

В объединенный диссертационный
совет 99.0.041.02 на базе
ННГУ им. Н.И. Лобачевского и
Института металлоорганической
химии им. Г. А. Разуваева
Российской академии наук

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Лагуновой Ольги Владимировны на тему

**«Синтез новых сшитых поли(N-изопропилакриламидных) и
полиакрилатных гидрогелей с автоколебательными свойствами»,**

представленную на соискание ученой степени

кандидата химических наук по специальностям

1.4.7. - Высокомолекулярные соединения

(химические науки)

Актуальность темы. Разработка новых типов «умных» полимерных материалов, поведение которых обратимо изменяется заданным образом, является одним из наиболее актуальных и интенсивно развивающихся направлений химии высокомолекулярных соединений. В последние десятилетия интенсивно изучались термо- и pH-чувствительные водорастворимые полимеры и полимерные гели, реагирующие на изменение внешних условий. В этих направлениях уже достигнуты огромные успехи, позволившие перейти в настоящее время непосредственно к стадии практического использования материалов указанных типов – в первую очередь, в медицине. Гораздо менее изученными являются хемомеханические гидрогели, которые преобразуют энергию химических реакций, протекающей в колебательном режиме, в периодическую механическую деформацию полимерной сетки. Разработка и исследование

новых типов таких гелей (для упрощения называемых автоколебательными), безусловно, является актуальной, интересной и непростой научной задачей.

Диссертация Лагуновой О.В. состоит из трех глав – первая посвящена аналитическому обзору литературы, вторая и третья – двум направлениям экспериментальных исследований. В обеих рассматривается влияние протекания каталитической колебательной реакции Белоусова-Жаботинского (БЖ) на периодическое изменение размеров гидрогелей, в которых указанная реакция происходит. Во второй главе используются гели на основе сшитых полимеров N-изопропилакриламида (ПНИПАА), содержащих ковалентно иммобилизованные каталитические центры - комплексы железа с батофенантролином. Для связывания таких комплексов с макромолекулами в состав последних введены звенья акриламидных производных 1,10-фенантролина, 2,2'-бипиридина, 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина. Подобраны условия синтеза гидрогелей (при достижении высоких конверсий мономеров), изучен целый ряд свойств разработанных гелей – в частности, проведено морфологическое исследование их структуры, рассчитана молекулярная масса между узлами сшивки. На основе изучения особенностей протекания реакции БЖ в полученных ПНИПАА-гелях разного состава показано, что амплитуда периодических хемомеханических деформаций гелей возрастает с увеличением гидрофобности лиганда в иммобилизованном каталитическом металлокомплексе. Это позволило подобрать условия, при которых амплитуда колебаний размеров геля может достигать 10 %, что считается хорошим результатом для железосодержащих автоколебательных гелей.

В третьей главе диссертации описано протекание каталитической колебательной реакции БЖ в сшитой полиакриловой кислоте (ПАК), содержащей связанные каталитические ионы Ce (IV) . Разработаны условия синтеза гелей данного типа в одну стадию – радикальной полимеризацией акриловой кислоты в присутствии сшивающего мономера и цериево-аммониевого нитрата. Показана способность такого гидрогеля не только к

автономным циклическим деформациям при протекании реакции БЖ, но и к самовосстановлению (в случае механического разрушающего воздействия). Для данного гидрогеля реакция БЖ сопровождалась не изменением размеров образца гидрогеля, а периодическим плавным смещением его положения с последующим резким возвратом в исходное положение. Такие отличия в деформациях изучаемых гидрогелей двух типов показывают перспективность создания на их основе материалов с различными особенностями циклического поведения и, соответственно, имеющих потенциал применения в разных областях.

В целом, диссертация Лагуновой О.В. очень интересна в научном плане, в ней представлен и обсужден большой набор нетривиальных экспериментальных данных. В связи со сложностью и специфичностью объектов исследования, малой изученностью выбранного научного направления, для получения адекватных результатов автору потребовалось не только разработать методы синтеза полимерных гелей нового типа, но и сформировать новый аналитический аппарат для исследования их свойств и протекания в них реакции БЖ. Поэтому достигнутые научные результаты можно оценить довольно высоко, и хотя выводов по работе сделано немного (3), но за каждым из них стоит решение очень непростой научной задачи.

Достоверность результатов, описанных в диссертации Лагуновой О.В., подтверждается использованием современных физико-химических методов исследований – спектроскопии ЯМР, спектроскопии в УФ- и видимой области, спектроскопии комбинационного рассеяния света, комбинации сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (СЭМ/ЭДС), оптической микроскопии, оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, методов масс-спектропии и ВЭЖХ.

Научная новизна работы Лагуновой О.В. связана с разработкой двух новых типов автоколебательных полимерных гелевых материалов, действие которых основано на хемомеханическом отклике на протекании в таких

гелях катализируемой реакции БЖ. Для гелей на основе сшитого сополимера НИПАА, содержащих каталитические комплексы железа, впервые показано, что амплитуда хемомеханических колебаний таких амфифильных систем коррелирует с гидрофобностью лиганда в составе иммобилизованного катализатора. Впервые показано, что для каталитических гелей на основе сшитой ПАК возможно сочетать хемомеханический отклик на протекание реакции БЖ со способностью к самовосстановлению. Важной для дальнейшего научного развития исследуемого в диссертации направления является разработка новых методик исследования автоколебательных сшитых гелей: метод СЭМ, используемый для анализа нативной морфологии (без стадии предварительной лиофильной сушки) и новое официально зарегистрированное программное обеспечение для мониторинга кинетики реакции БЖ в таких системах.

Практическая значимость диссертации связана с разработкой методологии и методик синтеза новых типов "умных" материалов, которые в перспективе могут найти применение при создании не требующих внешних источников электрического тока мягких автономных актуаторов и микророботов и в других областях.

Считаю научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, обоснованными, поскольку они базируются на комплексе проведенных автором экспериментальных исследований с использованием современных методов, результаты которых хорошо согласуются с предложенной научной концепцией и адекватно соотносятся с достигнутыми мировой наукой достижениями в изучаемой области.

Замечания по работе.

1 Несмотря на применение стимулчувствительных полимерных гелей (сополимеров НИПАА) в качестве важных компонентов исследуемых систем, информация о них в литературном обзоре дана только по нескольким работам, в которых они использованы для проведения реакции

БЖ. Сведения о других свойствах гелей на основе сополимеров НИПАА представлены слишком обобщенно, при очень малом количестве ссылок и без анализа тех достижений в данной области, которые использованы и в данной диссертации. В итоге нет адекватного обоснования, почему именно термочувствительные гели ПНИПАА автор решил использовать – благодаря каким конкретно их свойствам - значениям НКТР? Но они даже не представлены в диссертации. Или выбор проведен просто по аналогии с известными литературными примерами? Кроме ПНИПАА, в последние 20 лет очень подробно изучены многие другие термочувствительные гидрогели, особенно на основе алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов, которые имеют целый ряд преимуществ – доступность, возможность легкого изменения гидрофильно-гидрофобного баланса и направленного варьирования температур фазовых переходов (в случае водорастворимых полимеров) или температур коллапса (в случае гелей).

2 В экспериментальной части (п. 2.2.4) не указано - при каких температурах проводилась реакция БЖ и изменялась ли температура геля на разных фазах реакции. Как этот фактор увязывается с термочувствительными свойствами ПНИПАА-гелей? Почему для исследованных ПНИПАА-гелей в работе не исследовались термочувствительные свойства?

3 Автором рассмотрено влияние гидрофобности лиганда на протекание реакции БЖ в ПНИПАА-гелях. Было бы логичным изучение влияния на протекание реакции в целом соотношения гидрофильности и гидрофобности полимерных матриц (а не только в их отдельно рассмотренных каталитических фрагментах).

4 В качестве второго типа использованных полимерных гелей выбрана сшитая ПАК и указано, что одним из оснований для этого стала рН-чувствительность таких гелей. Однако данные по рН-чувствительности ПАК-гелей и ее влиянию на особенности поведения исследуемых систем в диссертации отсутствуют – как литературные, так и экспериментальные (для синтезированных полимерных гелей).

5 На с. 90 в выводах по главе 2 утверждается, что «полученные результаты закладывают научную основу для целенаправленного дизайна высокоэффективных автономных хемомеханических систем...». По-моему, это чересчур оптимистичный вывод. Научные основы в данной работе только начали закладываться. Исследования нескольких образцов и получение одной корреляционной зависимости недостаточно для вывода о создании научных основ. Кроме необходимости выявления влияния указанных в других замечаниях факторов, можно добавить и другие. Например, для обоих типов исследуемых полимерных гелей не изучено - как изменение степени сшивки и связанных с ней параметров гелей (без изменения состава сополимеров) повлияет на протекание реакции БЖ?

6. Есть замечание к форме изложения литературного обзора, который содержит немало неудачных формулировок. Приведу ряд примеров: «Однако некоторые понятия необходимо ввести для понимания происходящих процессов при протекании.» (с. 12); «Если увеличивается исходное количество молекул N увеличивается в результате реакции, то скорость реакции $d[N]/dt$ – также должна увеличиваться в результате реакции, так как она пропорциональна N согласно закону действующих масс» (с. 12); «Ранняя работа [30] , описывающая формирование структуры в реакции БЖ в гелеобразной среде (коллоидной мембране),, долгое время оставалась загадкой» (с. 14.); «В матрице геля могут удерживаться различные химические объекты – катализаторы, субстраты, заряженные группы, и даже физические препятствия» (с. 15), «Большинство гелевых матриц остаются без образования пузырьков ...» (с. 16), «определенная молекулярная конструкция структуры полимерной сетки позволяет включать в гель свойства, чувствительные к раздражителям» (с.17) и т.д. На с. 17 в русский язык введено новое слово – «(пере)местоположении», на с. 18 введен новый термин – «сшивающая полимеризация», на с. 24 указано, что АМПС «сополимеризуется с сеткой геля» и т.п. Довольно много допущено ошибок и неточностей, связанных с использованием аббревиатур. Так, НКТР в Списке

сокращений названа как «нижняя критическая точка растворимости» вместо «нижней критической температуры растворения»; использованных на с. 16 аббревиатур БЖБК (с. 16) и БЖКБК (с. 29) нет в списке сокращений; на с. 15 введена аббревиатура ПРНП (проточный реактор непрерывного действия), которая после этого ни разу в тексте не используется. Кстати, вся фраза с этой аббревиатурой звучит довольно загадочно: «Аналогично проточному реактору с непрерывным перемешиванием (ПРНП) в экспериментах с гомогенными жидкими системами непрерывные потоки реагентов и продуктов могут быть реализованы через гель, не нарушая структуру, формирующуюся в нем». Т.е. автор считает, что протекание реакций в стационарном геле аналогично протеканию реакций в ПРНП?

Перечисленные замечания не снижают обоснованности и важности основных результатов и научных положений диссертации. В работе представлены и убедительно интерпретированы новые интересные научные результаты, которые могут стать основой для дальнейшего их развития в сторону создания «умных» полимерных материалов со свойствами, необходимыми для практического применения.

В автореферате Лагуновой О.В. представлен список из опубликованных в соавторстве по теме диссертации 4 статей в журналах хорошего научного уровня, входящих в перечни рекомендуемых ВАК и в международные базы научного цитирования «Web of Science» и «Scopus», свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ Российской Федерации, 8 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных научных конференций. Автореферат диссертации полностью отражает ее основное содержание.

Считаю, что диссертация Лагуновой О.В. соответствует паспорту специальности 1.4.7. - Высокомолекулярные соединения (по пунктам 2 и 9). Работа по всем критериям (цельность и законченность, значение для научного направления, актуальность, уровень достигнутых научных и практических результатов, обоснованность научных положений и выводов)

соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям пунктами 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в редакции Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. №335). Автор диссертации, Лагунова Ольга Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения (химические науки).

Согласен на сбор, обработку, хранение и размещение в сети «Интернет» моих персональных данных (в соответствии с требованиями приказа Минобрнауки России № 662 от 01.07.2015 г.), необходимых для работы диссертационного совета 99.0.041.02.

Официальный оппонент, д.х.н., профессор
«20» января 2026 г.



О.А. Казанцев

Информация об официальном оппоненте:

Казанцев Олег Анатольевич, доктор химических наук (1998 г., специальность 05.17.04 – Технология продуктов тяжелого (или основного) органического синтеза), профессор, заместитель директора по научной работе Дзержинского политехнического института (филиала) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева (ДПИ НГТУ). Почтовый адрес: 606026, Нижегородская обл., г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49, ДПИ НГТУ; (8313)34-47-30; e-mail: kazantsev@dpingtu.ru

Подпись Казанцева О.А. заверяю

Начальник отдела кадров ДПИ НГТУ

«20» января 2026 г.



Н.Н. Муль