

КОЗИНА
Нина Дмитриевна

**ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МИКТОЛУЧЕВЫЕ
ПОЛИАЛКИЛЕНИМИНЫ**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Гатчина
2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Научный руководитель: **Теньковцев Андрей Витальевич,**
доктор химических наук, доцент

**Официальные
оппоненты:** **Давлетбаева Ильсия Муллаяновна,**
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры технологии
синтетического каучука Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»

Фетин Петр Александрович,
кандидат химических наук, доцент кафедры
химии высокомолекулярных соединений
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Санкт-Петербургский
государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт синтетических
полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук

Защита диссертации состоится « 9 » апреля 2026 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 75.1.082.01 на базе федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., 31, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ (Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1, тел.: +7 (84371) 460-44) и на сайте по адресу:

https://www.pnpi.nrcki.ru/images/nauka/dissovet/75108201/KozinaND/Диссертация_Козина.pdf

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим отправлять по адресу:

188300, Россия, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1, Диссертационный совет 75.1.082.01, e-mail: dissovet_macro@pnpi.nrcki.ru

Автореферат разослан « » _____ 2026 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Кононова Светлана Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований. Звездообразные полимеры занимают особое место в науке о полимерах вследствие их необычного, по сравнению с линейными макромолекулами, поведения в растворах и расплавах. За последние годы достигнуты значительные успехи в развитии методов синтеза звездообразных полимеров с использованием методов анионной, катионной и контролируемой радикальной полимеризации. Как известно, симметричные звездообразные полимеры представляют собой простейший классический тип разветвленных молекул, поэтому их поведение в селективных растворителях, в расплаве, в массе или на границе раздела фаз характеризует влияние разветвленности и химической природы лучей на практически все значимые свойства полимеров. Интерес к сферическим щеткам со смешанным строением лучей исключительно высок, что связано с широкими возможностями практического использования полимеров данного класса. Приоритетными направлениями в настоящее время считаются медицина, биотехнология и биоинженерия.

В последнее время объектами особого внимания являются звездообразные биосовместимые и стимул-чувствительные полимеры, широко используемые для разработки так называемых “умных” полимерных материалов, которые, например, могут быть использованы для контролируемой доставки лекарственных препаратов в пораженный орган. К этому классу полимеров относятся поли(2-алкил-2-оксазолин)ы и поли-(2-алкил-5,6-дигидро-4Н-оксазин)ы, представляющие собой N-ацилированные полиэтилен- и 1.3-полипропиленимины соответственно. Биосовместимость, нетоксичность, устойчивость к ферментам, способность к образованию комплексов с низкомолекулярными соединениями, термочувствительность в водных растворах позволяют рассматривать эти полимеры в качестве перспективной основы для средств доставки лекарственных препаратов.

Широкие перспективы практического применения термочувствительных ацилированных полиалкилениминов стимулировали исследования в области синтеза и изучения свойств разветвлённых полимерных систем, в том числе звездообразных полимеров с поли(2-алкил-2-оксазолин)- и поли(2-алкил-5.6-дигидро-4Н-оксазин)овыми лучами. Хорошо известно, что физико-химические свойства звездообразных полимеров в значительной степени определяются структурой их центра ветвления. В частности, наличие в центре звездообразного полимера макроциклического фрагмента, способного к комплексообразованию, обуславливает возможность образования соединений включения типа “гость – хозяин” с органическими и неорганическими субстратами.

Описанные в литературе звездообразные поли(2-алкил-2-оксазолин)ы в большинстве своём относятся к звездообразным полимерным системам с низкомолекулярными центрами ветвления простой структуры пентаэритритного, бензильного и аллильного типов, обладающими низкой функциональностью. Известно лишь небольшое число работ, посвящённых синтезу звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов сложной архитектуры с функциональными макроциклическими, полимерными или гибридными центрами ветвления металлорганического типа. Показано, что, благодаря своим физико-химическим свойствам, эти полимерные системы перспективны для применения в различных биомедицинских приложениях. Тем не менее, сведения о закономерностях проявления свойств аналогичных полимеров сложной архитектуры разрознены, а систематические исследования зависимостей физико-химических свойств звездообразных поли-N-ацетилалкилениминов от их молекулярной массы,

химического строения полимерных лучей и конфигурации центра ветвления не проводились. Недостаточный объём экспериментального материала, полученного на сегодняшний день, существенно сдерживает решение фундаментальной задачи по установлению корреляции между структурой и свойствами сферических щеток данного типа. Это определяет **актуальность** задачи по разработке новых синтетических подходов к получению звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов и поли(2-алкил-5.6-дигидро-4Н-оксазин)ов с функциональным макроциклическим центром ветвления и заданными молекулярно-массовыми, а также структурными характеристиками лучей различной природы.

Целью настоящей диссертационной работы является разработка новых подходов к синтезу звездообразных термочувствительных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов/поли(2-алкил-5.6-дигидро-4Н-оксазин)ов/полиэтиленоксидов, содержащих лучи различной химической структуры.

Для достижения указанной цели были решены **следующие задачи**:

- Синтез полифункциональных обрывателей гидразидного типа на основе тетра(окта)кис(карбоксиметокси)каликс[4,8]арена;
- Установление оптимальных условий синтеза звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов с каликс[n]ареновыми центрами ветвления методом «прививка на» с использованием в качестве обрывателя гексааза[2₆]ортопарациклофана, гидразидов тетра(окта)кис(карбоксиметокси)каликс[4,8]арена, а также структурно-аналогичных сульфонилгидразидов;
- Синтез образцов звездообразных сферических щеток миктоструктуры, содержащих лучи поли(2-алкил-2-оксазолин)ов, поли(2-алкил-5.6-дигидро-4Н-оксазин)ов, полиэтиленоксида с каликс[n]ареновым центром ветвления;
- Исследование термочувствительности синтезированных звездообразных полимеров;
- Количественное определение гидрофильно-гидрофобного баланса в зависимости от строения полимеров исследуемого типа;
- Исследование процессов самоорганизации синтезированных звездообразных полимеров в водных растворах, определение критических концентраций мицеллообразования.

Методы исследования: для получения полифункциональных инициаторов, обрывателей, модельных соединений и мономеров использовались современные методы органического синтеза, выделения и очистки целевых соединений, в том числе фракционная перегонка, флеш-хроматография, дробная кристаллизация и др.

Для исследования структуры синтезированных полифункциональных инициаторов и звездообразных полимеров использовали методы ¹H-, ¹³C-ЯМР спектроскопии и абсорбционной спектроскопии в видимом и ультрафиолетовом диапазоне спектра, а также методы количественного элементного анализа. Анализ молекулярно-массовых характеристик звездообразных полимеров проводили методами статического и динамического светорассеяния, диффузии и седиментации. Для определения молекулярно-массовых характеристик полимерных лучей синтезированных звездообразных полимеров использовали метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Термочувствительные свойства синтезированных звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов изучали с применением метода турбидиметрии и статического светорассеяния. Определение критической концентрации мицеллообразования синтезированных полимеров в водных растворах проводили методом солюбилизации гидрофобного красителя с применением абсорбционной спектроскопии.

Научная новизна работы состоит в том, что:

- Впервые осуществлен синтез звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-5,6-дигидро-4Н-оксазинов методом «прививка на» с использованием в качестве обрывателей гидразидов тетра(окта)кис(карбоксиметокси)каликс[4,8]арена, а также гексааза[2₆]ортопарациклофана (по ИЮПАК номенклатуре - 1,4,11,14,21,24-гексааза-(2,3:12,13:22,23)-трибутено-(6,9:16,19:26,29)-триэтен-2Н,3Н,12Н,22Н,23Н - (30)-аннулен);
- Синтезированы новые обрыватели гидразидного типа на основе каликс[4]- и каликс[8]аренов с терминирующими группами, введенными как в нижний, так и в верхний кольцевой обод макроцикла;
- Впервые, при использовании звездообразных полиоксазолинов с каликсареновым центральным ядром, функционализированных гидразидными группами по противоположному ободу макроцикла, синтезированы сферические полимерные щетки со смешанной структурой привитых цепей, содержащих лучи поли-2-алкил-2-оксазолина, поли-2-алкил-5,6-дигидро-4Н-оксазина и полиэтиленоксида;
- Установлена взаимосвязь между химическим строением лучей, конфигурацией макроциклического центра ветвления, молекулярно-массовыми характеристиками звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов и физико-химическими свойствами их водных растворов.

Практическая значимость работы состоит в том, что разработанные новые подходы к получению звездообразных термочувствительных сферических щеток заданной структуры с макроциклическими каликс[4]- и каликс[8]ареновыми центрами ветвления существенно расширяют синтетический потенциал химии поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-5,6-дигидро-4Н-оксазинов. Показано, что синтезированные звездообразные полимеры проявляют термочувствительные свойства в водных растворах и могут образовывать водорастворимые полимерные комплексы с гидрофобными органическими соединениями, в том числе, с компонентами нефти, что позволяет рассматривать возможность их практического применения для очистки объектов загрязненных нефтепродуктами.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Гидразиды карбоновых и сульфокислот могут быть использованы в качестве обрывателей цепи поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-5,6-дигидро-4Н-оксазинов, что в случае полифункциональных гидразидов может быть эффективно применено для синтеза звездообразных полимеров с макроциклическим центром ветвления;
- Применение сульфонилхлоридных производных каликс[*n*]аренов в качестве полифункциональных инициаторов для синтеза звездообразных полимеров, с последующей их функционализацией гидразидными группами и использованием полученных соединений для обрыва растущих цепей 2-алкил-2-оксазолинов, является эффективным подходом к синтезу сферических щеток со смешанной структурой лучей (микто-(μ)-звездообразным структурам);
- Водные растворы сферических миктощеток с привитыми поли(2-алкил-2-оксазолин)овыми цепями характеризуются одним температурно-индуцированным фазовым переходом, причем его температура в большей степени определяется гидрофобным блоком;
- Звездообразные поли(2-алкил-2-оксазолин)ы образуют водорастворимые полимерные комплексы с низкомолекулярными гидрофобными органическими соединениями и ионами редкоземельных элементов, пригодными для

использования как в биомедицинских приложениях, так и для очистки природных объектов от загрязнения нефтепродуктами.

Обоснованность и достоверность результатов проведённых исследований и выводов на их основе обеспечивается комплексным исследованием синтезированных объектов, установлением и подтверждением их химической структуры с использованием современных экспериментальных методов, воспроизводимостью экспериментальных данных, согласованностью полученных характеристик и зависимостей с имеющимися в литературе данными.

Апробация работы: основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: 8th International Bakeev conference “Macromolecular nanoobjects and Polymer nanocomposites (2020), II Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры» (2021), 16-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (2022), XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (2023), XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (2023), Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (2023).

Работа выполнена в лаборатории “Анизотропных и структурированных полимерных систем” филиала федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений в соответствии с планом научно-исследовательской работы филиала и при финансовой поддержке грантов РФФИ 23-13-00205, РФФИ 22-23-00280 и гранта президента МК-2699.2021.1.3.

Публикации: по материалам диссертации опубликованы 14 статей в отечественных и зарубежных журналах и тезисы 21 доклада на научных конференциях и симпозиумах.

Личный вклад автора состоял в непосредственном участии на всех этапах работы: постановке задач, выполнении всех экспериментальных исследований, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов, а также подготовке докладов и публикаций.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, выводов, списка цитированной литературы (190 наименований). Работа изложена на 154 страницах и содержит 13 таблиц и 68 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи работы, определена научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Обзор содержит анализ современного состояния исследований в области синтеза миктолучевых полимеров. Рассмотрены основные подходы, которые применяются в настоящее время при получении миктозвздообразных полимерных структур, а также особенности использования различных полимеризационных

процессов в синтезе миктозвздообразных полимеров. Формулируются задачи диссертационной работы.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В главе приведены характеристики исходных реагентов, описания методик синтеза терминирующих агентов и проведения полимеризации, а также методы изучения синтезированных звездообразных полимеров.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1.1. Выбор объекта для использования в качестве терминирующего агента

Подход «прививка на» подразумевает наличие мультифункционального терминирующего агента для обрыва растущих линейных полимерных цепей полиалкилениминов. Азотсодержащие нуклеофилы, в частности, амины, являются эффективными обрывателями цепи в катионной полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов и 2-алкил-5,6-дигидро-4Н-оксазинов. Гидразиды карбоновых кислот обладают близкой к аминам нуклеофильностью, и, вероятно, могут быть использованы для обрыва катионной полимеризации полиоксазолинов и в случае гидразидов каликс[*n*]аренкарбоновых кислот - для синтеза звездообразных полимеров с каликс[*n*]ареновым ядром при использовании подхода «прививка на».

Синтез звездообразных полиоксазолинов с использованием предложенного подхода был разработан на примере тетрафункционального гидразида тетра-кис(карбоксиметокси)каликс[4]арена с живыми олигомерами поли-2-этил-2-оксазолина. Терминирующий агент синтезирован по схеме, представленной на Рисунке 1. Структура тетрагидразида тетра-кис(карбоксиметокси)каликс[4]арена установлена методом ¹H ЯМР-спектроскопии (Рисунок 2).

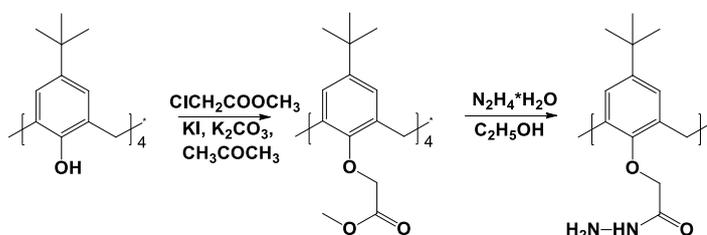


Рисунок 1 – Схема синтеза терминирующего агента

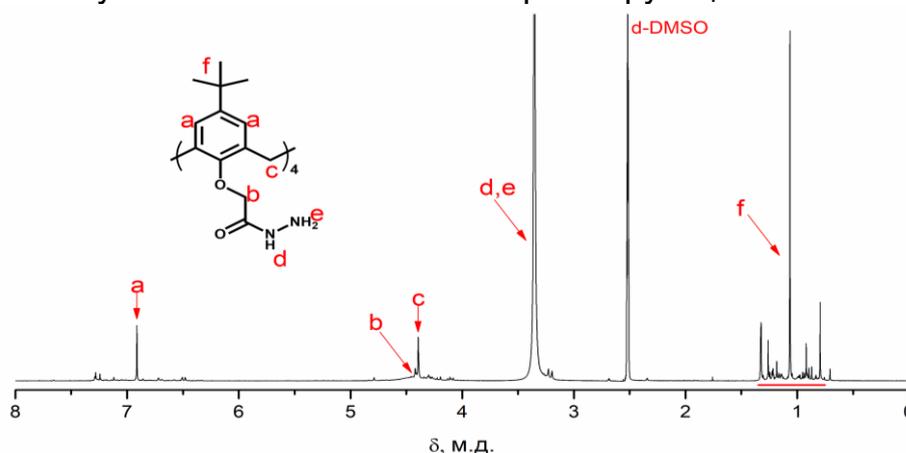


Рисунок 2 – Спектр ¹H ЯМР тетрафункционального гидразида каликс[4]арена

Линейные живые олигомеры поли-2-этил-2-оксазолина были получены катионной полимеризацией 2-этил-2-оксазолина с использованием метилового

эфира п-толуолсульфоновой кислоты в качестве инициатора в условиях, обеспечивающих отсутствие реакции необратимого обрыва (Рисунок 3).

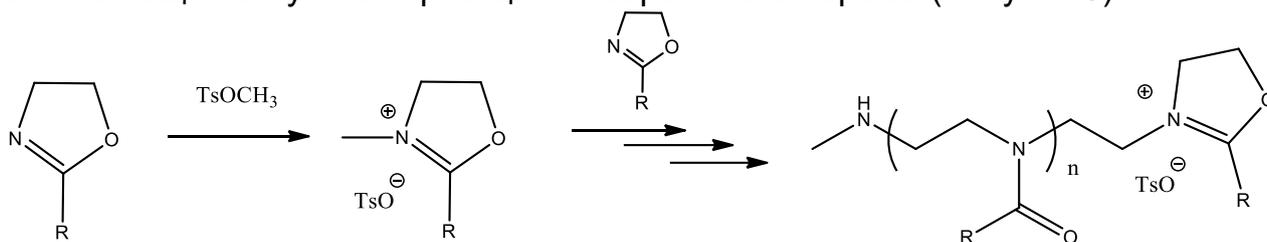


Рисунок 3 – Схема синтеза линейных поли-2-алкил-2-оксазолинов живой катионной полимеризацией

Спектры ^1H ЯМР поли-2-этил-2-оксазолиновых лучей содержали уширенные сигналы протонов основной цепи (3,5 м.д.) и характерные сигналы протонов боковых фрагментов (2,53-2,16 м.д.), что доказывает структуру олигомеров.

Звездообразные полимеры получали терминированием полимеризации мультифункциональным агентом – тетрагидразидом тетра-кис(карбоксиметокси)-каликс[4]арена (Рисунок 4).

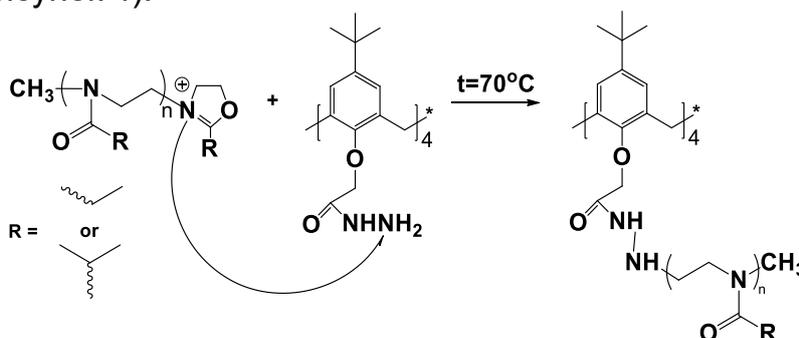


Рисунок 4 – Обрыв полимеризации поли-2-этил-2-оксазолина мультифункциональным терминирующим агентом

Наличие в спектрах ЯМР сигналов боковой цепи и уширенных сигналов основной цепи, характерных для линейных поли-2-алкил-2-оксазолинов, подтверждает присоединение лучей к макроциклическому ядру каликс[4]арена. Кроме того, в спектрах образца присутствуют сигналы ароматических протонов каликс[4]арена (6,50 м.д.) и протонов концевых метильных групп лучей (3,05 м.д.) (Рисунок 5).

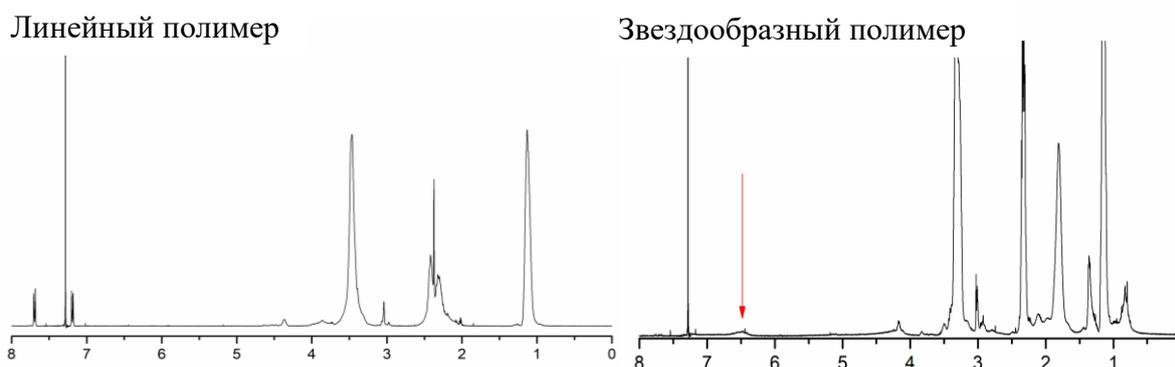


Рисунок 5 – Спектры ^1H ЯМР. Сравнение линейных и звездообразных образцов поли-2-этил-2-оксазолина

Принципиальным вопросом в синтезе звездообразных полимеров является доказательство соответствия числа лучей в синтезированном полимере заявленному их количеству. Наиболее часто используемым приемом для проведения реакций с количественным выходом является использование избытка одного из реагентов. С целью определения необходимого избытка «живых» полиоксазолиновых цепей была проведена серия экспериментов с варьированием соотношения олигооксазолин/гидразид.

Было показано, что, для достижения количественной функционализации, молярное соотношение реагентов должно быть не менее 1:6. Такой избыток растущих цепей приводит к полному превращению всех четырёх гидразидных центров тетрагидразида тетра-кис(карбоксиметокси)каликс[4]арена.

Следуя разработанной методике синтеза, были получены образцы четырёхлучевых поли-2-алкил-2-оксазолинов, характеристики которых приведены в таблице 1. Рассчитанное количество лучей близко к теоретическому, что свидетельствует о полном присоединении лучей во всех положениях каликс[4]аренового макроцикла.

Таблица 1 – Молекулярно-массовые характеристики 4-х лучевых звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов с каликс[4]ареновым центром ветвления

Образец	M_w лучей, г·моль ⁻¹	M_w полимера, г·моль ⁻¹	$\bar{D}=M_w/M_n$	Число лучей f
K[4]арен PEtOx	1000	4400	1,17	3,7
K[4]арен PiPrOx	1400	6500	1,25	4,1

*Et – этил, iPr – изопропил.

По аналогичной методике синтезирована серия звездообразных поли-2-этил-5,6-дигидро-4Н-оксазинов с каликс[4]ареновым центром ветвления.

3.1.2. Синтез звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов с гидразидами каликс[8]арена в качестве обрывателя

Для получения полифункциональных обрывателей с большим числом функциональных групп были синтезированы гексадекагидразид окта-кис(карбоксиметокси)окта-кис-сульфонилкаликс[8]арена и шестнадцатилучевые полиоксазолины по схеме:

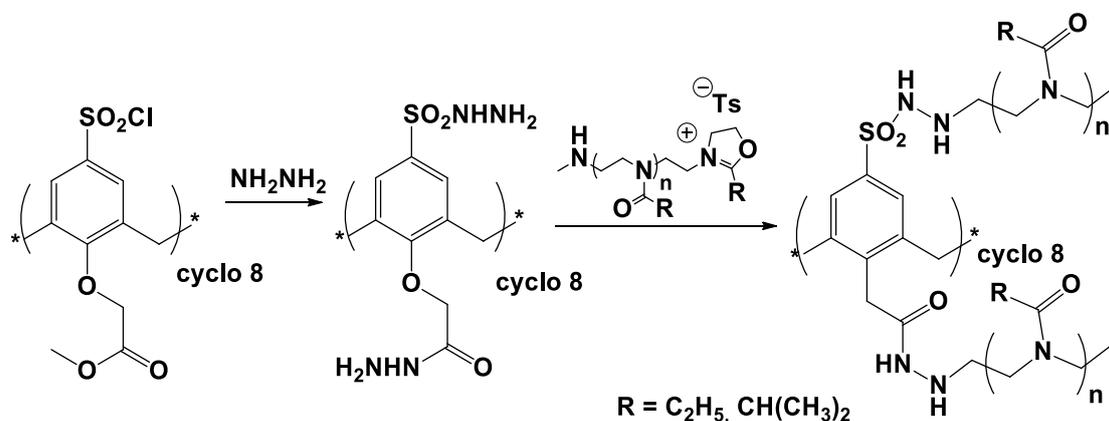


Рисунок 6 – Схема синтеза звездообразных шестнадцати лучевых поли-2-этил-оксазолинов с каликс[8]ареновым ядром

Таблица 2 – Молекулярно-массовые характеристики шестнадцатилучевых полиоксазолинов с каликс[8]ареновым ядром

Полимер*	M_w полимера, г·моль ⁻¹	M_w лучей, г·моль ⁻¹	\bar{D}
K[8]арен PEtOx	24100	1500	1,41
K[8]арен PiPrOx	26200	1500	1,47

3.1.3. Синтез звездообразных поли-2-алкил-5.6-дигидро-4Н-оксазинов с гексааза[2₆]ортопарациклофановым ядром

Предложенный подход к синтезу звездообразных полиоксазолинов с макроциклическим ядром был использован для получения полимеров с лучами поли-2-алкил-5.6-дигидро-4Н-оксазиновой структуры и азациклофановым ядром. В качестве центра ветвления использован гексааза[2₆]ортопарациклофан, который был синтезирован [3+3]циклоконденсацией терефталевого альдегида и транс-1,2-диаминоциклогексана с последующим восстановлением полученного основания Шиффа боргидридом натрия (Рисунок 7).

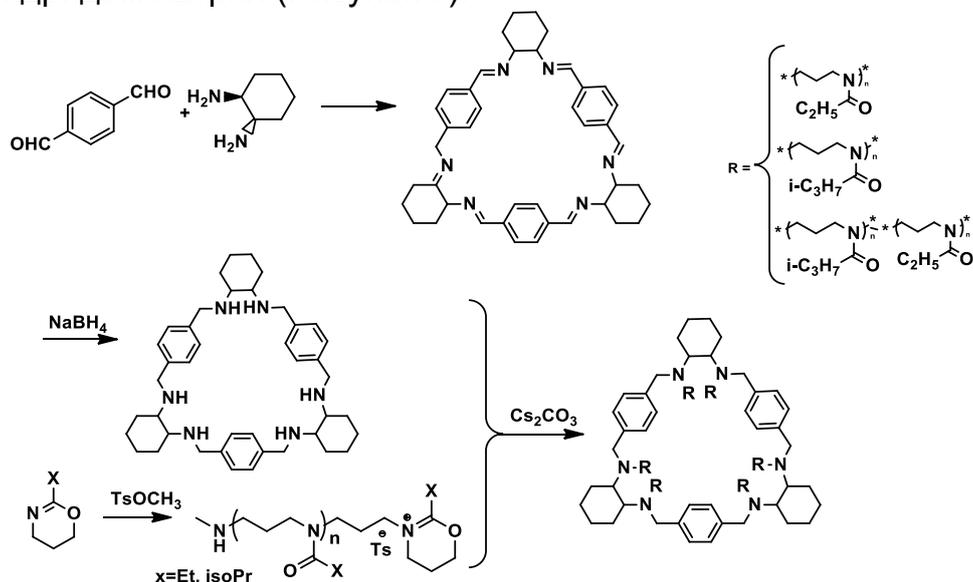


Рисунок 7 – Синтез звездообразных шестилучевых поли-2-алкил -5.6-дигидро-4Н-оксазинов с гексааза[2₆]ортопарациклофановым ядром

Таблица 3 – Молекулярно-массовые характеристики поли-5,6-дигидро-4Н-оксазинов с азациклофановым ядром

Тип лучей	M_w , г·моль ⁻¹	$M_{луча}$, г·моль ⁻¹	$\bar{D}_{луча}$
PEtOxzine	12500	1900	1,12
PiPrOxzine	12200	1750	1,22
PEtOxzine-блок-PiPrOxzine	17300	2050	1,31

Как видно из приведенных данных, синтезированные полимеры имеют достаточно узкое молекулярно-массовое распределение, в то время как соотношение молекулярных масс лучей, определенных из данных ГПХ, и молекулярных масс звездообразных полимеров, определенных из данных статического светорассеяния, доказывают шестилучевую природу полученных полимеров.

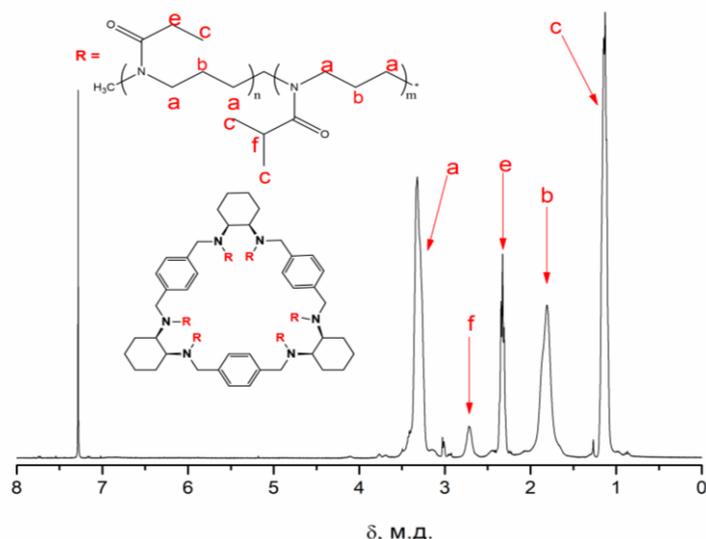


Рисунок 8 – ^1H ЯМР спектр шестилучевого звездообразного сополимера ЦФ6-поли-2-этил-5,6-дигидро-4Н-оксазин-блок-поли-2-изопропил-5,6-дигидро-4Н-оксазин

3.2. Синтез звездообразных полимеров миктоструктуры с каликс[8]ареновым центром ветвления

3.2.1. Синтез звездообразных полимеров миктоструктуры с поли-2-алкил-2-оксазолиновыми лучами

Синтез миктолучевых сферических щеток с поли-2-алкил-2-оксазолиновыми лучами и каликс[8]ареновым ядром был проведен с использованием комбинации подходов «прививка от» и «прививка на» ядро. На первой стадии были синтезированы восьмилучевые полиоксазолины путем полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов на функционализированных в верхнем ободе сульфонилхлоридными группами каликсаренах с последующим превращением сложноэфирных групп нижнего цикла в гидразидные группы и обрыве на полученных макромолекулах живых олигомерных 2-алкил-2-оксазолинов другой структуры (Рисунок 9).

Структура синтезированных миктозвездообразных полимеров подтверждена методом ^1H ЯМР спектроскопии (Рисунок 10). В спектрах ^1H ЯМР наблюдаются сигналы боковых алкильных фрагментов цепей и уширенные сигналы основных цепей как поли-2-этил-2-оксазолина, так и поли-2-изопропил-2-оксазолина, что говорит о наличии в структуре полимера лучей двух типов. Молекулярно-массовые характеристики представлены в Таблице 4.

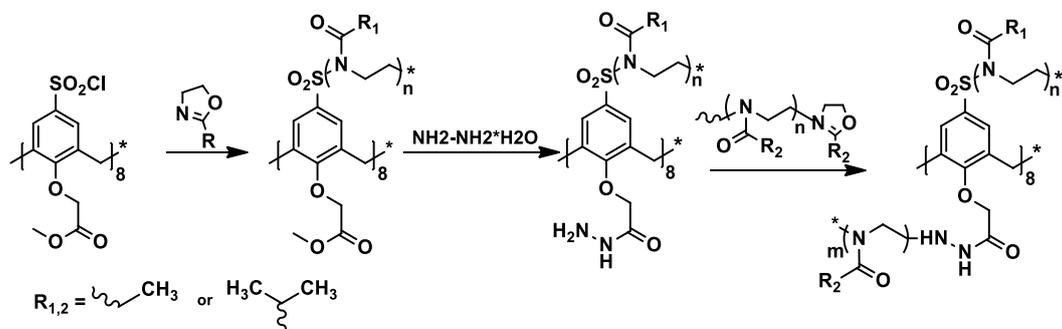


Рисунок 9 – Схема синтеза миктолучевых поли-2-алкил-2-оксазолинов

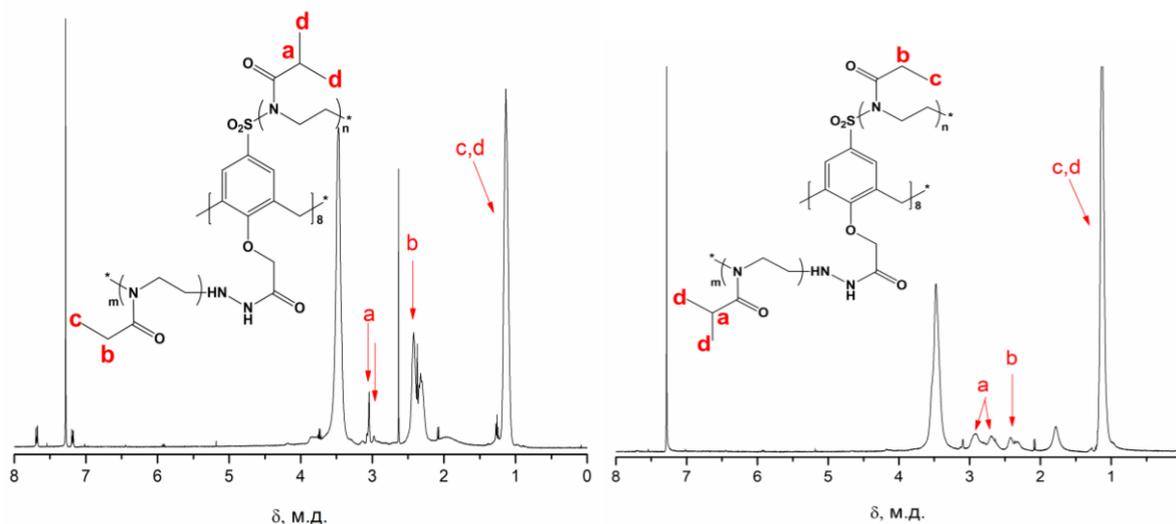


Рисунок 10 – Спектры ^1H ЯМР шестнадцатилучевого миктозвездообразного полимера с поли-2-алкил-2-оксазолиновыми лучами

Таблица 4 – Молекулярно-массовые характеристики звездообразных миктолучевых поли(2-алкил-2-оксазолин)ов

Образец	$M_{\text{луча}}, \text{Г}\cdot\text{моль}^{-1}$		$f_{\text{лучей}}$	$f_{\text{верхний}}$	$f_{\text{нижний}}$
	верхний обод	нижний обод			
K[8]арен-PEtOx _{верх}	1500	–	8,4	8,4	–
K[8]арен-PEtOx _{верх} -PEtOx _{низ}	1500	1500	17,1	8,4	8,7
K[8]арен-PEtOx _{верх} -PiPrOx _{низ}	1500	1600	15,9	8,4	7,5
K[8]арен-PiPrOx _{верх}	1700	–	8,1	8,1	–
K[8]арен-PiPrOx _{верх} -PiPrOx _{низ}	1700	1600	15,9	8,1	7,8
K[8]арен-PiPrOx _{верх} -PEtOx _{низ}	1700	1500	15,4	8,1	7,3

3.2.2. Синтез звездообразных полимеров миктоструктуры с полиэтиленгликолевыми и поли(2-алкил-2-оксазолин)овыми лучами

Развитием предложенного нового подхода к синтезу шестнадцатилучевых миктозвездообразных полимеров с центром ветвления каликс[8]аренового типа явилась разработка метода получения полимеров со смешанной структурой лучей поли-2-алкил-2-оксазолина и полиэтиленоксида (ПЭГ) подходом «прививка на» макроциклическое ядро.

На первом этапе формирования звездообразной структуры полимера в верхний обод каликс[8]арена были введены лучи ПЭГ. С этой целью предварительно был синтезирован α -(2-аминоэтокси)- ω -метокси-полиэтиленгликоль превращением коммерчески доступных моно-метиловых эфиров ПЭГ со средневесовыми массами 1000 и 2000 г·моль⁻¹ в соответствующие тозилаты с последующим аминированием в α -положении полиэтиленгликоля (Рисунок 11).



Рисунок 11 – Схема синтеза α -метокси- ω -(2-аминоэтилокси)-полиэтиленгликоля

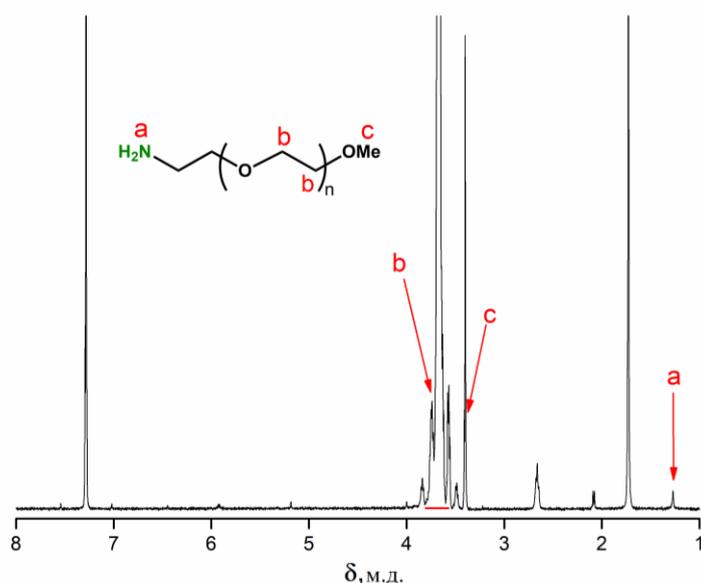


Рисунок 12 – Спектр ^1H ЯМР α -метокси- ω -(2-аминоэтилокси)-ПЭГ

Далее, в условиях реакции Эйнхорна, аминифункционизированные фрагменты полиэтиленгликоля реакцией нуклеофильного замещения на сульфонилхлоридных группах были присоединены к верхнему ободу каликс[8]арена (Рисунок 13).

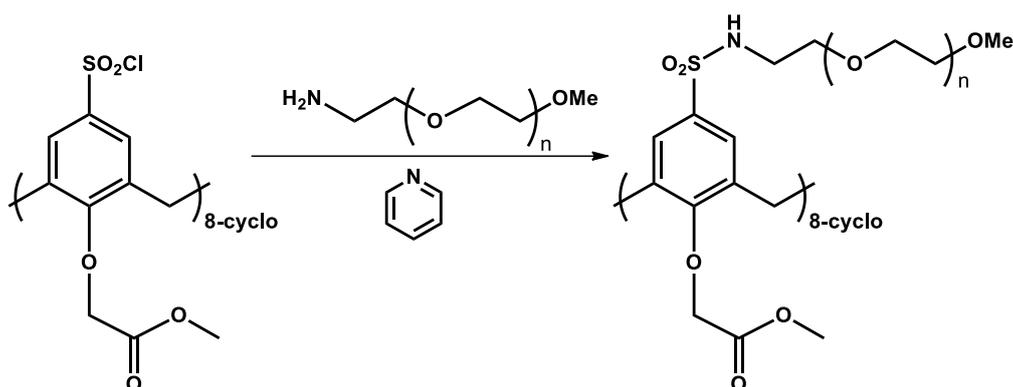


Рисунок 13 – Схема присоединения лучей ПЭГ в верхний обод каликс[8]арена

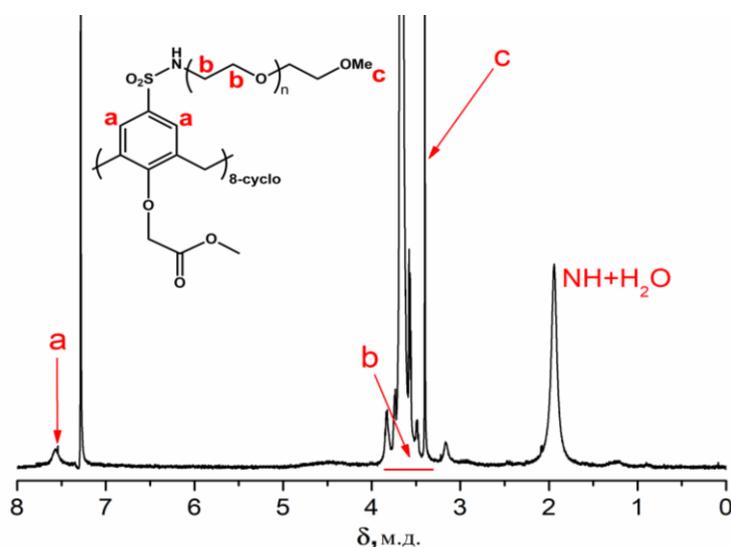


Рисунок 14 – Спектр ^1H ЯМР восьмилучевого звездообразного полиэтиленгликоля

На втором этапе формирования миктоструктуры восьмилучевой звездообразный полиэтиленгликоль был функционализирован ацилгидразидными группами в нижнем ободке каликсаренового макроцикла.

На заключительной стадии синтеза шестнадцатилучевых миктозвездообразных полимеров полученные ацетилгидразидные производные были использованы для терминирования растущих полимерных цепей поли-2-этил-2-оксазолина и поли-2-изопропил-2-оксазолина (Рисунок 15).

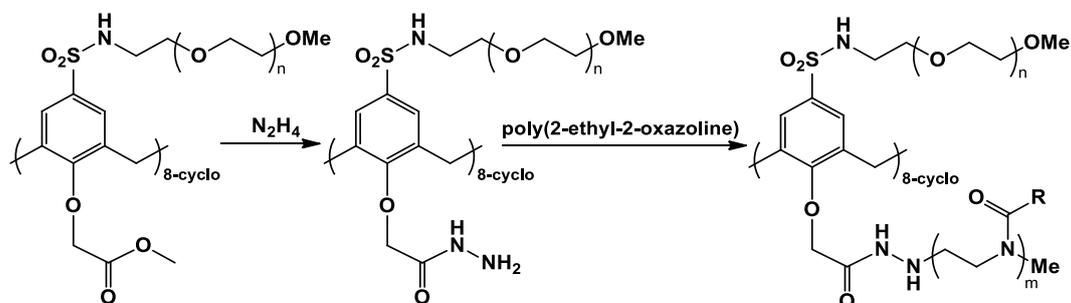


Рисунок 15 – Схема синтеза шестнадцатилучевого миктозвездообразного полимера с лучами полиэтиленгликоля и поли-2-алкил-2-оксазолина

Структура синтезированных миктозвездообразных полимеров подтверждена методом ^1H ЯМР спектроскопии (Рисунок 16).

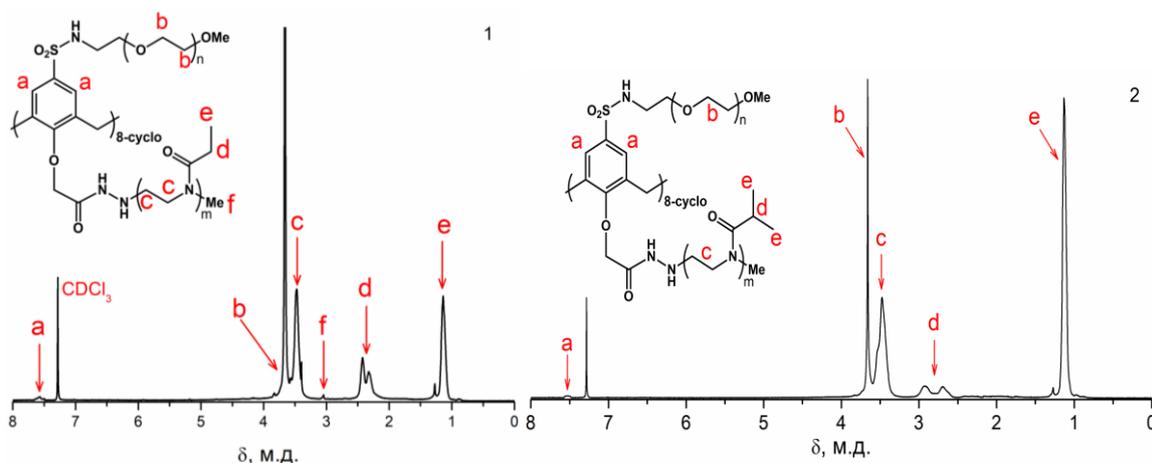


Рисунок 16 – Спектры ^1H ЯМР шестнадцатилучевого миктозвездообразного полимера с лучами полиэтиленгликоля ($M_w = 2000$) и поли-2-этил-2-оксазолина ($M_w = 1500$)(1) и поли-2-изопропил-2-оксазолина ($M_w = 2000$)(2)

Таблица 5 – Молекулярно-массовые характеристики промежуточных соединений и целевых полимеров

Соединение	M_w , г·моль $^{-1}$	Đ
Линейный ПЭГ (2000 Да)	2000	1,13
К[8]арен - ПЭГ _{верх} (M_w луча=2000 Да)	16300	1,10
К[8]арен - ПЭГ _{верх} - PEtOx _{низ}	29000	1,31
К[8]арен - ПЭГ _{верх} - PiPrOx _{низ}	33800	1,35

3.3. Синтез открытоцепных аналогов – альтернантных полимерных щёток поли-2-этил-2-оксазолина – поли-2-изопропил-2-оксазолина

Для изучения влияния архитектуры на свойства миктолучевых полимеров методом радикальной сополимеризации с применением подхода «прививка через» были синтезированы открытоцепные аналоги звездообразных миктолучевых полимеров - полимерные щетки с регулярно чередующимися привитыми полиоксазолиновыми цепями.

Данный подход требует предварительного синтеза макромономеров с соответствующими концевыми группами, способными к полимеризации. Макромономеры поли-2-этил-2-оксазолина и поли-2-изопропил-2-оксазолина были синтезированы методом катионной полимеризации с раскрытием цикла при использовании инициаторов, содержащих стирольные и малеимидные функциональные группы. Выбор указанных групп определялся тем, что значения констант сополимеризации стирольных и малеимидных групп свидетельствуют о протекании альтернантной полимеризации.

Для получения макромономера поли-2-изопропил-2-оксазолина с винильной концевой группой в качестве инициатора полимеризации был использован 4-винилбензилхлорид. Полученный инициатор был применен для синтеза поли(2-изопропил-2-оксазолин)а со степенью полимеризации, близкой к СП = 20, и 4-винилбензильными концевыми группами.

Второй макромономер с малеимидной концевой группой был синтезирован хлорсульфированием N-фенилмалеимида с последующим использованием полученного 4-малеимидобензолсульфохлорида в качестве инициатора катионной полимеризации 2-алкил-2-оксазолинов по схеме:

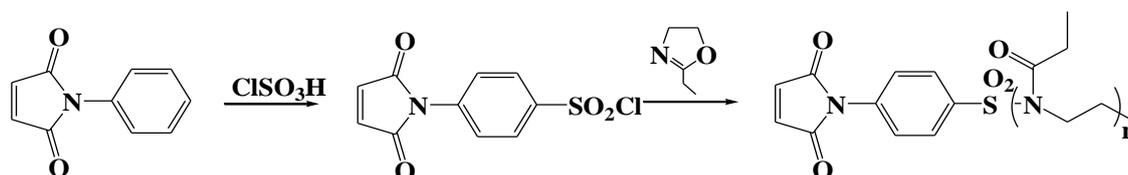


Рисунок 17 – Синтез макромономера поли-2-этил-2-оксазолина с малеимидной концевой группой

Полимеризацию смеси α-4-винилбензил-поли-2-этил-2-оксазолина и α-4-малеимидофенил-поли-2-этил-2-оксазолина в соотношении 1:1 по массе проводили в растворе хлорбензола в условиях термического инициирования при 70 °С в течение 24 часов. В качестве инициатора использовались динитрил азоизомасляной кислоты и перекись бензоила. Как следует из анализа спектров ¹H ЯМР, в сополимере поли-2-изопропил-2-оксазолиновые и поли-2-этил-2-оксазолиновые фрагменты присутствуют в равном количестве (Рисунок 18).

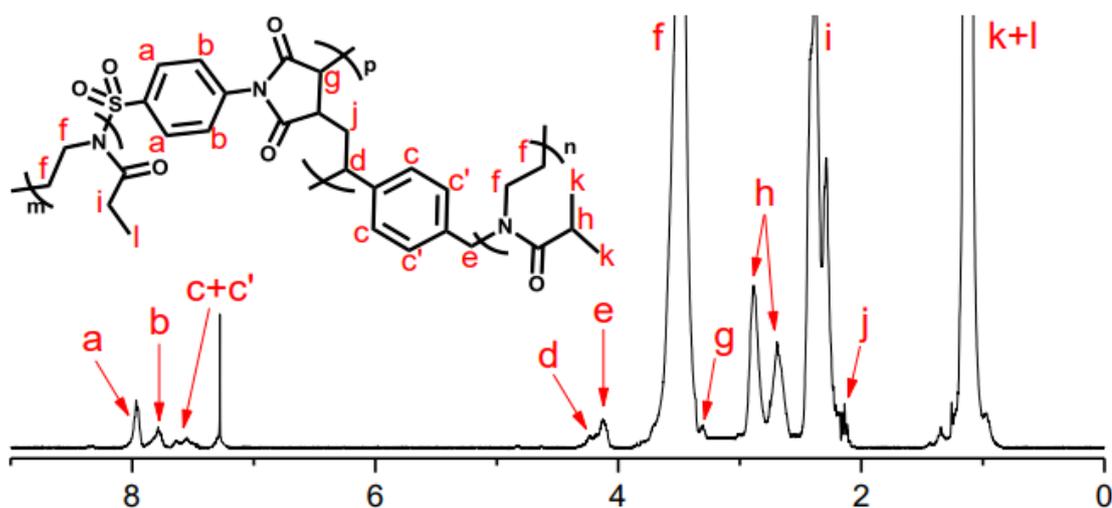


Рисунок 18 – Спектр ^1H ЯМР альтернантной полимерной щётки поли-2-этил-2-оксазолина – поли-2-изопропил-2-оксазолина

Таблица 6 – Молекулярно-массовые характеристики альтернатных сополимеров

Образец	M_w	\bar{D}	f_1	f_2	f_1/f_2
1	23500	1,60	0,47	0,53	1,12

Принимая во внимание молекулярные массы макромономеров, можно заключить, что степень полимеризации основной цепи составляет $D_p = 8-10$, что сравнимо со степенью поликонденсации трет-бутилфенола при синтезе трет-бутилкаликс[8]арена реакцией с параформом в условиях щелочного катализа. Это дает основание полагать, что сравнение физико-химических свойств сферических щеток с каликс[8]ареновым центром ветвления и их открыто цепных аналогов является правомерным.

3.4. Исследование влияния строения звездообразных полимеров на их термочувствительность

Поли-2-оксазолины и поли-2-алкил-5.6-дигидро-4Н-оксазины, содержащие алкильные С2-С3 заместители в боковых цепях, проявляют термочувствительность в водных растворах. При этом, нижняя критическая температура растворения (НКТР), при которой наблюдается выделение полимера в виде твердой фазы, варьируется в зависимости от длины и типа алкильного заместителя, то есть от изменения общего гидрофобно-гидрофильного баланса. Кроме того, изменение гидрофобно-гидрофильного баланса макромолекулы может происходить при введении массивного центра ветвления в структуру звездообразных полимеров, а также функциональных концевых групп. В общем случае показано, что температуры фазового перехода для растворов звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов, как правило, на $10 - 20^\circ\text{C}$ ниже по сравнению с аналогичными характеристиками линейных аналогов, имеющих близкую молекулярную массу. В настоящей работе предпринята попытка полу-количественно сопоставить температуры помутнения 0.5 мас.% водных растворов синтезированных полимеров в зависимости от их параметра гидрофобности. Этот параметр, определенный как логарифм константы распределения вещества в двухфазной системе вода/н-октанол, широко используется для количественной оценки гидрофильно-гидрофобного баланса в амфифильных системах. Точки помутнения растворов T_{cp} определяли как температуры, при которых светопропускание водного раствора снижается до 50%.

Таблица 7 – Свойства исследованных полимеров, их параметры гидрофобности и температуры фазового перехода в 0.5% водных растворах

Полимер (M_w лучей)	$M_w \Gamma \cdot \text{моль}^{-1}$	$D=M_w/M_n$	$T_{cp} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\lg P^*$
K4-EtOx _{низ} (6000)	25000	1,42	66	-0,86
K8- EtOx _{верх} (1500)	13100	1,40	57	-1,03
K8-i-PrOx _{верх} (1500)	13250	1,38	37	0,29
K8- EtOx _{верх} -(1500)- iPrOx _{низ} (1500)	23800	1,35	45	0,13
K8-EtOx _{верх} -(1500)- EtOx _{низ} (1500)	24100	1,41	66	- 0,59
EtOx	6000	1,12	78	-0,68
iPrOx	6000	1,19	36	0,71
n-PrOx	5500	1,21	23	1,07

* $\lg P$ - параметр, определенный как логарифм константы распределения вещества в двухфазной системе вода/н-октанол, широко используется для количественной оценки гидрофильно-гидрофобного баланса в амфифильных системах.

Следует отметить хорошую корреляцию ($R = 0.97$) между температурами помутнения 0.5% растворов полимеров в воде и их параметром гидрофобности (Рисунок 19).

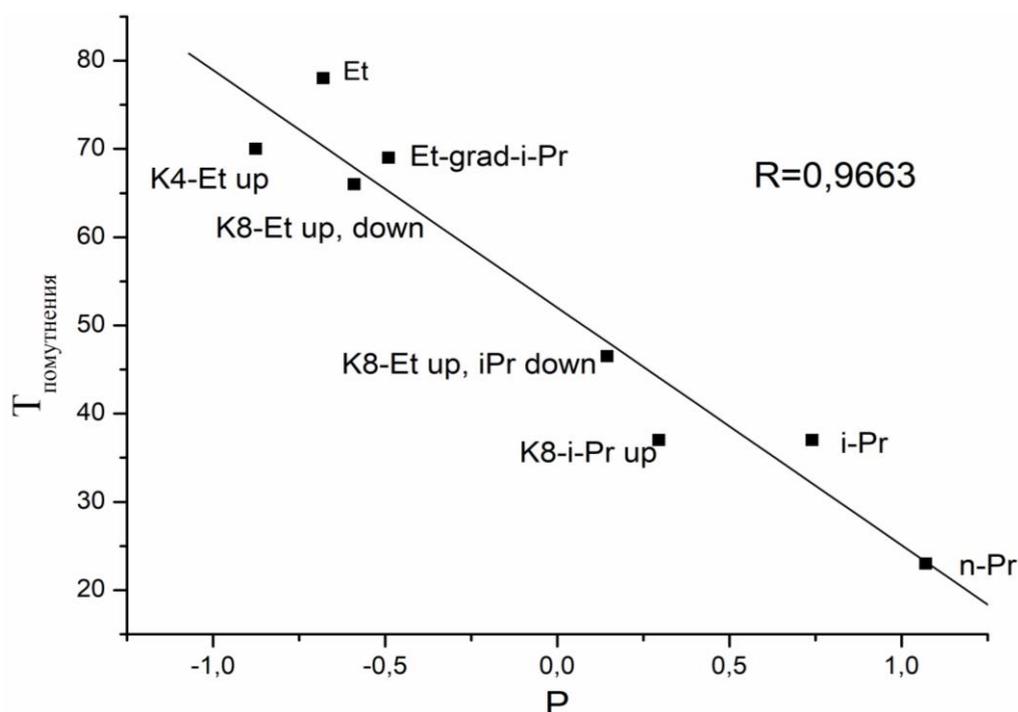


Рисунок 19 – Зависимость температуры помутнения 0.5% растворов полимеров от показателя их гидрофобности

Полученные результаты позволяют полагать, что гидрофильно-гидрофобный баланс является одним из определяющих факторов изменения температуры фазового перехода.

Также для анализа степени влияния архитектуры макромолекул было проведено сравнение миктолучевого полимера с каликс[8]ареновым ядром и альтернантной щетки. Из данных, представленных в таблице 8, видно, что переход

к открыто цепным аналогам приводит к снижению температуры фазового перехода с 45°C до 32°C. Из этого следует, что архитектура макромолекулы, наравне с показателем гидрофобности, также значительно влияет на термочувствительность полимера.

Таблица 8 – Молекулярно-массовые характеристики и температуры фазового перехода миктополимера и альтернантной щётки

Полимер (M_w лучей)	M_w г·моль ⁻¹	Đ	T_{cp} °C
К8 – верх. обод- EtOx-(1500)-ниж. обод i-PrOx (1500)	23800	1,35	45
Альтернантная щётка pEtOx-(1500)-alt-i-PrOx (1500)	25000	1,60	32

3.5. Использование термочувствительных полиоксазолинов для очистки природных объектов от нефтяных загрязнений

Загрязнение побережья морей и рек нефтепродуктами в результате сброса балластных вод и утечки топлива наносит значительный ущерб и ведет к возникновению экологических проблем, таких как изменение состава почвы и воды, гибель живых организмов и деградация почв, а также вызывает негативные экономические и социальные последствия. На сегодняшний день наиболее распространены физико-химические способы очистки почвы. Использование термочувствительных полимерных поверхностно-активных веществ может способствовать повышению эффективности очистки почвы и песка от нефти. Наличие у этих полимеров нижней критической температуры растворимости позволяет эффективно отделять нефть от породы, причем полимерный флокулянт может быть использован повторно, что потенциально снижает затраты на очистку грунта. Принцип действия термочувствительных флокулянтов сводится к захвату нефтяных капель мицеллами полимера, в то время как термоиндуцированная нерастворимость приводит к фазовому разделению и выделению полимерных частиц, содержащих органические загрязнения в твердом виде. Такие частицы могут быть отделены фильтрованием, причем, после охлаждения наблюдается выделение нефти в виде отдельной фазы.

Очевидно, что применение термочувствительных флокулянтов имеет большие перспективы как для очистки побережья от загрязнения нефтепродуктами, так и для добычи нефти из нефтеносных песков. При этом, вопрос о влиянии химического строения и архитектуры полимера на эффективность экстракции нефтепродуктов до настоящего времени не исследовался.

В связи с этим, в настоящей работе был проведен сравнительный анализ эффективности экстракции нефти Западно-Сибирского нефтеносного района (Тимано-Печорская нефтегазовая провинция) из речных песков термочувствительными флокулянтами различного строения и архитектуры.

В качестве термочувствительных флокулянтов были использованы линейные и звездообразные полимеры на основе полиоксазолинов, приведенные в таблице 9. Вследствие наличия нижней критической температуры растворимости в воде у всех использованных полимеров, была реализована следующая схема экстракции:

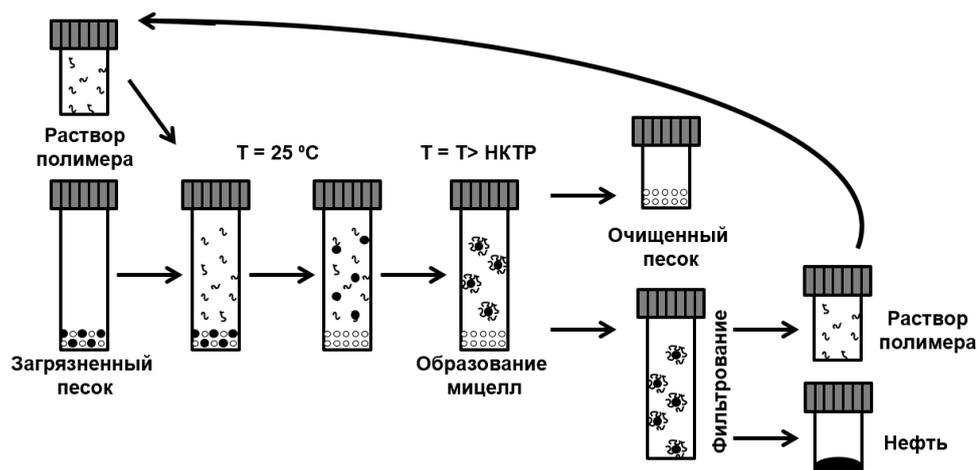


Рисунок 20 – Процесс экстракции нефти из загрязненного песка термочувствительными полиоксазолинами

Параметр гидрофобности, количественно коррелирующий с гидрофобностью (гидрофильностью) полиоксазолинов и определенный как логарифм константы распределения полимера в системе октанол-вода ($\lg P$), существенно различен для относительно гидрофильного поли(2-этил-2-оксазолин)а и относительно гидрофобного поли(2-изопропил-2-оксазолин)а – (-0.68 и +0.71). Песок, загрязненный нефтью (3% по массе), обрабатывался 1% раствором полимера, после чего песок отделяли, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 5 суток, и определяли содержание углерода методом элементного анализа.

Таблица 9 – Содержание остаточного углерода в песке после очистки от нефти термочувствительными полиоксазолинами

№	Полимер (ММ лучей)	Остаточный углерод, %
1	EtOx	0,851
2	i-PrOx	0,229
3	K4-EtOx(6000) _{низ}	0,395
4	K8-EtOx(1500) _{верх}	0,247
5	K8-i-PrOx(1700) _{верх}	0,195
6	K8-EtOx(1500) _{верх} -i-PrOx(1600) _{низ}	0,233
7	K8-EtOx(1500) _{верх, низ}	1,119
8	Чистый песок	0
9	Искусственно загрязненный песок	3,100

Как видно из таблицы, увеличение числа гидрофильных лучей приводит к понижению эффективности экстракции (табл. 9 п.4 – п. 7), в то время как введение более гидрофобных лучей увеличивает эффективность (табл. 9 п.4 – п.5, табл. 9 п.8 – п.7). Этот же эффект проявляется и при увеличении длины лучей при уменьшении их числа (табл. 9 п.4 – п.1). Очевидно, что больший эффект могло бы дать использование еще более гидрофобных оксазолинов, например, поли-2-пропил-2-оксазолина ($P = 1.02$), однако этот класс соединений обладает незначительной растворимостью в воде, что препятствует их применению в качестве ПАВ.

Важным параметром, определяющим эффективность термочувствительных ПАВ, является резкость перехода клубок-глобула в водных растворах полимеров, поскольку этот параметр определяет эффективность захвата нефтяных частиц

внутри полимерных агрегатов. На рисунке 21 представлены зависимости пропускания при $\lambda = 633$ нм 0.5% растворов звездообразных полимеров различного строения от температуры.

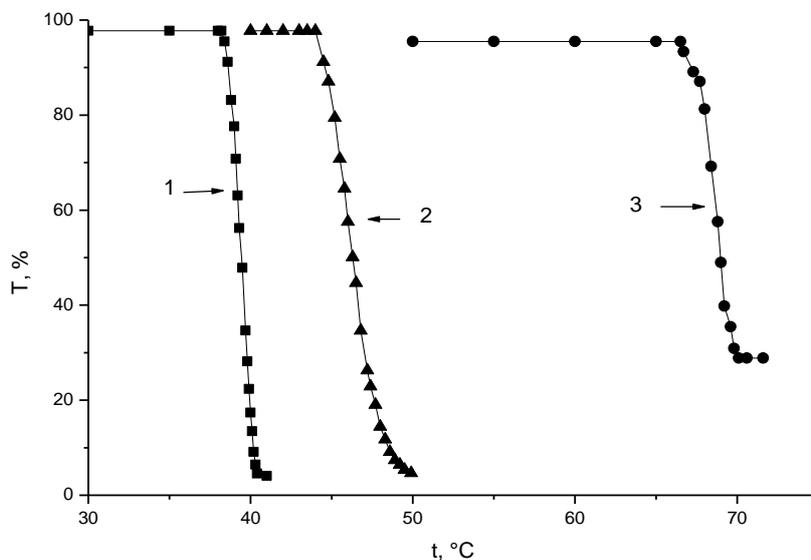


Рисунок 21 – Зависимости пропускания 0.5% водных растворов звездообразных полимеров от температуры 1 - K8- верхний обод-i-PrOx (1500) 8 лучей, 2 - K8- верхний обод - EtOx-(1500)- нижний обод i-PrOx (1500) 16 лучей, 3 - K4- нижний обод-EtOx (6000) 4 луча

Как видно, фазовый переход имеет узкий интервал, в то время как температура перехода существенно зависит от гидрофобности лучей звездообразного полимера. В процессе фазового перехода диаметр полимерных агрегатов резко возрастает в окрестностях точки фазового перехода, что связано с выделением полимера в виде твердой фазы. Именно скорость фазового перехода определяет эффективность коацервации нефтяных капель с последующим их блокированием внутри выделившихся полимерных частиц.

Представленные результаты показывают, что термочувствительные полиоксазолины имеют преимущество перед обычными ПАВ при удалении нефтепродуктов из загрязненного прибрежного песка. В первую очередь, это связано с повторным использованием раствора полимера, что существенно снижает потенциальные затраты. При этом, архитектура полимерной цепи хоть и влияет на эффективность экстракции нефти, однако не является определяющим фактором. Полученные данные говорят о возможности использования термочувствительных полимерных поверхностно-активных веществ на основе поли(2-алкил-2-оксазолин)а для очистки прибрежных песков от загрязнения нефтепродуктами.

В **ЗАКЛЮЧЕНИИ** приведен краткий обзор проведенных исследований и полученных результатов, а также указаны возможные перспективы практического применения синтезированных полимеров.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза новых звездообразных сферических щеток миктоструктуры, содержащих лучи поли-2-алкил-2-оксазолинов, поли-2-алкил-5,6-дигидро-4Н-оксазинов и полиэтиленоксида с центром ветвления каликс[η]аренового типа.

2. Впервые показано, что ацил- и сульфонилгидразиды могут быть использованы для функционализации поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-2-алкил-5,6-дигидро-4Н-оксазинов.
3. Определены оптимальные условия синтеза неописанных ранее звездообразных поли-2-алкил-2-оксазолинов и поли-5,6-дигидро-4Н-оксазинов с каликс[*n*]ареновыми и гексааза[26]ортопарациклофановыми центрами ветвления подходом «прививка на» с использованием гидразидов тетра(окта)кис(карбоксиметокси)каликс[4,8]арена, а также структурно-аналогичных сульфонилгидразидов.
4. Показано, что температура фазового перехода полиоксазолинов коррелирует с коэффициентом гидрофобности полимеров и архитектурой макромолекулы.
5. Показано, что полученные звездообразные полимеры образуют устойчивые комплексы с низкомолекулярными гидрофобными органическими соединениями и ионами переходных металлов, что может использоваться, например, для создания систем доставки лекарственных препаратов, контрастных препаратов для магнитно-резонансной томографии, а также для очистки природных объектов от загрязнения нефтепродуктами.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Smirnova, A. Linear and star-shaped poly(2-ethyl-2-oxazine)s. Synthesis, characterization and conformation in solution / A. Smirnova, T. Kirila, A. Blokhin, **N. Kozina**, M. Kurlykin, A. Tenkovtsev, A. Filippov // European Polymer Journal. – 2021. – V. 156. – P. 110637.
2. Blokhin, A. Synthesis and hydrodynamic properties of star poly(2-alkyl-2-oxazolines) and poly(2-alkyl-2-oxazines) based on sulfochlorinated calix[4]arene initiator / A. Blokhin, T. Kirila, **N. Kozina**, A. Razina, A. Filippov, A. Tenkovtsev // Mendeleev Communications. – 2022. – V. 32. – P. 247-248.
3. **Kozina, N.D.** Synthesis of novel star-shaped calix[4]arene-based poly(2-oxazoline)s and study of their complexation with curcumin / **N.D. Kozina**, A.N. Blokhin, T.U. Kirila, A.B. Razina, A.E. Bursian, M.P. Kurlykin, A.P. Filippov, A.V. Tenkovtsev // Materials Today Communications. – 2023. – V. 34. – P. 105403.
4. Блохин, А.Н. Связывание куркумина звездообразными полиоксазолинами в водных растворах / А.Н. Блохин, **Н.Д. Козина**, А.Б. Разина, А.В. Теньковцев // Высокомолекулярные Соединения. Серия А. – 2023. – Т. 65. – № 1. – С. 27–31.
5. Filippov, A.P. Self-Organization of Macromolecules of Block Copolymers of Poly-2-alkyl-5,6-dihydrooxazines in Aqueous and Water–Salt Solutions / A.P. Filippov, T.Y. Kirila, S.V. Rodchenko, A.V. Smirnova, **N.D. Kozina**, A.V. Tenkovtsev // Nanobiotechnology Reports. – 2023 – V. 18. – № 1. – P. 136–143.
6. Blokhin, A.N. Synthesis and characterization of the polymer brushes with alternated polyoxazoline side chains / A.N. Blokhin, A.B. Razina, T.Y. Kirila, **N.D. Kozina**, S.V. Rodchenko, A.P. Filippov, A.V. Tenkovtsev // Iranian Polymer Journal. – 2023. – V. 33. – № 5. – P. 581-595.
7. Блохин, А.Н. Синтез восьмилучевого звездообразного полиэтиленгликоля с каликс[8]ареновым центром ветвления / А.Н. Блохин, **Н.Д. Козина**, Т.Ю. Кирилэ, А.Б. Разина, А.В. Теньковцев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2024. – Т. 73. – № 4. – С. 1065-1071.
8. **Kozina, N.D.** Synthesis of mikroarm star-shaped polymers with polyoxazoline arms and macrocyclic calix[8]arene branching center / **N.D. Kozina**, A.N. Blokhin, T.Y.

- Kirila, A.P. Filippov, A.V. Tenkovtsev // *European Polymer Journal*. – 2024. – V. 221. – № 15. – P.113547.
9. Kurlykin, M.P. Star-shaped thermosensitive poly-2-alkyl-5,6-dihydro-4H-oxazines with trianglamine core / M.P. Kurlykin, **N.D. Kozina**, T.Yu. Kirila, A.P. Filippov, A.V. Tenkovtsev // *Mendeleev Communications*. – 2024. – V. 34. – № 5. – P. 743-744.
 10. Filippov, A.P. Influence of the Composition of Block Copolymers of Poly-2-alkyl-5,6-dihydroxazines on Their Behavior in Solutions. / A.P. Filippov, T.Y. Kirila, S.V. Rodchenko, M.A. Golovina, **N.D. Kozina**, A.V. Tenkovtsev // *Russian Chemical Bulletin*. – 2024. – V. 73. – P. 1065–1071.
 11. Kirila, T.Yu. Poly-2-isopropyl-2-oxazoline: conformational characteristics, LCST behavior and complexation with curcumin / T.Yu. Kirila, **N.D. Kozina**, M.A. Golovina, M.P. Sokolova, A.V. Tenkovtsev, A.P. Filippov // *Soft Matter*. – 2025. – V. 21. – P.5117 – 5127.
 12. **Kozina, N.D.** Thermosensitive poly(2-alkyl-2-oxazoline)s as effective flocculants for oil extraction from contaminated coastal sand / **N.D. Kozina**, M.A. Golovina, T.Y. Kirila, A.N. Blokhin, A.V. Tenkovtsev, A.P. Filippov // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2025. – V. 22. – P. 9359–9370.
 13. Blokhin, A. Synthesis and Solubilization Properties of Miktoarm StarPolymers With Poly-2-Alkyl-2-Oxazoline and Poly(EthyleneGlycol) Arms / A. Blokhin, T. Kirila, **N. Kozina**, A. Razina, A. Tenkovtsev // *Journal of Polymer Science*. – 2025. – V. 63. – № 15. – P. 3171–3183.
 14. Efimova, S. Complexes of star-shaped block copolymers of poly(2-alkyl-2-oxazine)s and curcumin can affect lipid bilayers mimicking biomembranes / S. Efimova, V. Martynyuk, **N. Kozina**, T. Kirila, A. Filippov, O. Ostroumova // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*. – 2025. – V. 1867. – № 8. – P. 184443.

По материалам диссертации опубликованы тезисы 21 доклада на научных конференциях и симпозиумах.

Основные тезисы:

1. Kozina N.D., Novel star-shaped poly(2-ethyl-2-oxazoline) with calix[4]arene core synthesized by “grafting onto” approach / N.D. Kozina, A.N. Blokhin, A.B. Razina, A.V. Tenkovtsev // 8th International Bakeev conference “Macromolecular nanoobjects and Polymer nanocomposites”. – 2020. – P. 67.
2. Блохин, А.Н. Новый полимеризационно-конденсационный метод синтеза звездообразных поли(2-алкил-2-оксазолин)ов /А.Н. Блохин, Н.Д. Козина, Т.Ю. Кирилэ, А.В.Теньковцев // II Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры». – 2021. – С. 66.
3. Козина, Н.Д. Синтез звездообразных поли(2-оксазолин)ов и поли(2-оксазин)ов нового типа с каликс[4]ареновым центром ветвления / Н.Д. Козина, А.Н. Блохин, Т.Ю. Кирилэ, А.Б. Разина, А.В. Теньковцев // XVII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». – 2021. – С. 115.
4. Козина, Н.Д. Синтез новых миктолучевых звездообразных полиоксазолинов /Н.Д. Козина, А.Н. Блохин // 16-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – 2022. – С. 40.
5. Козина, Н.Д. Синтез звездообразных поли(2-оксазолин)ов и поли(2-оксазин)ов нового типа с каликс[4]ареновым центром ветвления / Н.Д. Козина, А.Н. Блохин,

- А.Б. Разина, Т.Ю.Кирилэ // 16-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – 2022. – С. 92.
6. Блохин, А.Н. Синтез миктолучевых звездообразных полимеров с каликс[8]ареновым центром ветвления и лучами полиэтиленгликоля и поли-2-оксазолина / А.Н. Блохин, Н.Д. Козина, А.Б. Разина, А.В. Теньковцев // 16-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – 2022. – С. 78.
 7. Козина, Н.Д. Новые микто-звездообразные сополимеры с каликс[8]ареновым центром ветвления и лучами полиэтиленгликоля и полиоксазолина / Н.Д. Козина, А.Н. Блохин, А.В. Теньковцев // XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). – 2023. – С. 168.
 8. Козина, Н.Д. Синтез новых миктолучевых звездообразных полиоксазолинов / Н.Д. Козина, А.Н. Блохин, А.В. Теньковцев // XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). – 2023. – С. 191.
 9. Козина, Н.Д. Использование термочувствительных поли(2-аликл-2-оксазолин)ов для очистки природных объектов от нефти /Н.Д. Козина, Т.Ю. Кирилэ // Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – 2023. – С. 86.
 10. Козина, Н.Д. Гексааза[26]циклофаны в синтезе звездообразных полиоксазинов / Н.Д. Козина, М.А. Головина, М.П. Курлыкин // Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – 2023. – С 118.
 11. Блохин, А.Н. Термочувствительные альтернантные щетки поли-2-алкил-2-оксазолина / А.Н. Блохин, Т.Ю. Кирилэ, А.Б. Разина, С.В. Родченко, Н.Д. Козина, А.В. Теньковцев, А.П. Филиппов // Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024». – 2024. – С. 145.
 12. Козина, Н.Д. Гексааза[26]циклофаны в синтезе звездообразных поли(2-алкил-5,6-дигидро-4н-оксазин)ов / Н.Д. Козина, А.Н. Блохин, Т.Ю. Кирилэ, А.П. Филиппов, А.В. Теньковцев // Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024». – 2024. – С. 149.

