

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертационную работу Смирновой Анны Васильевны «Конформационное поведение линейных и звездообразных полидигидрооксазинов и фазовое разделение в их водно-солевых растворах», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертационная работа Смирновой Анны Васильевны связана с изучением конформационных свойств полимеров сложной структуры и с рассмотрением фазового равновесия в водно-солевых растворах звездообразных полидигидрооксазинов. Рассматриваемое исследование важно не только с точки зрения получения ценной информации о конформации звездообразных полимеров и об особенностях их физико-химических характеристик по сравнению с таковыми для аналогичных линейных макромолекул, но и в связи с большим интересом к возможному применению термочувствительных полимеров рассматриваемого класса в различных технологических разработках, включая биомедицинские приложения. Это говорит об актуальности темы исследования. Сравнительный анализ влияния химического строения на конформационные характеристики и функциональные особенности изучаемых полимеров, в частности, на их поведение в водно-солевых растворах, на фазовые переходы в таких системах позволил получить ценные результаты, новизна и практическое значение которых не вызывают сомнений. Следует подчеркнуть, что для ряда полимеров отмечена их высокая способность связывать нерастворимые в воде лекарственные формы, что указывает на перспективу их использования для доставки лекарств *in vivo*.

Объектами исследования в диссертационной работе являются линейные и звездообразные поли-2-алкил-5,6-дигидрооксазины (ПАОЗин). Для последних число лучей составляло 4 или 8 с каликс[*n*]ареновым ($n = 4, 8$) центром ветвления. В работе использованы также поли-2-этил-5,6-

дигидрооксазин и поли-2-изопропил-5,6-дигидрооксазин. Для линейного и звездообразного четырехлучевого поли-2-этил-5,6-дигидрооксазинов были использованы гомологические ряды. Следует отметить продуманный подход к выбору объектов исследования, растворителей, а также взаимодополняющих современных экспериментальных методик, используемых в работе.

Основные результаты работы опубликованы в авторитетных рецензируемых научных журналах и представлены на всероссийских и международных конференциях.

Структура диссертации Смирновой А. В. традиционна. Она состоит из Введения, трех глав и Заключения. Список цитированной литературы содержит 167 наименований. Экспериментальные данные представлены в виде 6 таблиц и 55 рисунков. Работа изложена на 124 страницах. Следует отметить, что диссертация написана хорошим языком, прекрасно оформлена, практически не содержит опечаток и других недостатков оформления.

Во Введении отмечены актуальность темы диссертации, новизна и практическая значимость выполненной работы, сформулирована цель работы, перечислены конкретные задачи, методы и объекты исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту. Отмечены также обоснованность и достоверность результатов проведенных исследований и выводов, даны сведения об апробации работы, личном вкладе автора, о структуре работы и количестве публикаций по теме исследования.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы по теме исследования. Она содержит общие сведения, описание подходов к синтезу линейных поли-2-алкил-5,6-дигидрооксазинов и поли-2-алкил-2-оксазолинов, анализ их гидродинамических и конформационных свойств, а также термочувствительности. Вторая часть главы посвящена рассмотрению существующих в настоящее время сведений о соответствующих звездообразных полимерах, о влиянии архитектуры на их свойства. Глава заканчивается формулировкой цели исследования и постановкой задач.

Вторая глава диссертации включает описание объектов исследования, о которых уже было сказано выше, а также используемых в работе методов исследования. Для определения молекулярных масс и гидродинамических характеристик полимеров использовали методы статического и динамического рассеяния света, капиллярную вискозиметрию разбавленных растворов. В качестве вспомогательных методов использовали рефрактометрию и денситометрию. Для рассмотрения процессов самоорганизации в водно-солевых растворах термочувствительных полимеров использовали микрокалориметрию, светорассеяние и турбидиметрию. Набор экспериментальных методов позволил автору получить взаимосогласованные данные, что обеспечило достоверность полученных результатов и обоснованность сформулированных выводов.

Основные экспериментальные данные, их анализ, обобщение и формулировка основных положений, на базе которых в работе формулируются выводы, составляют содержание главы 3 «Результаты и их обсуждение». Это центральная глава диссертации. Она разделена на 6 частей (разделов), в первых четырех анализируются структурные, гидродинамические и конформационные свойства линейных и звездообразных поли-2-алкил-5,6-дигидрооксазинов, их самоорганизация в водных растворах при комнатной температуре, а также влияние температуры на характеристики этих полимеров. Рассмотрению термочувствительности линейных и звездообразных поли-2-алкил-5,6-дигидрооксазинов в водно-солевых растворах посвящена 5 часть третьей главы, которая содержит подразделы, посвященные самоорганизации этих полимеров в водно-солевых растворах при комнатной температуре и рассмотрению температурных зависимостей характеристик их водно-солевых растворов при нагревании. Заключительный шестой раздел главы 3 посвящен рассмотрению длительности процессов установления равновесия после скачкообразного изменения температуры в водно-солевых растворах поли-2-алкил-5,6-дигидрооксазинов.

Все приведенные в работе экспериментальные данные являются оригинальными, они получены с помощью информативных методов, условия экспериментов подробно описаны. Все поставленные в работе задачи успешно решены. Убедительно с использованием разных методик анализа результатов гидродинамических исследований проведена оценка равновесной жесткости ПЭОЗин и объемных эффектов для его растворов в 2-нитропропане, проанализирован результат удлинения мономерного звена полимеров рассматриваемого класса (ПЭОЗин, ПЭОЗол) на СН₂-группу с точки зрения равновесной жесткости цепи. Автореферат полностью отражает содержание диссертации

Замечания и вопросы.

1. На рис. 24 малый наклон зависимости 2, принимая во внимание погрешность измерений, указывает на малую роль объемных эффектов (малое значение параметра В, связанного с исключенным объемом сегмента или вторым вириальным коэффициентом) в исследуемой системе. Вместе с тем, показатель степени в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для тоже системы свидетельствует о заметных объемных эффектах. Как можно прокомментировать этот результат?
2. Вывод о том, что «форма макромолекул звездообразных ПАОЗин не является сферической и/или растворитель проникает внутрь макромолекул звездообразных полимеров (протекание)» (стр. 66) выглядит не вполне убедительно. На стр. 67 указано, что «контурная длина лучей в 2 – 4 раза превосходит величину гидродинамического радиуса» и «лучи имеют свернутую конформацию», что не очень хорошо согласуется с представлением об увеличении протеканности для таких полимеров.
3. Наличие трех мод на рис. 29 при изучении растворов звездообразных полимеров методом ДРС (по сравнению с линейными на рис. 28) при температуре 21°С трактуется как существование агрегатов, причиной

образования которых могут быть взаимодействия гидрофобных каликс[*n*]ареновых ядер. Однако ядра находятся внутри полимера в окружении гидрофильной короны. Как можно объяснить вероятность контактов ядер с последующим формированием агрегатов в такой системе? Кроме того, на стр. 102 указано, что «плотная корона ПАОЗин лучей окружает гидрофобное ядро, что препятствует гидрофобным взаимодействиям и замедляет процессы агрегации». Как понять предполагаемую возможность «образования межмолекулярных водородных связей в результате дегидратации мономерных звеньев ПЭОЗин уже при низких температурах»?

4. Каков механизм влияния концентрации соли на состояние полимеров в водных растворах. Если предполагается появление заряженных групп, то каких (и при каких pH), а если речь идет об изменении активности растворителя с ростом концентрации соли, что дает оценка влияния этого фактора на качество растворителя в изучаемой системе?

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Смирновой А. В. Совокупность полученных в работе экспериментальных данных, обоснованность научных положений и выводов, приведенных в работе, новизна и практическая значимость проведенного исследования позволяют заключить, что диссертация Смирновой Анны Васильевны «Конформационное поведение линейных и звездообразных полидигидрооксазинов и фазовое разделение в их водно-солевых растворах» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в редакции с изменениями, утвержденными постановлениями Правительства РФ № 335 от 21 апреля 2016 г. и № 426 от 20 марта 2021 г., а её автор Смирнова Анна Васильевна заслуживает

присуждения ей учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7 -Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:
Профессор кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, д. ф. - м. н. по специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения, профессор

Касьяненко Нина Анатольевна

1 декабря 2022 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт - Петербургский государственный университет»
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9
Кафедра молекулярной биофизики и физики полимеров
Тел.: 8 (812) 428-43-88
e-mail: spbu@spbu.ru

личную подпись
Н.А. Касьяненко
И.О. Касьяненко
И.О. Касьяненко
01.12.2022



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/department.html>