, масс. %	Содержание ВП, масс. %	Содержание ВФА, масс. %
Исходный состав	18.30	11.70	18.0	11.5
0.5	12.78	1.66	12.8	1.62
1.0	7.20	0.96	7.3	0.99
1.5	3.43	0.13	3.38	0.126
2.0	0.276	0.0087	0.27	0.008
2.5	0.266	0.0081	0.27	0.008
3.0	0.189	0.157	-	-
4.0	0.157	0.0065	-	-

Метод ГХ даёт достоверные результаты, подтверждаемые другими методами (табл.2), однако, требует значительных временных и аппаратных затрат при подготовке хроматографа и тренировке газохроматографических колонок.

Экспресс контроль процесса сополимеризации проводили с помощью высокоэффективной тонкослойной хроматографии. На рис.7 представлена типичная хроматограмма, позволяющая определить остаточное содержание ВФА ($R_f=0,58$) и ВП ($R_f=0,84$) в системе. Необходимо отметить, что хроматографическая ТСХ-система и элюент подобраны таким образом, что подвижность самого сополимера ВФА-ВП равна нулю ($R_f=0$). Это позволяет надежно фиксировать и вести количественный контроль сомономеров.

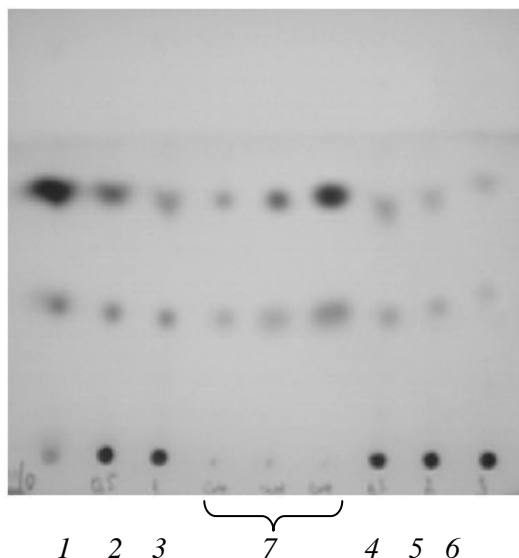


Рис. 7. ВЭТСХ содержания остаточных мономеров винилформамида и винилпирролидона при сополимеризации.

1 – исходная смесь; 2 – 0,5 часа от начала процесса; 3 – 1 час от начала; 4 – 1,5 часа от начала; 5 – 2 часа от начала; 6 – 3 часа от начала; 7 – калибровочные смеси мономеров ВФА и ВП. Элюент: хлороформ-этилацетат–25% раствор аммиака (9 : 4 : 2); Детектирование: пары йода.

Количественный подсчет планарных хроматограмм, проведенный с помощью денситометра-флюориметра “ДенСкан” показал, что чувствительность метода ТСХ для ВФА и ВП составляет 0,5 мкг и 0,2 мкг, соответственно.

Согласно нормативам GLP (Good Laboratory Practice) неотъемлемой частью современного количественного анализа является валидация (оценка пригодности) используемых аналитических методик, которая включает, в частности, контроль воспроизводимости результатов и метрологическую оценку результатов.

Разработка валидированных методик с метрологическими характеристиками комплексного определения остаточных мономеров (ОМ) ВФА и ВП с помощью ВЭЖХ, ЖХ, ГХ, ВЭТСХ (видеоденситометрии) (табл.4, рис.8) дала возможность в дальнейшем использовать эти методы для определения мономеров в процессе промышленного получения сополимеров ВФА-ВП.

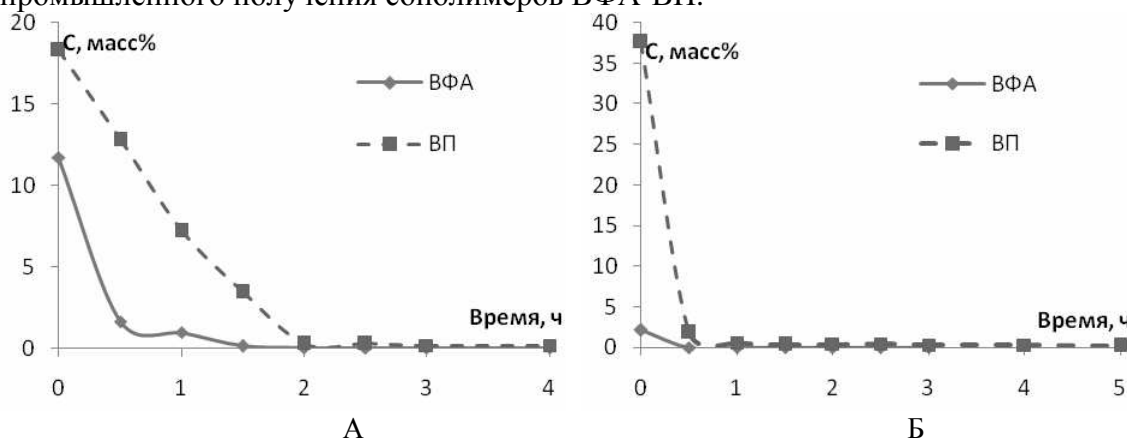


Рис. 8. Кинетические кривые изменения содержания остаточных мономеров ВФА (M_1), ВП (M_2) в процессе сополимеризации: А – сополимер эквимольного состава $VP_1 - VFA_1$; Б – сополимер состава $VP_9 - VFA_1$

Таблица 4. Сравнительные характеристики определения содержания остаточных мономеров ВФА и ВП методами ВЭЖХ, ЖХ, ГХ, и ВЭТСХ

№	Метода анализа	Остаточный мономер	Линейный диапазон, мкг	Предел обнаружения, мкг	ϵ , %	Коэф. корреляции, r
1	ВЭЖХ n=5; P=0.95	ВФА	0.005-1.50	0.005	1.5	0.9970
2		ВП	0.004-1.50	0.004	1.4	0.9965
3	ЖХ n=5; P=0.95	ВФА	0.02-1.00	0.02	2.1	0.9920
4		ВП	0.03-1.00	0.03	2.0	0.9907
5	ГХ n=5; P=0.95	ВФА	0.01-0.90	0.01	1.8	0.98115
6		ВП	0.02-0.80	0.02	2.1	0.9807
7	ВЭТСХ n=5; P=0.95	ВФА	0.30-2.40	0.30	2.8	0.9946
8		ВП	0.20-2.35	0.20	3.6	0.9825

n – число параллельных измерений; P – доверительный интервал; ϵ – относительная погрешность определения остаточных мономеров в реакционной смеси.

Из предоставленных данных видно, что линейная зависимость сохраняется во всем изученном диапазоне, показана хорошая воспроизводимость результатов. Метрологическая оценка разработанных методик свидетельствует о том, что относительная погрешность определения остаточных мономеров (ϵ) составляет 1,0-3,6%.

Заключение

Представленные в работе данные позволяют сделать заключение о том, что применение хроматографических методов для анализа процесса сополимеризации ВФА с ВП оказывается достаточным и информативным для изучения кинетики процесса и оценки молекулярно-массовых характеристик сополимеров ВФА-ВП различного состава.

Список литературы

1. Платэ Н.А., Васильев А.Е.. Физиологически активные полимеры. М., Химия, 1986, 296 с.
2. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф.. Антимикробные полимеры. СПб. Гиппократ, 1993. 264 с.
3. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М. Наука. 1998. 252 с.
4. Панарин Е.Ф., Ушакова В.Н. Соплимеры N-винилпирролидона как носители биологически активных веществ. В кн. «Полимеры медицинского назначения». М. 1988, С. 66-94.
5. Панарин Е.Ф., Тарасова И.Н., Горбунова О.П.. «Сополимеризация N-винилпирролидона с моноаллиламмониевыми солями» // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. № 11. С. 2525-2530.
6. Скворцов В.Ю., Мастернак Г.Б., Свиридов Б.Д., Панарин Е.Ф. и др. «Изучение иммунологических и токсических характеристик сополимеров винилпирролидона с кротоновой кислотой и виниламином» // Иммунология. 1989. №3. С. 63-65.
7. Нефёдов П.П., Лавренко П.Н.. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: «Химия». 1979. С. 232.

8. Патент РФ № 2243977/04.06.02 «Способ получения водорастворимых гомо- и сополимеров виниламина», опубл. 10.01.2004, БИПМ 2005, №1 (ч. III), С 689 .
9. Кирш Ю.Э., Семина Н.В., Калниньш К.К., Шаталов Г.В. «Радикальная сополимеризация N-винилпирролидона и N-винилформамида» // Высокомол.соед. Б. 1996. Т.38. № 11. С.1905-1908.
10. Benoit H., Grubisic Z., Rempp P., Decker D., Zillox J.G.. Etude par chromatographie en phase liquid de polystyrenes lineaires et ramifies de structures // J. Chim. Phys., 1966. V. 63. 11-12. P. 1507-1514.
11. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З., Нестеров В.В., Шапкина Т.И.. Особенности калибровочной зависимости Бенуа в гель-проникающей хроматографии полимеров на макропористых набухающих сорбентах // Высокомол. соед. 1973. Т. А15. №11. С. 2614-2615.
12. Нестеров В.В., Боймирзаев А.У., Беленький Б.Г., Уринов Э.У., Ашуров Н.Р., Рашидова С.Ш., Гаврилова И.И.. Авторское свидетельство СССР, 1988, №1397055.
13. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Панарин Е.Ф.. Корреляции гидродинамических характеристик макромолекул и их удерживаемых объемов в ГПХ // Вестник Ленинградского университета. 1991. Физика, химия. Т.4 № 3. С. 97-99.
14. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Ebel С., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф.. Гидродинамические характеристики, молекулярная масса и конформационные параметры молекул поливинилформамида // Высокомол. соед. 2004. Т.46 (А). № 10. С. 1732-1737.
15. Красиков В.Д., Горшков Н.И., Малахова И.И., Мурко А.Ю., Похвоцев Ю.В.. Жидкостная хроматография водорастворимых гомополимеров и сополимеров N-винилпирролидона // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 1. С. 37-45.
16. Levy G.B., Frank H.P. Determination of molecular weight of polyvinylpyrrolidone. II // J. Polymer Science, 1955. V. 17, p.247-254.

Красиков Валерий Дмитриевич - д.х.н., зав. лаб., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН), С.-Петербург

Сантурян Юлия Галустовна - н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН), С.-Петербург

Малахова Ирина Ивановна - к.х.н., с.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН), С.-Петербург

Похвоцев Юрий Владимирович - м.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН), С.-Петербург

Панарин Евгений Федорович - член-корр. РАН, профессор, директор Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук (ИВС РАН), С.-Петербург

Krasikov Valerii D. - DrSci, leading researcher, Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg, lenchrom@hq.macro.ru

Santuryan Yuliia G. - researcher, Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg

Malakhova Irina I. - PhD, senior researcher, Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg,

Pohvoshev Yuri V. - researcher, Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg

Panarin Eugenij F. - ch.- korr.RAC, professor, Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg