

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 75.1.082.01, СОЗДАННОГО НА
БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
«ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ ИМ. Б.П. КОНСТАНТИНОВА
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ
ИНСТИТУТ», ПОДВЕДОМСТВЕННОГО НАЦИОНАЛЬНОМУ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОМУ ЦЕНТРУ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ», ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 09 апреля 2026 г. № 6

О присуждении Козиной Нине Дмитриевне, гражданке Российской Федерации,
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Звездообразные термочувствительные миктоточечные
полиалкиленимины» по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения принята
к защите 04 февраля 2026 г. (протокол заседания № 2) диссертационным советом
75.1.082.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного учреждения
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального
исследовательского центра «Курчатовский институт», подведомственного
Национальному исследовательскому центру «Курчатовский институт» (188300,
Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1; приказ о создании
диссертационного совета № 899/нк от 25.09.2025 г.).

Соискатель Козина Нина Дмитриевна, 16 августа 1996 года рождения.

В 2020 году окончила федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна» с присвоением квалификации «Магистр» по
направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология». В октябре 2025 года
окончила курс обучения в очной аспирантуре федерального государственного
бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.
Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»;
работает в должности научного сотрудника в федеральном государственном бюджетном
учреждении «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
подведомственном Национальному исследовательскому центру «Курчатовский
институт».

Диссертация 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, подведомственного Национальному исследовательскому центру
«Курчатовский институт».

Научный руководитель – доктор химических наук (специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), доцент, Теньковцев Андрей Витальевич, федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», главный научный сотрудник лаборатории анизотропных и структурированных полимерных систем филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ – ИВС.

Официальные оппоненты:

1. Давлетбаева Ильсия Муллаяновна, доктор химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), профессор, профессор кафедры технологии синтетического каучука федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»;

2. Фетин Петр Александрович, кандидат химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), доцент кафедры химии высокомолекулярных соединений федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук, г. Москва

в своем положительном отзыве, подписанном Кузнецовым Александром Алексеевичем, доктором химических наук (02.00.06 – Высокомолекулярные соединения), профессором, заведующим лабораторией термостойких термопластов

указала, что «диссертационная работа Козиной Н.Д. представляет собой блестящее законченное научно-квалификационное исследование, в котором не только продемонстрировано большое количество научных находок, но и решена серьезная научно-техническая задача: разработана методология синтеза термочувствительных миктолучевых звездообразных полиалкилениминов разного химического строения и исследованы их физико-химические свойства. Исследование выполнено на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Полученные результаты имеют высокую научную и практическую значимость. Они могут быть рекомендованы к использованию в научных и производственных организациях, занимающихся исследованиями в области полимерной, физической и аналитической химии, и включены в курсы лекций по полимерам с особыми свойствами в МГУ им. М.В. Ломоносова, ИСПИМ им. Н.С. Ениколопова РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИТХТ им. М.В. Ломоносова в составе МИРЭА- РТУ и других организациях химического профиля».

В отзыве имеются следующие замечания:

1. Согласно результатам теоретических расчетов, приведенных впервые в классической работе Флори и подтвержденных в несколько модифицированной форме другими

авторами [см. ссылки 63, 65, 66 в Высокомолекулярные соединения, Серия С, 2020, том 62, № 2, с. 122–144], звезды с узкодисперсным ММР могут быть получены из готовых цепей с одной концевой реакционной группой по методу “arm first”. При этом зависимость индекса полидисперсности функциональности ядра должна описываться уравнением $D = 1 - 1/f^*(Mw/Mn)$, в котором f – функциональность ядра, (Mw/Mn) – показатель полидисперсности прививаемых лучей. Ссылки на эти публикации следовало бы включить в литературный обзор и, возможно, в обсуждение результатов.

2. При изучении сополимеризации константы сополимеризации определяли путем анализа состава сополимера, «выделенного через 1 час» без указания конверсии сополимеризации. Обычно в этих случаях используют очень малую конверсию, и подчеркивают это, так как только в этом случае изменением состава мономерной по конверсии смеси можно пренебречь.

3. Радикальную сополимеризацию монохеликов вели в течение 24 часов при 70° С в присутствии АИБН или перекиси бензоила. Как согласуется выбранная продолжительность синтеза в этих условиях с периодом полураспада инициаторов?

4. С чем связана невысокая степень полимеризации при получении щетки с открытой цепью – с кинетическими или термодинамическими причинами?

5. Для того, чтобы оценить перспективу использования синтезированных полимеров для сбора нефти, следовало бы привести в работе соотношение полимера, затрачиваемого для извлечения 1 г нефти.

Соискатель имеет 39 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 35, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано – 14 статей (European Polymer Journal – 2, Mendeleev Communications – 2, Высокомолекулярные соединения. Серия А – 1, Materials Today Communications – 1, Известия академии наук. Серия химическая – 1, Iranian Polymer Journal – 1, Nanobiotechnology Reports – 2, Soft Matter – 1, International Journal of Environmental Science and Technology – 1, Journal of Polymer Science – 1, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes – 1), входящие в международные реферативные базы данных и системы цитирования Web of Science и Scopus; 21 тезис докладов на ведущих российских и международных конференциях и симпозиумах. Средний объем статей 8 страниц, средний объем публикаций 4 страницы. Публикации посвящены разработке методов синтеза новых звездообразных полимеров микто-структуры, содержащих лучи поли-2-алкил-2-оксазолинов, поли-2-алкил-5,6-дигидро-4Н-оксазинов и полиэтиленоксида с центром ветвления каликс[n]аренового типа, способных к образованию устойчивых комплексов с низкомолекулярными гидрофобными органическими соединениями и ионами переходных металлов, что может использоваться для создания систем доставки лекарственных препаратов и контрастных препаратов для магнитно-резонансной томографии. 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. Впервые показано, что температура фазового перехода полиоксазолинов коррелирует с коэффициентом гидрофобности полимеров и в меньшей степени зависит от архитектуры макромолекулы. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах. Личный вклад соискателя состоял в анализе литературных данных, непосредственном участии во всех исследованиях, в том числе проведении экспериментов, обработке, анализе и интерпретации данных по синтезу полимеров, исследованию комплексообразующих свойств полученных соединений спектральными методами, а также подготовке публикаций по теме исследования.

Наиболее значительными работами являются:

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. – Art.№: 110637.
2. **Kozina, N.D.** Synthesis of mikroarm star-shaped polymers with polyoxazoline arms and macrocyclic calix[8]arene branching center / N.D. Kozina, T.U. Kirila, A.N. Blokhin, A.P. Filippov, A.V. Tenkovtsev // *European Polymer Journal*. – 2024. – V. 221. – Art.№: 113547.
3. Blokhin, A.N. Synthesis and Solubilization Properties of Mikroarm StarPolymers With Poly-2-Alkyl-2-Oxazoline and Poly(EthyleneGlycol) Arms / A.N. Blokhin, T.Y. Kirila, **N.D. Kozina**, A.B. Razina, A.V. Tenkovtsev // *Journal of Polymer Science*. – 2025. – V. 63. – Is. 15. – P. 3171–3183.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от:

1. к.х.н. Миленина Сергея Александровича, старшего научного сотрудника лаборатории «Молекулярного конструирования полимерных наноматериалов федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук. В отзыве имеется ряд вопросов и замечаний:

– В автореферате не удалось найти информацию, с каким суммарным выходом были выделены конечные полимерные звезды?

– Диссертантом были синтезированы очень интересные полимерные молекулы сложной архитектуры. Все-таки почему не удалось продемонстрировать каких-либо биомедицинских применений для этих молекул?

2. д.х.н., доц. Бурдуковского Виталия Федоровича, заместителя директора по научной работе, заведующего лабораторией химии полимеров федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук. Отзыв без замечаний.

3. д.х.н., проф. Кижняева Валерия Николаевича, заведующего кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет». Принципиальные замечания по материалу, представленному в автореферате, отсутствуют. Есть несколько вопросов:

– Что в таблице 7 представляют полимеры с аббревиатурой EtOx, iPrOx и n-PrOx? Если это линейные аналоги соответствующих лучей звездообразного полимера, то вывод о большей гидрофобности и более низких на 10-20°C значений НКТР для звездообразных щеток не соответствует истине.

– Не слишком ли дорогими реагентами для очистки природных объектов от загрязнения нефтепродуктами являются синтезированные звездообразные щетки?

– Не совсем понятна методика регенерации полимерного сорбента от сорбированной им нефти. Каким образом происходит разделение полимерного раствора и нефти, и как для этого применимо фильтрование?

4. д.х.н., проф. Химича Николая Николаевича, заведующего кафедрой химии федерального государственного бюджетного военного образовательного учреждения высшего образования «Военно-медицинская академия имени С.М. Кирова» Министерства обороны Российской Федерации. Отзыв без замечаний.

5. д.х.н., проф. Пахомова Павла Михайловича, заведующего кафедрой физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет». В отзыве имеется следующее замечание:

– На рис. 19 представлена зависимость температуры фазового перехода в водных растворах полиоксазолинов самого разнообразного строения от их гидрофобно-гидрофильного баланса, которая имеет форму прямой с коэффициентом корреляции 0.96. К сожалению, этот неординарный результат в автореферате не обсуждается.

6. д.х.н., проф. Соколова Ивана Аристидовича, профессора кафедры прикладной химии Института машиностроения, материалов и транспорта федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого». В отзыве имеется следующее замечание:

– В выводах указывается, что полученные полимеры образуют устойчивые комплексы с ионами переходных металлов, что может быть использовано для создания контрастных средств для магниторезонансной терапии. Однако из текста автореферата неясно, какие именно переходные металлы могут быть использованы в данном случае и чем обусловлен их выбор.

Все отзывы положительные. По мнению лиц, приславших отзывы, автор соответствует ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их авторитетом в научном сообществе, как в России, так и за рубежом, и широкой известностью высокими достижениями в области полимерной науки. Оппоненты имеют многочисленные публикации в области синтеза и модификации полимеров.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны эффективные методы синтеза термочувствительных водорастворимых сферических щеток с миктоструктурой привитых лучей и варьруемыми структурными параметрами;

предложены оптимальные подходы, позволяющие направленно варьировать длину, блочность и состав лучей, а также тип макроциклического ядра макромолекулы;

доказана перспективность использования полученных звездообразных полимеров в качестве наноконтейнеров для солюбилизации контрастных средств для магнитно-резонансной диагностики, а также для процессов удаления углеводов из водно-органических сред с использованием синтезированных комплексообразующих полимеров;

введены представления о факторах, влияющих на соотношения между гидрофобно-гидрофильным балансом макромолекулы и нижней критической температурой растворимости полимера в воде.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана близкая к линейной зависимость между коэффициентом гидрофобности и температурой фазового перехода в водных растворах полиоксазолинов вне зависимости от молекулярной архитектуры полимера;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использован комплекс современных методов синтеза и анализа полимеров, в частности, методы УФ-, ЯМР и люминесцентной спектроскопии, статического и динамического светорассеяния, высокоэффективная жидкостная хроматография, и доказана эффективность такого подхода для изучения сложных полимерных систем;

изложены научные рекомендации по оптимизации синтеза новых сферических полимерных щеток с макроциклическим ядром и лучами различной химической структуры, а также установлены факторы, влияющие на процессы их самоорганизации в водных растворах;

раскрыты особенности влияния строения лучей звездообразных полиоксазолинов на температуры фазового разделения полимеров в водных растворах и сольбилилизацию низкомолекулярных соединений термочувствительными звездообразными сополимерами;

изучено влияние структуры и молекулярной архитектуры полиоксазолинов на их температурно-индуцированные фазовые переходы в водных растворах;

проведена модернизация процесса получения звездообразных полиоксазолинов методом обрыва на гидразидах каликсаренкарбоновых кислот и сульфокислот, позволяющая существенно увеличить вариабельность структур миктолучевых звездообразных полиоксазолинов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены в лабораторном масштабе методики синтеза миктолучевых сферических щеток с макроциклическим ядром и лучами, представляющими собой остатки поли-2-алкил-2-оксазолина, поли-2-алкил-5,6-дигидро-4Н-оксазина и полиэтиленоксида, одновременно присутствующие в составе полимера;

определены перспективы практического использования полученных звездообразных полимеров для создания систем доставки лекарственных препаратов, контрастных препаратов для магнитно-резонансной томографии, а также для очистки природных объектов от загрязнения нефтепродуктами;

создана система практических подходов, позволяющих изменять положение термически индуцированного фазового перехода водных растворов сферических щеток с поли-2-алкил-2-оксазолиновыми лучами в область температур, предпочтительную для использования в биомедицинских приложениях;

представлены практические рекомендации по использованию синтезированных и исследованных в работе новых миктолучевых термочувствительных водорастворимых звездообразных полимеров в качестве наноконтейнеров для биологически активных веществ и контрастных препаратов для магнитно-резонансной томографии.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность результатов исследования подтверждается их хорошей воспроизводимостью и взаимосогласованностью характеристик полимеров, полученных независимыми физико-химическими методами исследований;

теоретические представления, использованные для объяснения полученных результатов, согласуются с известными научными представлениями и опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

идея базируется на анализе научной литературы, свидетельствующем об актуальности исследования влияния структурных параметров звездообразных полимеров, таких как структура центра ветвления, длина, количество лучей и их химический состав, на конформационные и теплофизические свойства амфифильных сферических щеток, а также поиске эффективных методов синтеза миктолучевых звездообразных полимеров;

установлено соответствие выводов и заключений автора фундаментальным представлениям, существующим в рассматриваемой области исследований и опубликованными в научной литературе;

использованы современные методики сбора и анализа литературных данных и эффективные способы обработки полученных экспериментальных результатов.

Личный вклад соискателя состоит в проведении всех синтетических экспериментов, непосредственном участии в анализе полученных результатов структурных и физико-химических исследований и подготовке публикаций по материалам работы.

В ходе защиты диссертации *критические замечания* высказаны не были.

Соискатель Козина Нина Дмитриевна ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию: конечные полимерные звёзды были выделены с выходом около (70-89) %; невысокая степень полимеризации при получении щетки с открытой цепью связана с кинетическими причинами, поскольку активный центр радикальной полимеризации находится в клубке и к нему «сложно подобраться»; период полураспада АИБН при 70 °С 5 часов, обычно время сополимеризации подбирается из расчета в 3-5 раз дольше, чем период полураспада инициатора, более низкие значения приводят к низким конверсиям, а высокие - к деструкции полимера; конверсия сополимеризации определялась на основании спектров ЯМР и составляла от 2 до 5 %, данные значения являются допустимыми, в соответствии с литературными данными; трудно оценить перспективу использования синтезированных полимеров для сбора нефти, приблизительно 0,3 г полимера требуется для очистки песка от 1 г нефти, конечно, в данном случае процесс очистки песка от нефти рассматривается лишь в качестве примера, иллюстрирующего способность к солубилизации синтезированных полимеров по отношению к углеводородам, извлекаемым из водно-органических смесей; при оценке гидрофильно-гидрофобного баланса звёзд следует учитывать также наличие гидрофобного ядра, с учётом этого факта вывод о большей гидрофобности и более низких на 10° - 20° значений НКТР для звездообразных щеток является корректным; были поставлены опыты по выяснению возможности использования синтезированных полимеров как средств доставки лекарственных препаратов на примере амфотерицина Б, комплексообразование указанного антибиотика с полимером даёт возможность получить его в неагрегированной водорастворимой форме, что критически важно для эффективного применения, однако детальное исследование этого вопроса выходит за рамки настоящей работы; полученные полимеры образуют

устойчивые комплексы с ионами переходных металлов, что может быть использовано для создания контрастных средств для магниторезонансной терапии, например, при получении комплексов гадолиния, атом гадолиния имеет 7 непарных электронов, что делает его мощным парамагнетиком, способным изменять магнитные свойства окружающих тканей, гадолиний в МРТ используется как контрастное вещество из-за своих уникальных парамагнитных свойств, позволяющих улучшить четкость изображений.

В дискуссии приняли участие: д.ф.-м.н. В.Т. Лебедев; д.т.н., проф. Э.Л. Аким; д.х.н., доц. М.Я. Гойхман; д.ф.-м.н. А.П. Филиппов; д.х.н. А.В. Якиманский – члены диссертационного совета.

Диссертационным советом сделан вывод о том, что диссертация Козиной Нины Дмитриевны представляет собой завершенное научное исследование в области высокомолекулярных соединений и по актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции.

На заседании 09.04.2026 г. диссертационный совет принял следующее решение: за решение научно-практической задачи, связанной с развитием методологии синтеза звездообразных полиалкилениминов разного химического строения, представляющих собой термочувствительные водорастворимые сферические щетки с миктоструктурой привитых лучей и варьируемыми структурными параметрами, такими как длина, блочность и состав лучей, а также тип макроциклического ядра макромолекулы, и исследование физико – химических свойств синтезированных полимеров с раскрытием особенности влияния строения лучей звездообразных полиоксазолинов на температуры фазового разделения полимеров в водных растворах и солюбилизацию низкомолекулярных соединений термочувствительными звездообразными сополимерами, что определяет практическую значимость работы, присудить Козиной Н.Д. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за - 18, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Председатель диссертационного совета

д.х.н.

Ученый секретарь диссертационного совета

д.х.н.

10.04.2026



А.В. Якиманский

С.В. Кононова