



УДК 541

Жидкостная хроматография водорастворимых гомополимеров и сополимеров N-винилпирролидона

Красиков В.Д., Горшков Н.И., Малахова И.И.,
Мурко А.Ю., Похощев Ю.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 21.12.2012 г.

Аннотация

В работе изучены комплексообразующие свойства гомополимера N-винилпирролидона и его сополимеров с N-винил- или N-аллилиминодиуксусными кислотами. Рассмотрены факторы, влияющие на гидродинамическое поведение таких полимеров (сополимеров) в разбавленных растворах-элюентах в режиме высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Показана возможность использования универсальной калибровочной зависимости Бенуа для расчета молекулярных характеристик сополимеров N-виниламидов с аминоксодержащими сомономерами методом ВЭЖХ.

Ключевые слова: водорастворимые полимеры, сополимеры, гидродинамические размеры, эксклюзионная хроматография, молекулярно-массовые характеристики, универсальная калибровка.

In present publication the complexing properties of N-vinylpyrrolidone homopolymers and N-vinyl or N-allyliminodiacetic acids copolymers are studied. The factors responsible for hydrodynamic behavior of these polymers (copolymer) in dilute solution - eluent in high performance exclusion liquid chromatography (HPELC) are considered. The workability of Benoit universal calibration curve for molecular characteristics of N-vinyl amide copolymers with amine comonomers by HPELC is demonstrated.

Keywords: water-soluble polymers, copolymers, hydrodynamic size, size exclusion chromatography, molecular weight characteristics, universal calibration

Введение

Поливинилпирролидон (ПВП) и сополимеры (СП) N-винилпирролидона (N-ВП) с функциональными сомономерами являются типичными представителями водорастворимых биологически активных полимеров (БАП) [1,2]. Среди них особый интерес представляют сополимеры, содержащие первичные аминогруппы, открывающие широкие возможности для модификации и применения в качестве полимеров-носителей лекарственных препаратов.

Широко известные комплексообразующие свойства ПВП и сополимеров N-ВП с функциональными сомономерами [3] усиливаются при получении СП поли-N-виниламидов с производными N-аминоуксусных кислот, мономерные аналоги которых характеризуются способностью образовывать устойчивые хелаты со

многими катионами металлов в водных растворах. В частности, такие водорастворимые полимерные комплексоны могут быть использованы для создания радиофармпрепаратов (РФП) путём введения металлоорганических соединений, например, трикарбонильных соединений технеция- ^{99m}Tc или его “негорячего” аналога рения (Re), широко используемых для диагностики и терапии новообразований.

Молекулярные характеристики ПВП изучали в ряде работ [4-6], где применяли различные транспортные методы (скоростную седиментацию, молекулярную диффузию, жидкостную хроматографию). Однако практически отсутствуют данные по целенаправленному исследованию ММ сополимеров N-ВП с функциональными мономерами. Кроме того, данные по соотношениям, связывающих характеристические вязкости $[\eta]$ с молекулярными массами (ММ) даже линейных ПВП значительно отличаются друг от друга и зачастую имеют противоречивый характер [3]. В связи с этим представляется необходимым изучить соотношение молекулярных параметров ПВП и некоторых его сополимеров с гидродинамическими размерами макромолекул в разбавленных растворах методами эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ).

Эксперимент

Водорастворимые полимерные комплексоны получали путём введения в состав сополимеров N-ВП и N-аллиламина (АА) остатков иминодиуксусной кислоты (ИДУК) с получением СП ВП-АА-ИДУК. А затем, на второй стадии проводили связывание полученных хелатных иминодиацетатных групп сополимера с металлоорганическим фрагментом, несущим трикарбонил рения или технеция ($\text{Tc}(\text{CO})_3$), полученного по схеме: $\text{K}^{99m}\text{TcO}_4 + \text{K}_2\text{VH}_3\text{CO}_2 \rightarrow ^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$.

Синтез ПВП и сополимеров N-ВП с N-АА проводили методом свободнорадикальной сополимеризации. Сополимеризацию осуществляли в атмосфере аргона при 60°C в этаноле в течение 48 часов с использованием в качестве инициатора 2,2'-азидобисбутиронитрила. Полученные сополимеры содержали от 6 до 12 моль % звеньев АА, значения ММ составляли от 9000 до 40000.

Методами полимераналогичных превращений – алкилированием монохлоруксусной кислоты – в синтезированные полимеры были введены остатки ИДУК в количестве от 1 до 6 моль %. Полимеры выделяли осаждением из этанольного раствора в диэтиловый эфир и очищали диализом на мембране с пределом исключения 1000 Да (Spectra/Por 7, USA) водным 2% раствором NaCl в течение 24 час. и водой также в течение 24 час. Затем сополимеры подвергались лиофильной сушке.

Молекулярные массы (ММ) и молекулярно-массовые распределения (ММР) были определены методами вискозиметрии и высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием констант Марка-Куна-Хаувинка (М-К-Х) для ПВП [4]. Для эксклюзионной хроматографии использовали хроматографические колонки ViaSep (Phenomenex, USA) с размерами (250x4) мм и предколонкой (50x4) мм, упакованной 5 мкм сорбентом SEC-S2000 (элюент 0,2M NaCl). Калибровку хроматографических колонок проводили по поливинилформамидным (ПВФА) стандартам с различной ММ. Средневязкостные \bar{M}_η были определены в 0,1M растворе ацетата натрия при 25°C на вискозиметре Уббелюде.

Обсуждение результатов

Разделение в процессе анализа макромолекул методами высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) идет только за счет изменения энтропии (ΔS), а энтальпийные эффекты (ΔH), связанные со специфическим взаимодействием между активными функциональными группами адсорбата, подвижной и неподвижной фазой должны отсутствовать.

Таким образом, данные о конформации макромолекул и их гидродинамических объемах ($V_h \sim ([\eta] \cdot M)^{1/3}$, где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, M – ММ полимера в разбавленных растворах) являются решающими факторами разделения в этом виде анализа полимеров.

Расчет средних ММ (СММ), при использовании ВЭЖХ в качестве транспортного метода анализа, проводится по эмпирическому уравнению Марка-Куна-Хувинка-Сакурады: $[\eta] = KM^\alpha$, где K и α эмпирические константы, характерные для данного типа полимера и растворителя-элюента. Расчет ММ для ПВП и сополимеров на основе N-ВП наталкивается на необходимость выяснения выполнимости универсальной калибровочной зависимости (УКЗ), которая является одной из важнейших особенностей ВЭЖХ полимеров [7,8] и связывает гидродинамические размеры с параметрами удерживания в данной хроматографической системе.

Справедливость предположения Бенуа о УКЗ была подтверждена для N-ПВП и показана в работе [9]. В случае сополимеров N-ВП с функциональными сомономерами, ММ можно оценивать по уравнению Леви и Франка [4], основанному на аналогичном УКЗ подходе, когда используются константы М-К-Х для гомополимера N-ПВП, в тех случаях, когда содержание второго сомономера не превышает 20%.

ПВП является неионогенным полимером, несущий отрицательный заряд за счет карбонильной группы полимера, а сополимеры N-ВП с сомономерами, содержащими NH_2 – группы, это типичные катионные полиэлектролиты [10], рис. 1.

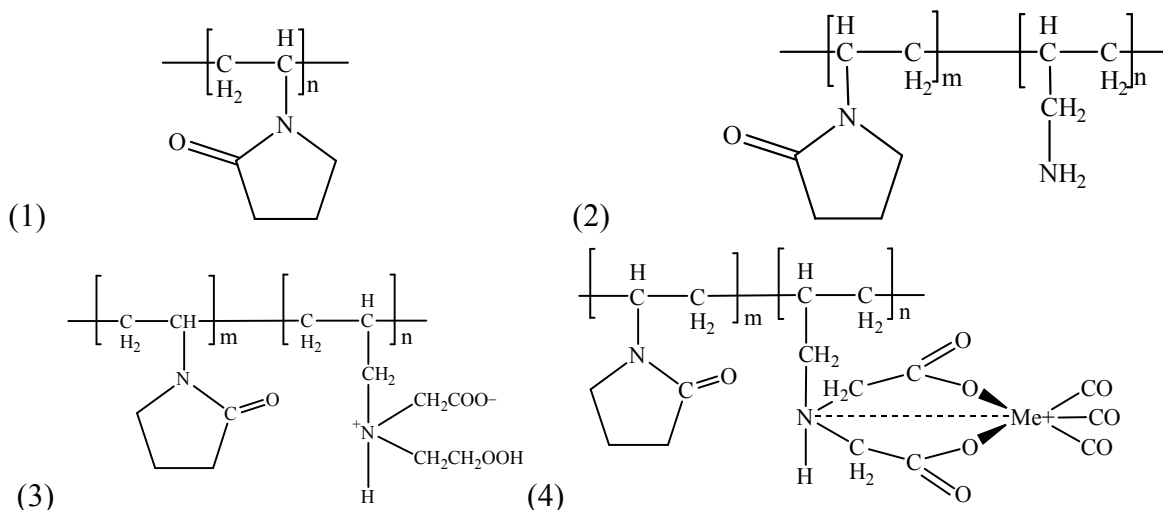
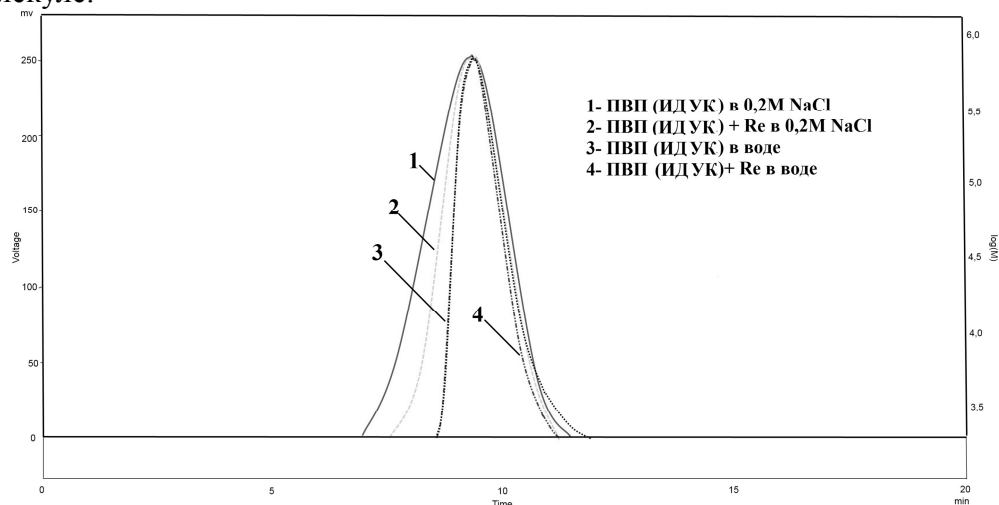


Рис. 1. Структурные формулы ПВП (1), СП ВП-АА (2), СП ВП-АА-ИДУК (3), СП ВП-АА-ИДУК+Re (4)

При растворении ПВП и его сополимеров наблюдается полиэлектролитное набухание полимерного клубка в разбавленных растворах, вследствие электростатического отталкивания заряженных функциональных групп. В случае

ПВП такое электростатическое взаимодействие вызвано отталкиванием заряженных амидных групп [11]. Введение в боковые цепи сополимера NH_2 -групп приводит к более сложным взаимодействиям между амидными и карбоксильными группами сополимера с одной стороны (рис.1), а с другой стороны, функциональными гидроксильными группами воды и сорбента. Инактивация заряженных функциональных групп обычно достигается добавлением в элюент низкомолекулярного электролита, как правило солей лития или натрия [11,12].

Хроматограммы ПВП и сополимеров ВП-АА-ИДУК+Re, представленные на рис., показывают, что действительно добавление в элюент оптимизированного количества электролита – 0,2 М NaCl приводит к изменению V_h , причем изменения тем больше, чем большее количество функциональных групп содержится в макромолекуле.



Summary Table												
Peak1												
Start RT	End RT	Mp	Mn	Mw	Mz	Mzl	Mv	PD	Height [mV]	Height [%]	Area [mV.s]	Area [%]
8.51	12.03	8579	5833	8662	11075	12314	8291	1.4850	338.24	100.00	26235.38	100
8.63	11.19	8880	6160	9015	11128	12286	8700	1.4640	319.53	100.00	22536.15	100
6.73	11.50	8996	5916	17341	20965	22758	16773	2.9310	172.44	100.00	21634.72	100
7.60	11.18	9360	5147	13328	16750	18631	12821	2.5893	253.00	100.00	24357.49	100

Рис. 2. Хроматограммы ВП-АА-ИДУК и ВП-АА-ИДУК+Re с добавлением и без добавления NaCl

Странным выглядит тот факт, что при изменении ионной силы растворителя-элюента не происходит изменения времени удерживания TR максимума пика (рис.2). Возможным объяснением этому факту может служить следующее: распределение макромолекул по размерам во всем диапазоне удерживаемых объемов лежит в области $\text{MM} = 50 \cdot 10^3 \div 1000 \cdot 10^3$ Да (рис.3), причем MM, соответствующая max пика (V_p^{max}), равна приблизительно $M_p \square 10000$ Да, а именно эта точка отвечает точке бифуркации гидродинамических размеров, как будет показано ниже, ионогенных макромолекул СП. Макромолекулы, лежащие в области $\text{MM} <$ или > 10000 Да подвергаются заметным изменениям гидродинамического объема, что выражается в значительном уширении хроматографического пика в элюентах с добавлением солей по сравнению с чистым ДМФА. Причём в области $\text{MM} < 10000$ Да уменьшение V_h проходит за счёт разрушения внутримолекулярной ассоциации макромолекул СП, а в области $\text{MM} > 10000$ Да увеличение V_h

происходит за счёт возникновения сильных водородных связей с ионом СГ и частичного разрушения Ван-дер-ваальсовых взаимодействий гидроксильных групп в гидратной оболочке СП, что способствует к усилению межмолекулярных ассоциаций макромолекул.

Основываясь на предположении о выполняемости УКЗ N-ПВП и их сополимеров в эксклюзионной хроматографии, калибровку хроматографической системы проводили по ПВФА-стандартам. Калибровочную зависимость $V_R(\text{ПВП}) = f(\lg M_{\text{ПВП}})$ рассчитывали по УКЗ, как показано на рис.3.

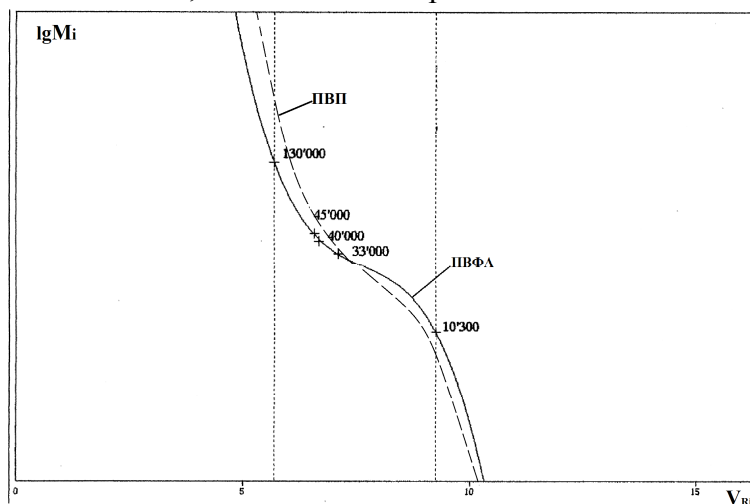


Рис. 3. Калибровка по стандартам ПВФА (конц.2 мг/мл) и ПВП, рассчитанная через УКЗ Бенуа. Элюент вода + 0.2 М NaCl, 0,35 мл/мин, $t = 20^\circ\text{C}$. Колонка Phenomenex Bio-SEC-S 2000. Детектор спектрофотометр 230 нм

На рис. 4 представлена зависимость типа М-К-Х для гомополимера ПВП и его сополимеров с АА и ИДУК.

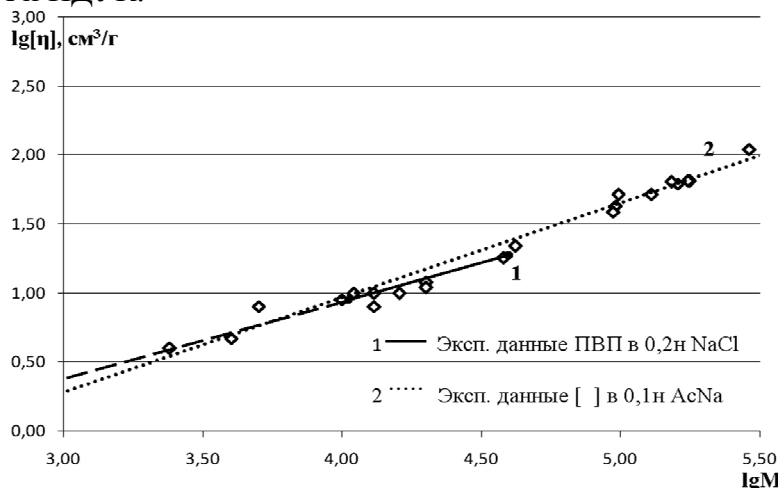


Рис. 4. Зависимость типа М-К-Х для ПВП и его сополимеров с АА и ИДУК

Из рис.4 следует, что вся совокупность результатов измерений для гомополимера и его сополимеров может быть описана едиными зависимостями. Причем, вследствие того, что для сополимеров мы были ограничены диапазоном ММ, мы не видим тенденции к уменьшению наклона к оси ординат при уменьшении ММ, характерную для ПВП (кривая 2, рис.4). Тем не менее, можно считать, что такие зависимости типичны для гибкоцепных полимеров в термодинамически хороших растворителях и является прямым свидетельством влияния объемных

эффектов на гидродинамические характеристики молекул гомо- и сополимеров N-ПВ. Ранее приведённые исследования показали [4,13], что влияние объёмных эффектов на размеры макромолекулярных цепей становится пренебрежимо мало при $L/A \leq 50$, где L – контурная длина цепи молекулы, A – длина статического сегмента Куна. Для ПВП найдено, что это соответствует $M < 40 \cdot 10^3$ Да и для двух диапазонов ММ установлены две пары констант М-К-Х для линейных ПВП в 0,1М водном растворе ацетата натрия (AcNa): $[\eta] = 8,86 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,74}$, для $M > 4 \cdot 10^4$ Да; $[\eta] = 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,56}$, для $M < 4 \cdot 10^4$ Да.

Наличие объёмных эффектов на размеры макромолекул предлагается тестировать по характеру зависимости $M/[\eta] = f(M^{1/2})$ [4,13]. На рис.5 представлены соответствующие данные для ПВП и сополимеров ВП-АА.

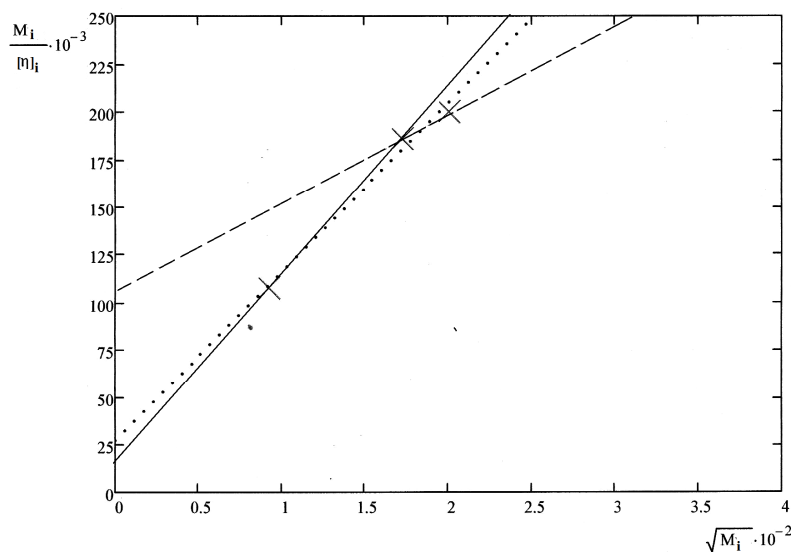


Рис. 5. Влияние объёмных эффектов на размеры макромолекул

Наблюдаемое отклонение от линейной зависимости в области $M \geq 10^4$ Да в сторону оси абсцисс является указанием на объёмное набухание макромолекул. Причём видно, что для ионогенных сополимеров ВП-АА-ИДУК эти эффекты начинают проявляться при более низких значениях ММ, по сравнению с ПВП, где такие бифуркации размеров происходят при $M \approx 40\,000$ Да, а именно при $M \leq 10^4$ Да.

Введение комплексонов, связанных с трикарбонилем Re, приводит к еще большим изменениям гидродинамических объёмов, что проявляется в уширении пиков (рис.2) и увеличении индексов полидисперсности (табл.1) по сравнению с “исходным” СП.

Представляет интерес сравнить $[\eta]$ и $\bar{M}\eta$ для ПВП, полученные экспериментально методом вискозиметрии и рассчитанные по большому массиву имеющихся в литературе констант М-К-Х для ПВП в водных растворах [10] (табл.2).

Для сравнения пригодности использования для расчетов ММ констант М-К-Х, найденных для других классов полимеров (т.н. «относительных» ММ), часть расчетов ММ сополимеров проводилась по константам М-К-Х для поливинилформамида (ПВФА): $[\eta] = 10,74 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,76}$. Для ПВП использовали константы для ПВП с ММ < 40000 : $K = 5 \cdot 10^{-4}$; $a = 0,56$ [3], табл.3.

Таблица 1. Молекулярные характеристики СП, рассчитанные по константам М-К-Х для ПВП с ММ, лежащими в 2-х диапазонах $40\ 000 < \text{ММ} < 40\ 000$ Да в различных элюентах.

К=5*10 ⁻⁴ , α=0.56, ММ < 40 000 Да Образец №2144; $\bar{M}_\eta=8600$ Да					
Исследуемый объект	RT, min.	M _p	\bar{M}_n	\bar{M}_w	PDI
ПВП (ИДУК) (в воде)	9.39	10600	8600	10800	1.25
ПВП (ИДУК) (в воде) + Re	9.36	11000	6800	11200	1.66
ПВП (ИДУК) (в 0.2М NaCl)	9.35	11200	7200	19000	2.66
ПВП (ИДУК) + Re (в 0.2М NaCl)	9.32	11600	6200	15200	2.43
К=8.86*10 ⁻⁵ , α=0.74, ММ > 40 000 Да Образец №2245; $\bar{M}_\eta=29750$ Да					
Исследуемый объект	RT, min	M _p	\bar{M}_n	\bar{M}_w	PDI
ПВП (ИДУК) (в воде)	7.47	36300	33900	34800	1.03
ПВП (ИДУК) (в воде) + Re	7.37	37500	35100	35900	1.02
ПВП (ИДУК) (в 0.2М NaCl)	7.27	38800	34300	36200	1.06
ПВП (ИДУК) + Re (в 0.2М NaCl)	7.26	38900	33700	37600	1.11
RT - время удерживания; M _p – ММ при максимуме пика; \bar{M}_n - среднечисленная ММ; \bar{M}_w - средневесовая ММ; PDI - индекс полидисперсности (\bar{M}_w/\bar{M}_n)					

В табл.1 приведены СММ и полидисперсность СП в элюенте – растворителе H₂O и H₂O + 0,2М NaCl. Рассчитанные для констант М-К-Х для ММ > 40 000 Да: К=8,86· 10⁻⁵; α=0,74 и ММ < 40 000 Да: К=5· 10⁻⁴; α=0,56.

Таблица 2. Расчетные $[\eta]$ и \bar{M}_η – 0,2М NaCl в H₂O

Наименование образца	№	К*10 ⁻⁵	α	$[\eta]$, dl/g	\bar{M}_η	M _p	\bar{M}_n	\bar{M}_w
№2144 (ПВП с АА 9 000 Да) $\bar{M}_\eta=8600$ $[\eta]=0.08$ dl/g	1	22	0.65	0.09	10312	9743	9039	10503
	2	31	0.61	0.09	10903	9894	9144	10705
	3	23.2	0.65	0.09	10065	9435	8753	10170
	4	14	0.7	0.09	10302	9781	8994	10638
	5	50						
№2245 (ПВП с АА 30 000 Да) $\bar{M}_\eta=29750$ $[\eta]=0.16$ dl/g	1	22	0.65	0.2	36579	35456	33910	37072
	2	31	0.61	0.19	38342	37157	35450	38947
	3	23.2	0.65	0.21	35420	34332	32836	35897
	4	14	0.7	0.21	35072	34003	32612	35453
	5	50	0.56	0.19	39530	38300	36417	40282
	6	33.8	0.63	0.23	31959	30975	29589	32426
	7	4.1	0.85	0.26	29235	28364	27395	29368
	8	19	0.68	0.22	33108	32095	30749	33501
	9	13	0.68	0.18	41498	40230	38542	41991
	10	56.5	0.55	0.19	39104	37886	35996	39875
	11	67.6	0.55	0.21	34831	33746	32063	35517
	12	17	0.67	0.2	37655	36502	34951	38122
	13	8.86	0.74	0.21	35893	34806	33451	36216

Таблица 3. Молекулярные характеристики СП на основе N-ВП и АА с различными комплексонами. Расчет по константам М-К-Х для ПВП (1) и ПВФА (2)

№	Исследуемый СП	Растворитель, 20 ⁰ С	R _t	M _p ¹ / M _p ²	\bar{M}_n^1 / \bar{M}_n^2	\bar{M}_w^1 / \bar{M}_w^2	R _t ¹ / R _t ²
1	ПВП-АА (ИДУК)	H ₂ O	9.39	8600/ 10200	5800/ 9600	8700/ 10600	1.49/ 1.1
2	ПВП-АА (ИДУК)+Re	H ₂ O	9.36	8900/ 10600	6200/ 5900	9000/ 11000	1.46/ 1.87
3	ПВП-АА (ИДУК)	H ₂ O в 0.2М NaCl	9.35	9000/ 10800	5900/ 5100	17300/ 12800	2.93/ 2.51
4	ПВП-АА (ИДУК)+Re	H ₂ O в 0.2М NaCl	9.32	9400/ 11300	5200/ 4900	13300/ 11200	2.59/ 2.30
5	ПВП-АА (ИДУК)	H ₂ O	7.47	28900/ 40200	27000/ 37100	28000/ 38400	1.03/ 1.04
6	ПВП-АА (ИДУК)+Re	H ₂ O	7.37	29800/ 41700	28000/ 38700	28600/ 39800	1.02/ 1.03
7	ПВП-АА (ИДУК)	H ₂ O в 0.2М NaCl	7.27	30800/ 43300	27300/ 37600	28800/ 40200	1.05/ 1.07
8	ПВП-АА (ИДУК)+Re	H ₂ O в 0.2М NaCl	7.26	31000/ 43500	26900/ 36700	30000/ 42100	1.11/ 1.15

RT - время удерживания; M_p - ММ при максимуме пика; \bar{M}_n - среднечисленная ММ; \bar{M}_w - средневесовая ММ; PDI - индекс полидисперсности (\bar{M}_w/\bar{M}_n), индекс 1 отвечает расчетам по константам М-К-Х для ПВП, индекс 2 – расчет по константам М-К-Х для ПВФА

Из представленных в табл.2,3 данных видно, что более наиболее хорошая сходимость экспериментально определенных $M\eta$ (метод вискозиметрии) и рассчитанных по результатам ВЭЖХ-анализа в диапазоне ММ $\geq 10\ 000$ Да получаются при использовании констант М-К-Х: $K=5 \cdot 10^{-4}$, $\alpha=0.56$ для сополимеров N-ВП-АА; N-ВП-АА-ИДУК; N-ВП-АА-ИДУК+Re при применении в качестве элюентов-растворителей водных солевых растворов.

Заключение

Таким образом, экспериментальные и расчетные данные по СММ, полидисперсности (\bar{M}_w/\bar{M}_n), характеристической вязкости показывают возможность использования УКЗ Бенуа для расчета молекулярных характеристик сополимеров виниламидов с аминоксодержащими сомономерами методами высокоэффективной эксклюзионной жидкостной хроматографии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 12-08-01016-а, № 10-08-00963-а.

Список литературы

1. Панарин Е.Ф., Ушакова В.Н. Сополимеры N-винилпирролидона как носители биологически активных веществ // Полимеры медицинского назначения. М. 1988. С.66-94.
2. Панарин Е.Ф., Сантурян Ю.Г., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А. Способ получения водорастворимых гомо- и сополимеров виниламина. Пат. РФ № 2243977. Бюлл. изобр. 2005. № 8.
3. Тихонова Л.И., Самойлова О.И., Панарин Е.Ф., Яшунский В.Г. Высокомолекулярные комплексоны на основе сополимеров винилпирролидона и виниламина // Высокомолекулярные соединения. 1973. Т.15 Б. № 12. С.874-877.
4. Павлов Г.М., Панарин Е.Ф., Корнеева Е.В., Курочкин К.В., Байков В.Е., Ушакова В.Н. Гидродинамические свойства молекул поливинилпирролидона по данным седиментационно-диффузионного анализа и вискозиметрии // Высокомолекулярные соединения. 1990. Т.32. № 6. С.1190-1196.
5. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Панарин Е.Ф. Корреляция гидродинамических характеристик макромолекул и их удерживаемых объемов в ГПХ // Вестник Ленинградского университета. 1991. Физикохимия. Сер. 4. № 3. С. 97-99.
6. 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 // Высокомолекулярные соединения. 2004. Т. 64 А. № 10. С.1732-1737.
7. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М., Химия. 1978. С.192-202.
8. Нефедов П.П., Лавренко П.Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Химия. 1979. С.140-142.
9. Боймирзаев А.С., Нестеров В.В., Беленький Б.Г. Об универсальной калибровке в эксклюзионной хроматографии поливинилпирролидона и полистирола в диметилформамид // Высокомолекулярные соединения. 1986. Т. 28 А. № 12. С. 2633-2626.
10. Панарин Е.Ф., Тарасова Н.Н., Горбунова О.П. Сополимеризация N-винилпирролидона с моноаллиламониевыми солями // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. № 11. С.2525-2530.
11. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства // М.,Наука. 1998. С.90-95.
12. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М., Наука. 1970. С. 98-102.
13. Pavlov G.M. Size and density spectra of macromolecules obtained from hydrodynamic data // European Physical Journal. 2007. E 22. P. 171-180.

Красиков Валерий Дмитриевич - д.х.н., в.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, (812) 323-71-01

Горшков Николай Иванович - к.х.н., с.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург

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

Gorshkov Nikolay Ivanovich - PhD, senior researcher, Institute of Macromolecular Compounds Russian Academy of Sciences, St.Petersburg

Малахова Ирина Ивановна - к.х.н., с.н.с.,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
высокомолекулярных соединений Российской
академии наук, Санкт-Петербург

Мурко Андрей Юрьевич - студент Санкт-
Петербургского государственного
технологического института, Санкт-Петербург

Похвощев Юрий Владимирович - м.н.с.,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
высокомолекулярных соединений Российской
академии наук, Санкт-Петербург

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

Murko Andrei Yu. - student, St.Petersburg
State Technological Institute, St.Petersburg

Pohvoshev Yurii V. - researcher, Institute of
Macromolecular Compounds Russian Academ,
St.Petersburg