

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе и международной деятельности федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет», д-р социол. наук

К.В. Григоричев

2023 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Иркутский государственный университет»

Диссертация «Синтез и свойства сетчатых парных полимеров на основе карбо- и гетероцепных азольсодержащих полимеров» выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

В период подготовки соискатель Акамова Елена Владимировна работала в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации в должностях лаборанта-исследователя, инженера-исследователя, младшего научного сотрудника.

В 2018 году окончила магистратуру ФГБОУ ВО «ИГУ» по направлению 04.04.01 – химия. В 2022 году окончила аспирантуру в Иркутском государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет», по направлению 04.06.01 – химические науки, направленность 02.00.06 (1.4.7.) – высокомолекулярные соединения.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов ФГБОУ ВО «ИГУ» Кижняев Валерий Николаевич.

ВЫПИСКА

из протокола № 6 заседания кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов от 9 марта 2023 года.

Присутствовали:

1. Председатель заседания – О.А. Эдельштейн, канд. хим. наук, доцент, зав. кафедрой теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов;
2. Секретарь заседания – Е.Ф. Рохина канд. хим. наук, доцент;
3. В.Н. Кижняев – д-р хим. наук, профессор;
4. А. Г. Пройдаков – д-р хим. наук, профессор;
5. Ф.А. Покатилов – канд. хим. наук, доцент;
6. В. В. Сараев – д-р хим. наук, профессор;
7. Т.В. Сокольникова – канд. хим. наук, доцент;
8. А.С. Бобков – канд. хим. наук, доцент;
9. А.И. Смирнов – д-р хим. наук, профессор;
10. М.В. Пензик – канд. хим. наук, доцент;
11. Н.С. Гуринович – ст. преподаватель;
12. Г.А. Кузнецова – канд. физ.мат. наук; доцент.

ПОВЕСТКА ДНЯ:

Обсуждение диссертации Акамовой Елены Владимировны: «Синтез и свойства сетчатых парных полимеров на основе карбо- и гетероцепных азолов содержащих полимеров», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия, 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

Научный руководитель – д-р хим. наук, профессор В.Н. Кижняев.

Рецензенты диссертации:

А.И. Смирнов, д-р хим. наук, профессор кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов;

Т.В. Сокольникова, канд. хим. наук, доцент кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов.

СЛУШАЛИ:

Доклад Акамовой Е.В. по диссертационной работе «Синтез и свойства сетчатых парных полимеров на основе карбо- и гетероцепных азолов содержащих полимеров».

Диссертационная работа была выполнена на кафедре теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов химического факультета Иркутского государственного университета.

Тема диссертационной работы Акамовой Е.В. утверждена на заседании Ученого совета 21 декабря 2018 г., протокол №4.

В своем докладе Акамова Е.В. сформулировала цели и задачи работы, отразила основные научные результаты и выводы. Из представленного доклада следовало, что в диссертационной работе на примере хитозана, крахмала и арабиногалактана продемонстрированы универсальные возможности метода введения в структуру полисахаридов N-Н незамещенных тетразольных циклов посредством реакций цианоэтилирования исходных полисахаридов акрилонитрилом с последующим азидированием нитрильных групп цианоэтильных прекурсоров. Предложена методология универсального подхода формирования полимерных сеток (типа “conetworks), построенных из цепочечных фрагментов, принадлежащих разнородным макромолекулам, посредством реакционного смешения полимеров, в структуре которых содержатся «якорные» тетразольные (аминотриазольные) и оксирановые фрагменты, расположенные в разнородных макромолекулах случайным образом. Изучены закономерности реакционного смешения оксирансодержащих поли-*N*-винилпирролидона и поли-*N*-винилкапролактама с аминотриазол- и тетразолсодержащими полимерами ионогенной, гидрофильной и гидрофобной природы. Получены водонабухающие сетчатые парные полимеры полиэлектролитной природы, гидрогели на основе которых проявляют ярко выраженную чувствительность к изменению pH и ионной силы окружающей среды, а также сетки амфи菲尔ной природы, гидрогели которых обладают термочувствительностью. Продемонстрировано, что метод реакционного смешения может быть успешно применен в синтезе гибридных полимерных сеток, сформированных из ковалентно связанных макромолекул синтетических карбоцепных полимеров и макромолекул гетероцепных тетразолированных полисахаридов. Гидрогели на основе полученных сетчатых парных полимеров проявляют полиэлектролитный характер с выраженным pH-чувствительными свойствами. Причем, гидрогели парных полимеров на основе хитозана проявляют полiamфолитную природу.

ВОПРОСЫ ЗАДАВАЛИ:

Д-р хим. наук, проф. Пройдаков А. Г.:

Какими методами определяли степени замещения в тетразолированных полисахаридах?

Соискатель Акамова Е.В.:

Использовали результаты элементного анализа на содержание азота, а также по результатам потенциометрического титрования на содержание кислотных тетразольных циклов. В случае хитозана расчеты проведены с учетом степени деацетилирования исходного хитозана.

Д-р хим. наук, проф. Сараев В. В.:

Какие данные указывают о том, что парные полимеры имеют сетчатое строение?

Соискатель Акамова Е.В.:

Получаемые продукты реакционного смешения ограниченно набухают в жидкостях, что является однозначным критерием сетчатого строения.

Канд. хим. наук, доц. Рохина Е.Ф.:

Скажите о возможном практическом применении полученных полимерных соединений?

Соискатель Акамова Е.В.:

Во-первых, это потенциальные суперабсорбенты воды, носители лекарственных субстанций, сорбенты ионов металлов (включая редкоземельные), гидрогелевые материалы для медицинского применения.

Канд. хим. наук, доц. Сокольникова Т.В.:

Чем обусловлен максимум вязкости водных растворов тетразолсодержащих полисахаридов в щелочной среде?

Соискатель Акамова Е.В.:

Ионизация кислотных тетразольных циклов в щелочной области способствует разворачиванию макромолекулярных клубков, и соответственно увеличению вязкости, данный эффект носит название «полиэлектролитное набухание».

Д-р хим. наук, проф. Пройдаков А. Г.:

Как определить, что продуктом реакции между полимерами является не механическая смесь полимеров, а парный полимер?

Соискатель Акамова Е.В.:

Исходные полимерные реагенты – линейные полимеры, т.е растворимые. Продукты реакции между полимерами – это ограниченно набухающие соединения, т.е имеющие сетчатую структуру. А образование сетчатой структуры возможно только в случае реакции якорных функциональных групп, расположенных в разнородных макромолекулах, что приводит к их ковалентному связыванию.

Канд. хим. наук, доц. Сокольникова Т.В.:

Как влияет соотношение якорных групп на свойства получаемых продуктов?

Соискатель Акамова Е.В.:

Поскольку речь идет о сетчатых полимерах, основным свойством которых является способность к ограниченному набуханию, то одним из основных параметров полученных полимеров является коэффициент набухания в жидких средах. Для всех систем проявляется одна и та же зависимость – с увеличением концентрации якорных групп в структуре макромолекул, степени набухания получаемых парных полимеров всегда снижаются вследствие ужесточения формируемой сетки.

Канд. хим. наук, доц. Сокольникова Т.В.:

Контролировали ли степень связывания реагирующих полимеров?

Соискатель Акамова Е.В.:

Для большинства систем нами определялся выход гель-фракции(выход парного полимера) в ходе реакционного смешения, данные представлены на графиках.

Канд. хим. наук, доц. Эдельштейн О.А.:

Почему не образовалась сетка при сшивании тетразолированного арабингалактана эпоксидной смолой?

Соискатель Акамова Е.В.:

Вероятно, из-за его высокой степени разветвленности, что производило в большей степени к внутримолекулярному сшиванию, нежели к межмакромолекулярному. А именно последнее приводит к формированию пространственной сетки.

ВЫСТУПИЛИ:

Рецензенты диссертации:

А.И. Смирнов, д-р хим. наук, профессор кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов:

Т.В. Сокольникова, канд. хим. наук, доцент кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов.

Д-р хим. наук, проф. А.И. Смирнов:

Постоянно ужесточающиеся требования к физико-химическим свойствам полимеров и эксплуатационным свойствам материалов на их основе приводят к поиску новых методов получения высокомолекулярных соединений. Особый интерес вызывают многокомпонентные полимерные системы, позволяющие сочетать в конечном продукте достоинства каждого компонента. К сожалению, большая часть высокомолекулярных соединений обладает ограниченной совместимостью и в ходе смешения образует гетерогенные системы, что сказывается на их конечных свойствах.

В этом плане большими возможностями обладают процессы реакционного смешения, позволяющие формировать гомогенные смеси на

основе термодинамически несовместимых полимеров, так как в этом случае можно говорить о смешении на молекулярном уровне. Применение реакционного смешения открывает поистине неисчерпаемые возможности для создания новых, в том числе композиционных полимерных материалов, и модификации известных, в том числе промышленных полимеров.

Таким образом диссертационная работа Акамовой Елены Владимировны, посвященная получению и исследованию свойств парных полимеров, получаемых методом реакционного смешения, несомненно, является своевременной и актуальной.

Основные рекомендации – замечания от рецензентов касались непосредственно доклада и иллюстрационного материала к докладу.

1. Предложено сократить доклад по объему представленного материала, но сделать акценты на наиболее важные полученные результаты.

2. Для улучшения восприятия графического материала, рекомендуется использовать цвет в графиках.

Канд. хим. наук, доц. Сокольникова Т.В.:

В целом, несмотря на сделанные замечания, диссертационная работа Акамовой Елены Владимировны является актуальной, логичной, завершённой научно-исследовательской работой, которая характеризуется научной и практической значимостью и выполнена на современном экспериментальном и теоретическом уровне. Диссертационная работа по своим целям и задачам, научной новизне и содержанию соответствует следующим пунктам 3, 7, 9 паспорта специальности – 1.4.3 – Органическая химия и пунктам 3, 4, 8, 9 паспорта специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

ПОСТАНОВИЛИ:

Утвердить следующее заключение о диссертационной работе Акамовой Е.В.

Оценка выполненной соискателем учёной степени работы. Диссертационная работа Акамовой Елены Владимировны относится к фундаментальным исследованиям в области высокомолекулярных соединений и посвящена исследованием процессов реакционного смешения карбо- и гетероцепных полимеров с образованием сетчатых полимерных продуктов склонных к ограниченному набуханию в жидкостях различной природы с образованием стимулочувствительных гелевых систем.

Актуальность темы исследования. Одно из популярнейших в настоящий момент направлений полимерной химии – это создание, так называемых «умных» материалов, способных направленно изменять свои свойства при незначительных изменениях характеристик окружающей среды.

И гели являются наиболее востребованными полимерными системами в плане создания подобных материалов.

Способность гелей к обратимому процессу «набухание – коллапсирование» в узком диапазоне параметров внешней среды имеет широчайшее практическое применение. Это системы преобразования различных видов энергии в механическую работу, системы направленной и контролируемой доставки лекарственных субстанций в живом организме, биосовместимые материалы, элементы мембранных и биотехнологий. Поэтому создание новых стимулочувствительных гелевых систем является весьма интересной и актуальной проблемой.

Личный вклад автора. Автор непосредственно участвовал в разработке и проведении экспериментов, анализе и обсуждении результатов, подготовке публикаций по теме исследования. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

Степень достоверности и апробация результатов подтверждается их хорошей воспроизводимостью, использованием в исследовании современных методов физико-химического анализа и публикацией результатов исследования в высокорейтинговых научных журналах.

Основные результаты работы были представлены в виде докладов на научных конференциях: II Всероссийской школы-конференции, посвященной 100-летию Иркутского государственного университета и 85-летию химического факультета ИГУ (Иркутск, 2018); VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (Пермь, 2019); Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2020» (Москва, 2020); IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2020); XXX, XXXI, XXXII Российской молодёжной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2020, 2021, 2022); XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2022» (Сузdalь, 2022).

Основное содержание работы изложено в 18 публикациях, в том числе в виде 5-ти статей в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, индексируемых базой Web of Science.

Научная новизна работы. На примере хитозана, крахмала и арабиногалактана продемонстрированы универсальные возможности метода введения в структуру полисахаридов N-Н незамещенных тетразольных циклов посредством реакций цианоэтилирования исходных полисахаридов акрилонитрилом с последующим азидированием нитрильных групп цианоэтильных прекурсоров. Предложена методология универсального подхода формирования полимерных сеток (типа “conetworks), построенных из цепочечных фрагментов, принадлежащих разнородным макромолекулам гидрофильных и гидрофобных, ионизующихся и неионогенных, гибко- и жесткоцепных, а порой, и термодинамически не смешивающихся полимеров.

Установлено, что при реакционном смешении термодинамически не смешивающихся полимеров полистирола с полиалкилметакрилатами, природа растворителя определяет количественные параметры процесса формирования парных полимеров, а также структуру и свойства образующейся пространственной сетки. Продемонстрировано, что метод реакционного смешения может быть успешно применен в синтезе гибридных полимерных сеток, сформированных из ковалентно связанных макромолекул синтетических карбоцепных полимеров и макромолекул гетероцепных тетразолированных полисахаридов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложен подход реакционного смешения полимеров с образованием сетчатых парных полимеров, базирующийся на реакции между «якорными» тетразольными и оксирановыми циклами, расположеннымными в разнородных макромолекулах случайнным образом. Подобный подход позволяет осуществлять направленный синтез водосовместимых полимерных сеток, формирующих гидрогели полиэлектролитной и амфи菲尔ной природы. Продемонстрировано, что метод реакционного смешения может быть успешно применен для получения «умных» гидрогелевых систем с выраженными pH- и термочувствительными свойствами.

Научная специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа по своим целям и задачам, научной новизне, актуальности исследований, содержанию и методам исследования соответствует пунктам паспорта специальности 1.4.3 – органическая химия:

П. 3. Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул.

П. 7. Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

П. 9. Поиск новых молекулярных систем с высокоспецифическими взаимодействиями между молекулами.

И пунктам паспорта специальности 1.4.7 – высокомолекулярные соединения:

П. 3. Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров.

П. 4. Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов.

П. 8. Усовершенствование существующих и разработка новых методов изучения строения, физико-химических свойств полимеров в конденсированном состоянии и других свойств, связанных с условиями их эксплуатации.

П. 9. Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих

характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем учёной степени.

1. Кижняев В. Н. Макромолекулярные реакции между оксиран- и карбоксилсодержащими полимерами/ В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, **Е. В. Акамова** // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2019. – №. 1. – С. 38-48.
2. Кижняев В. Н. Синтез и свойства сетчатых парных полимеров на основе поли-N-винилпирролидона/ В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, **Е. В. Акамова** // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2020. – Т. 62. – № 5. – С. 356-363.
3. Кижняев В. Н. Реакционное смешение полистирола с полиалкил(мет)акрилатами и свойства получаемых парных полимеров / В. Н. Кижняев Ф. А. Покатилов, **Е. В. Акамова**// Актуальные проблемы науки Прибайкалья: Сборник статей / Ответственные редакторы И.В. Бычков, А.Л. Казаков. – Иркутск: Иркутский государственный университет, 2020. – С. 113-118.
4. Pokatilov F. Synthesis and properties of tetrazole-containing polyelectrolytes based on chitosan, starch, and arabinogalactan/ F. Pokatilov, **H. Akamova**, V. Kizhnyaev //e-Polymers – 2022. – V. 22, N. 1, P. 203-213.
5. Кижняев В. Н. Влияние низкомолекулярных солей на набухание полиэлектролитных и амфифильных гидрогелей парных полимеров поли-N-винилпирролидона/ В. Н. Кижняев, **Е. В. Акамова**, Ф. А. Покатилов, О. А. Эдельштейн // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2022. – Т. 64. – № 3. – С. 171-178.
6. Кижняев В. Н. Поведение в водных средах гидрогелей парных полимеров с лактамными и триазольными циклами/ В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, **Е. В. Акамова**, О. А. Эдельштейн // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2022. – Т. 64. – № 2. – С. 120-126.
7. **Акамова Е. В.** Гидрогелевые системы на основе тетразолсодержащих полисахаридов/ **Е. В. Акамова**, В. С. Мясникова, Ф. А. Покатилов //XXX Российской молодежной научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». — Екатеринбург, 2020. – Издательство Уральского университета, 2020. – С. 50-50.
8. **Акамова Е. В.** Макромолекулярные реакции карбо-и гетероцепных тетразолсодержащих полимеров/ **Е. В. Акамова**, В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов //XXXII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». — Екатеринбург, 2022. – Издательство Уральского университета, 2022. – С. 19-19.
9. Шакирова А. А. Сорбционная способность тетразолсодержащих биополимеров на основе хитозана по отношению к ионам палладия (2+)/ А. А. Шакирова, **Е. В. Акамова**, Л. П. Шаулина //Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы. – 2020. – С. 156-157.

10. Кашапова Р. И. Сорбционное концентрирование ионов благородных металлов тетразолсодержащим хитозаном/ Р. И Кашапова, А. А. Шакирова, **Е. В Акамова**, Л. П. Шаулина //XXX Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». — Екатеринбург, 2020. – Издательство Уральского университета, 2020. – С. 102-102.
11. Кижняев В. Н. Синтез и свойства conetworks на основе парных полимеров/ В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, **Е. В. Акамова** //Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ" Полимеры-2020". – 2020. – С. 374-374.
12. **Акамова Е. В.** Гидролитическая устойчивость тетразолсодержащих полисахаридов/ **Е. В. Акамова**, В. С. Мясищникова, Ф. А. Покатилов //XXXI Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». — Екатеринбург, 2021. – Издательство Уральского университета, 2021. – С. 12-12.
13. **Акамова Е. В.** Синтез тетразолсодержащих производных крахмала, арабиногалактана и хитозана/ **Е. В. Акамова**, Ф. А. Покатилов //Вестник Иркутского университета. – 2018. – №. 21. – С. 265-266.
14. **Акамова Е. В.** Новый тип тетразолсодержащих гетероцепочных полиэлектролитов/ **Е. В. Акамова**, Ф. А. Покатилов, В. Н. Кижняев //Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ" Полимеры-2020". – 2020. – С. 359-359.
15. Шакирова А. А. Биополимер на основе хитозана как комплексообразующий сорбент для извлечения благородных металлов/ А. А. Шакирова, Р. И. Кашапова, **Е. В. Акамова**, Л. П. Шаулина //Вестник Иркутского университета. – 2020. – №. 23. – С. 279-279.
16. Кижняев В. Н. Эпоксидные соединения, как сшивающие агенты тетразолсодержащих полимеров / В. Н. Кижняев, Ф. А. Покатилов, **Е. В. Акамова**, В. С. Мясищникова // Олигомеры-2022: Сборник трудов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов, Сузdalь, 19–24 сентября 2022 года / Отв. редактор М.П. Березин. Том 2. – Москва-Сузdalь-Черноголовка: Общество с ограниченной ответственностью "Сам Полиграфист", 2022. – С. 126.
17. **Акамова Е. В.** Синтез биополимеров на основе хитозана, арабиногалактана, крахмала посредством введения в их структуру N-H незамещенного тетразольного цикла/ **Е. В. Акамова**, Ф. А. Покатилов // Сборник докладов II Всероссийской школы-конференции, посвященной 100-летию Иркутского государственного университета и 85-летию химического факультета ИГУ БШКХ-2018, 24-28 сентября 2018 г. / ФГБОУ ВО «ИГУ» – Иркутск: Изд-во «Оттиск», 2018. С.13
18. **Акамова Е. В.** Тетразолсодержащие полисахариды/ **Е. В. Акамова**, Ф. А. Покатилов, Л. П. Шаулина // Тезисы VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С.

Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы. Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в кандидатской диссертации Е.В. Акамовой.

Автореферат диссертационной работы соответствует её содержанию.

Диссертационная работа отвечает требованиям пункта 14 "Положения о присуждении учёных степеней", утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и не содержит заимствованных материалов и результатов без ссылок на авторов и источник заимствования.

Диссертация ««Синтез и свойства сетчатых парных полимеров на основе карбо- и гетероцепных азолосодержащих полимеров» рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. – органическая химия и 1.4.7. – высокомолекулярные соединения, в диссертационном совете 24.1.165.01 (Д 003.052.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. Заключение принято на заседании кафедры теоретической и прикладной органической химии и полимеризационных процессов федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет».

Присутствовало на заседании 12 человек. Результаты голосования: «за» – 12 чел., «против» – 0 чел., «воздержались» – 0 чел., протокол № 6 от 9 марта 2023 г.

Зав. кафедрой теоретической и
прикладной органической химии и
полимеризационных процессов
канд. хим. наук, доцент

Секретарь

