

На правах рукописи

СОРИН ЕВГЕНИЙ СЕРГЕЕВИЧ
НОВЫЕ САМОЗАЖИВЛЯЮЩИЕСЯ МЕТАЛЛОСОПОЛИМЕРЫ
АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АКРИЛАМИДА

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Черноголовка

2026 г.

Работа выполнена в лаборатории металлополимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук» (ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

Научный руководитель **Джардималиева Гульжиан Искаковна**
доктор химических наук, заведующая лабораторией

Официальные
оппоненты: **Чвалун Сергей Николаевич**
член-корреспондент РАН, доктор химических наук,
профессор, Федеральное государственное бюджетное
учреждение «Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»

Черникова Елена Вячеславовна
доктор химических наук, доцент, профессор РАН,
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Московский
государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный
исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»

Защита диссертации состоится «21» октября 2026 года в 12:30 на заседании
диссертационного совета 24.1.108.01 при ФГБУН Федеральном исследовательском
центре проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук по
адресу: проспект акад. Семенова, д.1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИЦ ПХФ и МХ РАН и на сайте
www.icp-ras.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

доктор химических наук Г.И. Джардималиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Самозаживляющиеся (или самовосстанавливающиеся) материалы способны восстанавливать первоначальные свойства и функции после повреждений. В современной науке наблюдается значительный прогресс в создании умных материалов, сверхпрочных композитов, однако в процессе их хранения и эксплуатации рано или поздно может возникнуть повреждение. В данном контексте не обязательно имеется в виду критическое разрушение, поскольку даже при его отсутствии в материалах накапливаются микроструктурные дефекты, такие как микротрещины, что со временем приводит к деградации эксплуатационных характеристик.

Первые исследования в области самозаживляющихся материалов были посвящены разработке систем с внешним механизмом заживления, основанным на инкапсулировании различных восстанавливающих агентов. Подобный подход не только усложняет технологический процесс производства, но и обладает критическим недостатком – однократной способностью самовосстановления. После активации заживляющего агента, содержащегося в капсуле, повторное восстановление в той же зоне повреждения, как правило, невозможно.

Полимерные же системы могут заживляться по внутреннему механизму благодаря наличию различных обратимых взаимодействий (водородных, ионных, ковалентно-динамических, «хозяин-гость», π - π /катион- π , а также металл-лигандных). Преимуществом таких материалов является многократная способность самовосстановления. Совокупность многочисленных водородных связей и ван-дер-ваальсовых сил обуславливает выраженные межмолекулярные взаимодействия в полимерных цепях. Одна из первых работ в этой области была посвящена исследованию эффекта заживления трещин в поливинилацетате, проведенному под руководством В. А. Каргина.

Сегодня же одной из основных задач является увеличение количества лабильных (динамических) связей в полимере, способных обратимо восстанавливаться. В этой связи координационные взаимодействия металл–лиганд (M–L) часто используются для увеличения числа обратимых динамических связей в полимере, поскольку широкий спектр как ионов металлов, так и лигандов позволяет регулировать прочность связи и, следовательно, физико-механические характеристики материала в целом. Следует отметить, что разработка самовосстанавливающихся полимеров была вдохновлена различными биологическими системами во многих ранних исследованиях. Было показано, что механизм самовосстановления мидий основан на обратимых координационных взаимодействиях между ионами железа и катехоловыми лигандами, что привело к разработке класса самовосстанавливающихся металлополимеров с обратимыми металл-лигандными взаимодействиями. Кроме того, наличие координационных взаимодействий часто приводит к появлению чувствительности полимера к различным внешним воздействиям, что позволяет создавать стимул-чувствительные материалы.

Поэтому на сегодняшний день использование самозаживляющихся металлополимеров является перспективным способом решения проблем с изнашиванием полимерных изделий под воздействием механических нагрузок или окружающей среды. Кроме того, такие супрамолекулярные структуры по своим свойствам часто являются стимул-чувствительными (реагирующими на изменение температуры, pH среды, влажности и т.п.), что открывает новые перспективы для создания «умных» материалов для медицины, электроники, сенсоров, а также материалов с памятью формы.

Степень разработанности. К настоящему времени синтезирован ряд самовосстанавливающихся металлополимеров, заживление которых обуславливалось наличием координационных связей ионов металлов с различными органическими лигандами, но наиболее предпочтительными являются взаимодействия с (тер)пиридином и его производными, а также с карбоновыми кислотами.

Несмотря на структурное разнообразие металлополимеров, в настоящее время существует ограниченное число самовосстанавливающихся полимеров, обладающих внутренним автономным заживлением наряду с высокопрочностными характеристиками (некоторые из самых высоких значений, о которых сообщается в литературе, достигают 50 МПа в случае прочности на разрыв). Вероятно, это связано со способом получения таких самовосстанавливающихся металлополимеров, основанным на импрегнировании полимерных гидрогелей, содержащих связывающие функциональные группы, солями различных переходных металлов. Наличие только неоднородно-распределенных лабильных координационных связей металлоцентров с функциональными группами полимера не позволяет получать высокопрочные материалы.

Таким образом, эффективность самозаживления и механические характеристики металлополимеров определяются не только наличием донорных функциональных групп и переходных металлов, но и архитектурой координационного узла (природой металла, типом и дентатностью лигандов, координационной доступностью металлоцентра, лабильностью М-Л связей), его динамикой и чувствительностью к условиям среды. В связи с этим в качестве полимерной основы в настоящей работе выбраны сополимеры акриловой кислоты (АК) и акриламида (АМ), поскольку они сочетают высокую концентрацию функциональных групп (карбоксильных и амидных) и проявляют выраженные полиэлектролитные свойства, что обуславливает формирование лабильных координационных узлов, способных к динамической реорганизации во влажной среде. 4'-Фенил-2,2':6',2''-терпиридин (PhTp, фенилтерпиридин) выбран как жёсткий тридентатный лиганд, позволяющий целенаправленно ограничивать координационную доступность металлоцентра и тем самым управлять динамичностью узла. Это делает актуальным подход, при котором металлоцентр вводится как структурный фрагмент цепи на стадии сополимеризации АК и АМ с металлосодержащим мономером (МСМ), а координационная среда узла варьируется, что потенциально обеспечивает получение более однородных и высокопрочных материалов по сравнению с металлополимерами, полученными импрегнированием, обладающих способностью к самозаживлению.

Цели и задачи диссертационной работы

Цель работы состоит в разработке новых высокопрочных самозаживляющихся сополимеров акриловой кислоты и акриламида с координационными металлоузлами [$M = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$], содержащими 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридин, и установлении механизма их заживления.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

1. Синтезировать 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридин и акрилатные комплексы Co(II) , Ni(II) , Cu(II) на его основе, а также акрилаты Co(II) , Cu(II) без хелатирующего лиганда; подтвердить их строение и состав.
2. Получить серии сополимеров при варьировании соотношения акриловой кислоты, акриламида и содержания металлоузлов и изучить их физико-химические характеристики.
3. Исследовать влияние координационного окружения металла на кинетические закономерности образования сополимеров акриловой кислоты и акриламида.

4. Количественно оценить эффективность рН-инициируемого самозаживления и выявить закономерности влияния состава сополимеров, природы металлоцентра и архитектуры координационных узлов на процессы самовосстановления.
5. Исследовать дзета-потенциал, гидродинамический радиус и вязкость сополимеров в водных растворах, а также изучить энергетическое состояние поверхности и гигроскопичность пленок. Установить корреляции между этими параметрами и характеристиками процесса восстановления. Сформулировать механизм самозаживления.

Научная новизна

1. Разработан одностадийный метод получения сополимеров акриловой кислоты, акриламида и новых металлосодержащих мономеров.
2. Показано, что координация Cu(II) 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином подавляет процессы необратимой дезактивации растущих радикалов, характерные для сополимеризации с акрилатом меди(II).
3. Впервые продемонстрирована принципиальная возможность автономного внутреннего заживления для полимеров со значениями прочности на разрыв свыше 100 МПа.
4. Установлено, что введение металлоузлов повышает эффективность рН-инициируемого восстановления, при этом максимальный эффект достигается при использовании комплексов 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина.
5. Впервые экспериментально выявлено, что включение металлокомплекса 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина в полимерные цепи приводит к существенному увеличению полярной составляющей поверхностной энергии плёнок сополимеров акриловой кислоты и акриламида.
6. Предложен и обоснован механизм самозаживления, в котором ключевую роль играет динамическая перестройка координационных металлоузлов.

Положения, выносимые на защиту

1. Подход к получению сополимеров акриловой кислоты, акриламида и металломономеров, обеспечивающий формирование координационных динамических металлоузлов *in situ*.
2. Корреляция энергии активации твердофазной полимеризации металлосодержащих мономеров Co(II), Ni(II), Cu(II) с рядом стабильности Ирвинга-Уильямса позволяет рассматривать этот параметр как показатель лабильности формируемых металлоузлов в полимерных цепях.
3. Координация Cu(II) 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином подавляет ингибирующее действие ионов меди(II) в радикальной полимеризации.
4. Синтезированные металлосополимеры формируют пленки с прочностью на разрыв до 120 МПа, способные к автономному и рН-инициируемому самозаживлению, а введение координационных узлов на основе 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина обеспечивает повышение эффективности заживления.
5. Механизм заживления включает повышение подвижности полимерных цепей за счёт гидратации и последующую межфазную реорганизацию металлоузлов, модификация которых 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином повышает их лабильность и полярность.

Теоретическая и практическая значимость.

Исследованы структуры и свойства новых металлохелатных мономеров 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина, выявлена взаимосвязь энергии активации твердофазной полимеризации металломономеров с лабильностью координационных металлоузлов в получаемом сополимере. Предложен одностадийный подход к получению металлосополимеров акриловой кислоты, акриламида и акрилатных комплексов 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина, позволяющий формировать водорастворимые высокопрочные самозаживляющиеся полимеры. Показано, что 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридин подавляет дезактивацию растущих макрорадикалов ионами меди(II) в радикальной полимеризации. Исследования растворов и пленок полученных металлополимеров развивают представления о структуре и динамике координационных узлов в металлополимерных системах. Координация металлоцентра тридентатным лигандом 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином приводит к формированию высокополярных лабильных координационных узлов, что проявляется в росте полярной составляющей поверхностной энергии. Сформулирован механизм самозаживления, в котором ключевыми факторами являются смачивание зоны трещины и последующая межфазная реорганизация металлоузлов.

Впервые на основе классических акриловых мономеров получены самовосстанавливающиеся полимеры, обладающие прочностью на разрыв свыше 100 МПа наряду со способностью к автономному внутреннему заживлению, что может способствовать увеличению ресурса полимерных изделий при их эксплуатации. Подавление 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином реакций ингибирования роста полимерных цепей ионами переходных металлов расширяет возможности синтеза металлополимеров с высокими молекулярными массами. Подход к синтезу исследуемых сополимеров и полученные корреляции «структура-свойства» формируют прикладную методическую базу для разработки координационно-сшитых полимеров для потенциального применения в защитных и барьерных покрытиях. Продemonстрированные высокие значения прочности на разрыв и эффективности восстановления физико-механических свойств полученными металлополимерными системами свидетельствуют о перспективности их использования в качестве основы высокопрочных самозаживляющихся материалов. Продemonстрирована принципиальная возможность создания трибоэлектрических наногенераторов на основе разработанных металлосополимеров.

Методология и методы исследования. Данная работа выполнена в области полимерной химии, а также синтетической химии металлоорганических комплексов. Ключевой особенностью данной работы является разработка и развитие подхода получения обратимо-сшитых металлополимеров из новых металлосодержащих мономеров, в частности акрилатов переходных металлов и их комплексов с 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином. Для характеристики новых металломономеров и полимеров на их основе были использованы различные физико-химические методы исследования, такие как элементный анализ, инфракрасная (ИК) и ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термический гравиметрический анализ (ТГА), изотермическая калориметрия, механические испытания на растяжение, динамический механический анализ (ДМА), оптическая и конфокальная микроскопия, рентгеноструктурный анализ (РСА), малоугловое (МУРР, с англ. SAXS) и широкоугловое (ШУРР, с англ. WAXS) рентгеновское рассеяние, вискозиметрия, динамическое и электрофоретическое рассеяние света, гель-проникающая хроматография.

Соответствие паспорту научной специальности. Область исследования соответствует пунктам 2. «Синтез олигомеров, в том числе специальных мономеров, связь их строения и реакционной способности. Катализ и механизмы реакций полимеризации, сополимеризации и поликонденсации с применением радикальных, ионных и ионно-координационных инициаторов, их кинетика и динамика. Разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза полимеров и полимерных форм», 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», 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» паспорта специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения.

Степень достоверности и апробация работы. Степень достоверности и обоснованности результатов обеспечиваются выполнением исследований с использованием физико-химических методов анализа на современном оборудовании АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН, а также независимой экспертизой и рецензированием статей в ведущих международных журналах, признанием работ в качестве лучших на международных конференциях. Исследования по теме диссертации проводились в рамках государственных заданий по тем. карте № FFSG-2024-0007 «Фундаментальные исследования новых процессов получения полимеров и каталитических систем для создания конструкционных и функциональных полимерных материалов» (номер государственной регистрации 124013000722-8) и № FFSG-2024-0010 «Физико-химические основы создания и функционализации углеродных наноматериалов, процессов формирования нанокомпозитов и полимерных композиционных материалов с заданными свойствами» (номер государственной регистрации 124013000757-0). Основные положения и выводы диссертации были представлены в форме устных или стендовых докладов на международных и всероссийских научно-практических конференциях: на Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2021» (Москва, 2021 г., диплом за лучший доклад), Всероссийской школе молодых ученых «Научные школы большой химической физики» (Черноголовка, 2021 г.), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2022» (Москва, 2022 г., диплом за лучший доклад), Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 50-летию академической науки на Урале (Пермь, 2022 г.), XX Молодежной научной конференции ИХС РАН (Санкт-Петербург, 2022 г.), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2023» (Москва, 2023 г., диплом за лучший доклад), IX Бакеевской Всероссийской с международным участием школы-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты» (Тула, 2023 г.), конференции «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сириус, 2023 г., диплом за лучший доклад), «Девятой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры – 2024» (Москва, 2024 г.), XX международной научно-практической конференции «Микитаевские чтения. Новые полимерные композиционные материалы» (Эльбрус, 2024 г.), XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2024» (Санкт-Петербург, 2024 г.), Всероссийской конференции «Полимеры и композиты на их основе: прикладные и экологические решения» (Казань,

2025 г.), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2025» (Москва, 2025 г.), X Бакеевской Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты» (Москва, 2025 г.), I Молодежной научно-практической конференции "Актуальные вопросы химической физики и медицинской химии" (Черноголовка, 2026 г.), XXIX Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, 2026 г.).

Публикации. В ходе выполнения диссертации были опубликованы 23 печатные работы, в том числе 7 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и включенных в международные системы цитирования (Scopus, Web of Science), а также 16 тезисов докладов, напечатанных в сборниках материалов международных и всероссийских конференций.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в анализе и систематизации литературных данных о самовосстанавливающихся полимерах, в проведении синтезов металломономеров и полимеров на их основе и исследовании полученных материалов при помощи ИК- и УФ-видимой спектроскопии, ДСК и ТГА анализа, испытаний на разрывной машине, вискозиметрии, динамического рассеяния света, испытаний на влагопоглощение, квантово-химических расчетов. РСА образцов проводили в лаборатории структурной химии ФИЦ ПХФ и МХ РАН (к.ф.-м.н. Ткачев В. В., к.х.н. Утенышев А. Н.). ВЭЖХ выполнена к.х.н. Перепелициной Е. О. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Исследования методом малоуглового и широкоугового рентгеновского рассеяния были выполнены д.х.н. Ивановым Д. А. и к.х.н. Анохиным Д. В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН). Исследование поверхностной энергии образцов проводилось к.х.н. Богдановой Ю. Г. (МГУ). Исследование электрофоретического рассеяния света проводилось к.х.н. Бондаренко Л. С. (МАИ).

Основное содержание работы

Введение содержит аргументацию актуальности темы, постановку цели и задач исследования, описание научной новизны, основных результатов и их теоретической и практической значимости.

Глава 1 Обзор литературы

Первая глава посвящена обзору литературы по самозаживляющимся полимерам и металлополимерам, механизмам их восстановления и преимуществам таких систем. На основе анализа литературных данных поставлены цель и задачи работы.

Глава 2 Экспериментальная часть

Во второй главе описываются методики синтеза 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина (**PhTpy**) и акрилатных металлокомплексов на его основе (**MAcr₂PhTpy**, M = Co(II), Ni(II), Cu(II)), а также акрилатов кобальта (**CoAcr₂**) и меди (**CuAcr₂**).

Полимеры получали свободнорадикальной полимеризацией водных растворов-предшественников. Для каждой серии использовали три состава с различным соотношением акриловой кислоты и акриламида: недостаток АК (**Сополимеры 1**), эквимольное соотношение (**Сополимеры 2**), избыток АК (**Сополимеры 3**). Были получены сополимеры, содержащие 1 масс. % комплексов фенилтерпиридина с акрилатами кобальта (серия «**Со-Сополимеры**»), никеля (серия «**Ni-Сополимеры**») и меди (серия «**Сu-Сополимеры**»), модельные сополимеры, не содержащие ионов металла (серия «**Сополимеры**»), содержащие акрилат кобальта (серия «**СоА-Сополимеры**») и меди (серия «**СuА-Сополимеры**»), а также сополимеры с 3, 4, 5 и 7 масс. % комплекса никеля (**Ni3-**, **Ni4-**, **Ni5-**, **Ni7-Сополимер 3**).

Глава 3 Результаты и их обсуждение

3.1 Исследования структуры и свойств полученных металлокомплексов

В настоящем разделе рассмотрены структура и свойства металломономеров типа $\text{MAcr}_2\text{PhTru}$ ($\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$), используемых для включения ионов переходных металлов непосредственно в полимерную цепь при сополимеризации с акриловой кислотой и акриламидом.

Структура металломономера акрилата никеля(II) с PhTru определена по данным рентгеноструктурного анализа (Рисунок 1). Координационная сфера Ni(II) в акрилатном комплексе с PhTru образована тремя атомами азота терпиридинового фрагмента и тремя атомами кислорода карбоксилатных групп. Один акрилатный анион координируется бидентатно, а другой – монодентатно, что приводит к неравноценности связей M-O .

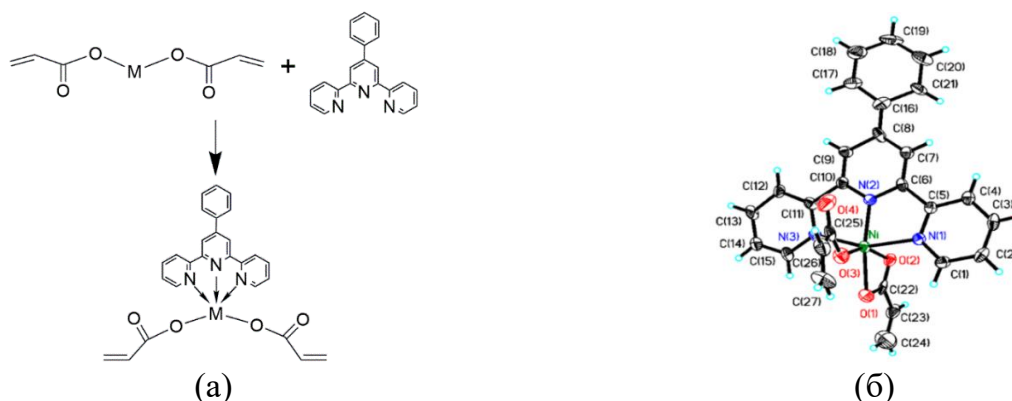


Рисунок 1 – (а) Схема синтеза металломономеров и (б) структура элементарного звена комплекса акрилата никеля (II) и 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина (CCDC 2338563)

Элементный анализ и спектроскопия подтвердили состав металломономеров, наличие координированных карбоксилатных фрагментов и лиганда PhTru. Термический анализ выявил многостадийные превращения, включающие удаление влаги, декарбоксилирование, твёрдофазную полимеризацию акрилатных фрагментов и последующую деструкцию органической части. В соответствии с ASTM E698 были рассчитаны эффективные энергии активации твердофазной полимеризации (Рисунок 2).

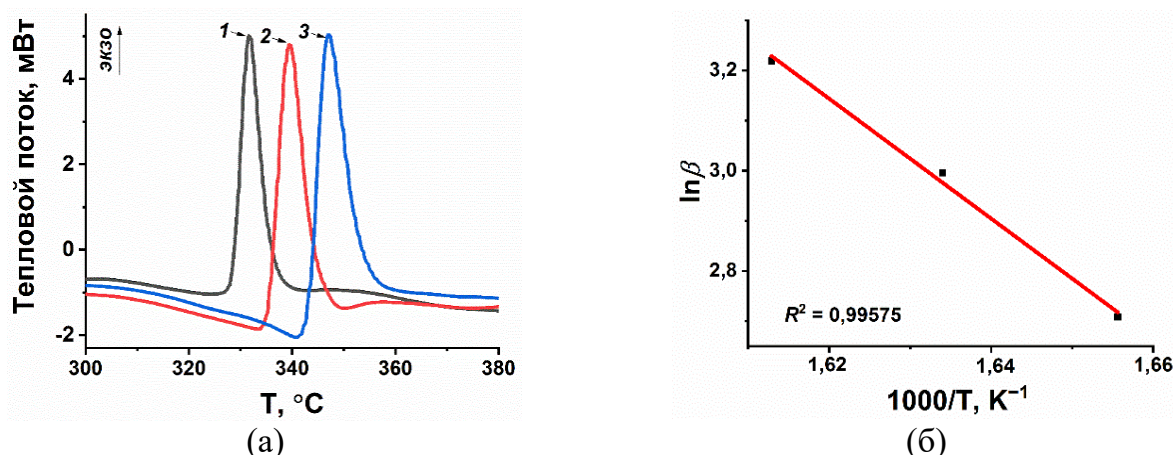


Рисунок 2 – (а) ДСК-кривые $\text{CoAc}_2\text{PhTru}$ при различных скоростях нагрева (1 – 15 °C/мин, 2 – 20 °C/мин, 3 – 25 °C/мин) и (б) зависимость логарифма скорости нагрева от обратной температуры

Энергии активации в ряду акрилатных комплексов ($E_a = 99$ кДж/моль для $\text{CoAcr}_2\text{PhTpy}$, $E_a = 129$ кДж/моль для $\text{NiAcr}_2\text{PhTpy}$, $E_a = 324$ кДж/моль для $\text{CuAcr}_2\text{PhTpy}$) фенилтерпиридина соответствуют стабильности комплексов в ряду Ирвинга-Уильямса: $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Это объясняется тем фактом, что реакция твердофазной термической гомополимеризации инициируется реакциями декарбоксилирования, связанными с образованием первичных радикалов и разрушением связи М-О. Таким образом, предполагается, что наиболее лабильными координационными узлами будут обладать сополимеры, содержащие комплексы кобальта и никеля.

Таким образом, были синтезированы и охарактеризованы акрилатные комплексы Co(II) , Ni(II) и Cu(II) с PhTpy, выступающие в качестве металломономеров для последующей сополимеризации с акриловой кислотой и акриламидом.

3.2 Физико-химическая характеристика сополимеров акриловой кислоты и акриламида, содержащих металлокомплексы фенилтерпиридина

В данном разделе приведена характеристика состава, структуры и термических свойств полученных сополимеров. Элементный анализ подтвердил соответствие состава сополимеров заданным соотношениям прекурсоров, а ГПХ золь-фракции – образование высокомолекулярных продуктов (Таблица 1). Плёнки, высушенные на воздухе, содержали в среднем 10-15 масс. % остаточного растворителя, что может способствовать сегментальной подвижности цепей и облегчать реорганизацию координационных связей при самозаживлении. Модельные и СоА-Сополимеры с избытком акриламида характеризовались ограниченной растворимостью в воде и далее не использовались. Увеличение доли акриловой кислоты повышает растворимость сополимеров, а введение PhTpy в координационное окружение металлоцентра дополнительно улучшает растворение гидрогелей, включая АМ-богатые составы. Этот эффект может быть связан с ограничением координационной доступности металлоцентра, ослаблением межцепного связывания и снижением плотности упаковки макромолекул при хелатировании PhTpy.

Таблица 1 – Состав и молекулярно-массовые характеристики полученных металлосополимеров

Образец	Соотношение (масс. %)		Mn, Да	Mw, Да	PDI
	АМ/АК/МСМ/Вода	АМ/АК/МСМ			
Сополимер 2	39,0/41,7/0/19,3	48,3/51,7	–	–	–
Сополимер 3	13,3/70,9/0/15,8	15,8/84,2	35500	179370	5,1
СоА-Сополимер 2	41,0/43,3/0,1/15,5	48,6/51,3/0,1	32500	543000	16,7
СоА-Сополимер 3	11,4/75,2/0,1/13,3	13,1/86,8/0,1	59000	384000	6,5
Со-Сополимер 1	72,9/14,3/0,2/12,7	83,5/16,4/0,2	90820	842000	9,3
Со-Сополимер 2	44,5/44,1/0,2/11,2	50,1/49,7/0,2	77000	597000	7,7
Со-Сополимер 3	12,6/75,6/0,2/11,5	14,3/85,5/0,2	21000	124000	5,9
Ni-Сополимер 1	68,3/16,4/0,2/15,0	80,4/19,4/0,2	–	–	–
Ni-Сополимер 2	40,0/45,7/0,2/14,0	46,6/53,2/0,2	74500	348000	4,7
Ni-Сополимер 3	14,6/73,3/0,1/12,0	16,6/83,3/0,1	139000	1043000	7,5
Cu-Сополимер 1	68,6/16,5/0,1/14,9	80,6/19,3/0,1	–	–	–
Cu-Сополимер 2	34,8/50,3/0,8/14,1	40,5/58,6/0,9	123000	542000	4,4
Cu-Сополимер 3	12,7/73,5/0,5/13,3	14,6/84,8/0,6	152000	713000	4,7

ИК-спектры характеризуются преимущественно полосами функциональных групп сополимеров (полосы колебаний карбоксильных групп, амид I-III), отражая при этом варьирование соотношения акриловой кислоты и акриламида. УФ-спектры СоА-

Сополимеров близки к спектрам безметалльных образцов, тогда как для сополимеров с комплексами PhТру сохраняются характерные полосы металломономеров, подтверждая сохранение координации металл-лиганд.

Результаты SAXS (Рисунок 3) указывают на отсутствие агрегации металлоцентров и упорядочения полимеров на супрамолекулярном уровне. Кривые WAXS демонстрируют два широких перекрывающихся пика при $q_1 = 1,36 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_1 = 4,6 \text{ \AA}$) и $q_2 = 2,77 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_2 = 2,27 \text{ \AA}$). Эти пики соответствуют характерным расстояниям между акриловыми и акриламидными боковыми группами (d_1) и между основными цепями (d_2) в аморфных полимерах. Отсутствие других выраженных пиков WAXS говорит о том, что металлоцентры и лиганды не имеют упорядоченной структуры.

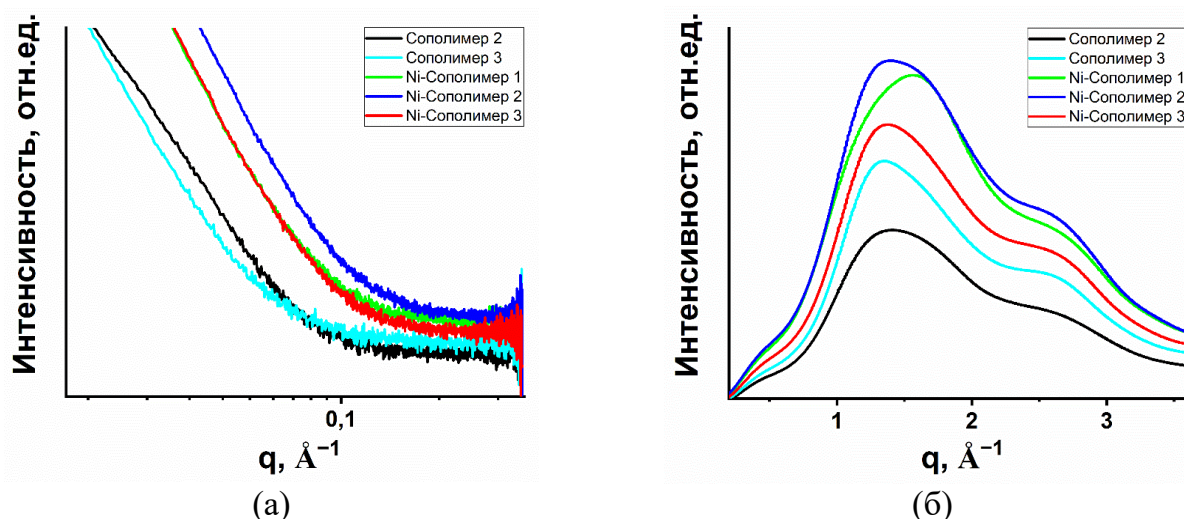


Рисунок 3 – Кривые (а) SAXS и (б) WAXS безметалльных Сополимеров и Ni-Сополимеров

Термическое разложение сополимеров носит многостадийный характер. До $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит удаление остаточного растворителя, сопровождающееся эндотермическим эффектом. В области $150\text{-}320 \text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдаются превращения функциональных групп АА/АМ-сополимеров. Для эквимольных и АМ-богатых составов более выражены процессы при $200\text{-}230 \text{ }^{\circ}\text{C}$, тогда как для АА-богатых образцов – при $270\text{-}285 \text{ }^{\circ}\text{C}$, что может быть связано с циклизацией карбоксильных и амидных фрагментов. При температурах выше $320 \text{ }^{\circ}\text{C}$ протекают декарбоксилирование и деструкция полимерной цепи. Введение металлоцентров в целом смещает максимумы разложения в высокотемпературную область.

Определение температуры стеклования (T_g) по ДСК осложнено наложением низкотемпературных эндотермических эффектов, поэтому для Со-сополимеров T_g уточняли с помощью ДМА (Рисунок 4, Таблица 2). Установлено, что T_g возрастает при увеличении доли АМ, а на значения T_g для исследуемых систем влияет пластификация остаточным растворителем и изменение свободного объема при введении PhТру.

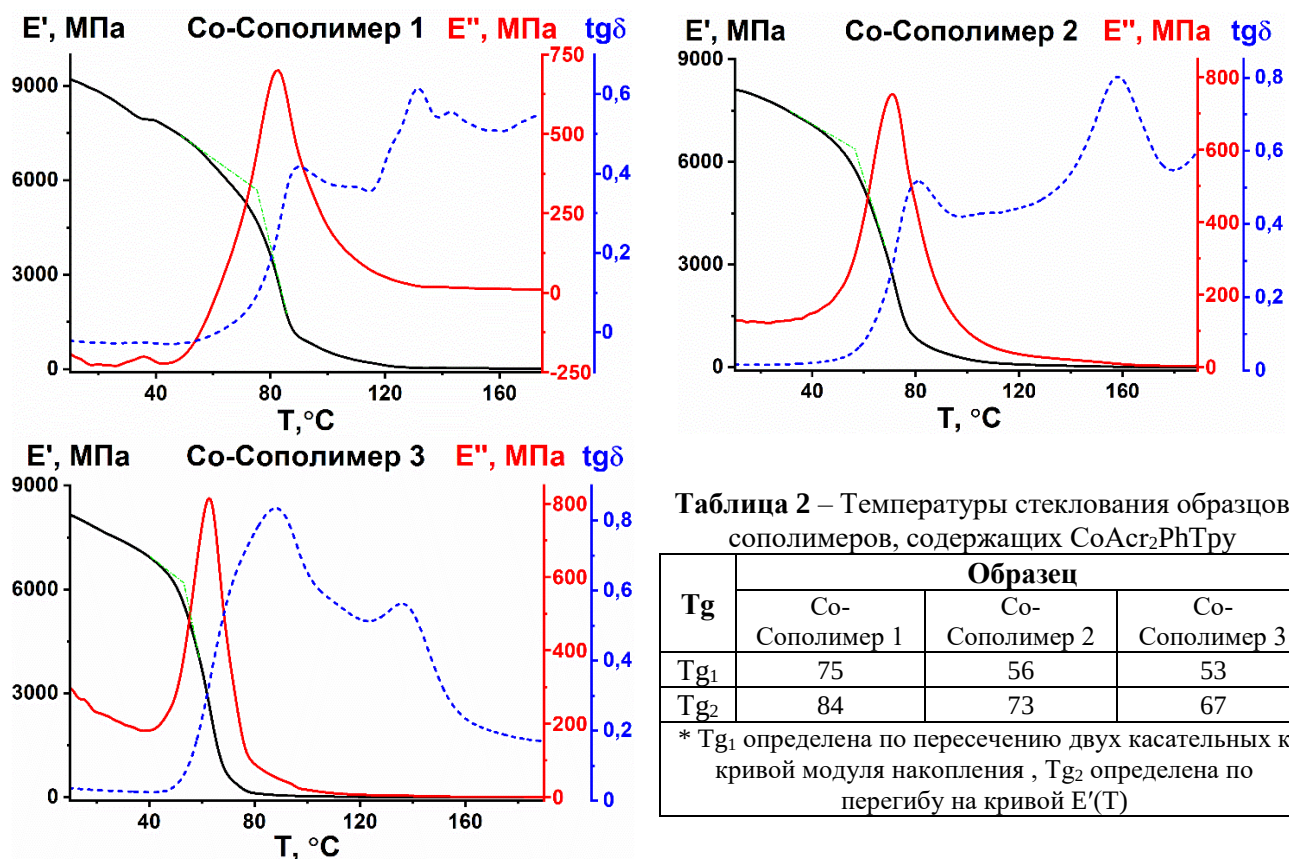


Рисунок 4 – Динамический механический анализ Со-Сополимеров: черная линия – модуль накопления, красная линия – модуль потерь, синяя пунктирная линия – тангенс угла потерь, зеленая штрихпунктирная линия – касательные для определения температуры стеклования

Таким образом, в разделе установлено, что состав, растворимость, спектральные и термические свойства АА/АМ-сополимеров определяются соотношением акриловой кислоты и акриламида, а также природой введенного металлоузла. Введение PhТру-комплексов повышает растворимость гидрогелей. Термическое поведение сополимеров отражает вклад остаточного растворителя, состава сополимера и координационного связывания функциональных групп полимера ионами металлов.

3.3 Исследование влияния хелатирующего лиганда фенилтерпиридина на кинетику образования сополимеров

При синтезе сополимеров было отмечено раннее гелирование реакционных растворов, содержащих комплексы PhТру. Влияние координационного окружения Cu(II) на радикальную сополимеризацию представляет особый интерес. Ионы Cu(II) известны как ингибиторы классической радикальной полимеризации, тогда как координация 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином снижает эффективность дезактивации растущих радикалов. В связи с этим было проведено сравнительное исследование кинетики сополимеризации в присутствии акрилата меди(II) и его комплекса с PhТру. Рисунок 5 и Таблица 3 демонстрируют основные результаты исследований кинетики сополимеризации акриловой кислоты и акриламида как с металломономерами, так и без них.

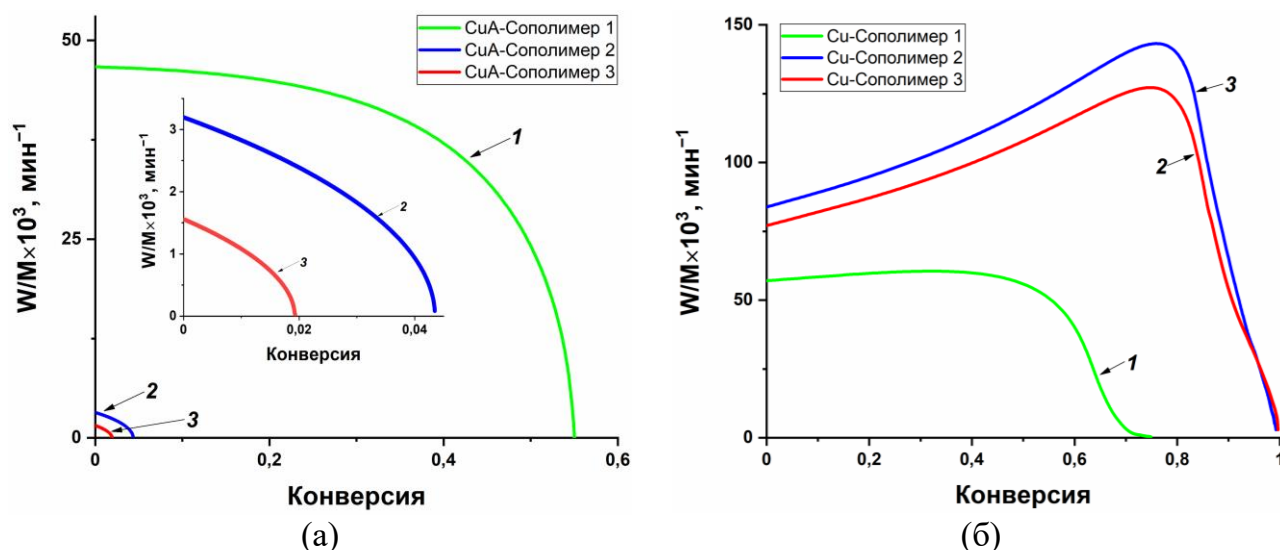


Рисунок 5 – Зависимость приведенной скорости полимеризации от конверсии сополимеризации акриловой кислоты, акриламида с (а) акрилатом меди и (б) комплексом акрилата меди и фенилтерпиридином

Таблица 3 – Конверсия двойных связей и начальные скорости полимеризации акриловой кислоты, акриламида и металломономеров акрилата меди

Образец	$W_0/M \times 10^3, \text{мин}^{-1}$	Конверсия, %	Время, мин
Сополимер 1	43	41	50
Сополимер 2	95	98	75
Сополимер 3	41	94	100
СuА-Сополимер 1	46	55	25
СuА-Сополимер 2	3	4	25
СuА-Сополимер 3	1	2	25
Сu-Сополимер 1	58	75	50
Сu-Сополимер 2	84	99	50
Сu-Сополимер 3	77	99	50

При сополимеризации АА/АМ без металломономеров скорость процесса определяется соотношением мономеров. Избыток акриламида снижает конверсию из-за его низкой относительной активности, эквимольный состав обеспечивает рост приведённой скорости, а избыток акриловой кислоты вновь замедляет процесс из-за частичной протонизации акриламида и электростатического отталкивания растущих цепей. Введение акрилата меди(II) практически подавляет полимеризацию в случае CuА-Сополимеров 2 и 3, что связано с ингибирующим действием ионов Cu(II), тогда как сополимеризация с комплексом CuAcr₂PhТру протекает без снижения скорости и конверсии.

Выраженные различия в кинетике полимеризации систем, содержащих акрилат меди(II) и его комплекс с фенилтерпиридином, связаны с зависимостью электронного потенциала пары Cu(II)/Cu(I) от лигандного окружения. В карбоксилатном окружении Cu(II) эффективно гасит растущие макрорадикалы, что приводит к ингибированию полимеризации. Согласно литературным данным, координация подобным терпиридиновым лигандом смещает редокс-пару Cu(II)/Cu(I) к более отрицательным значениям и тем самым подавляет ингибирование (Рисунок 6).

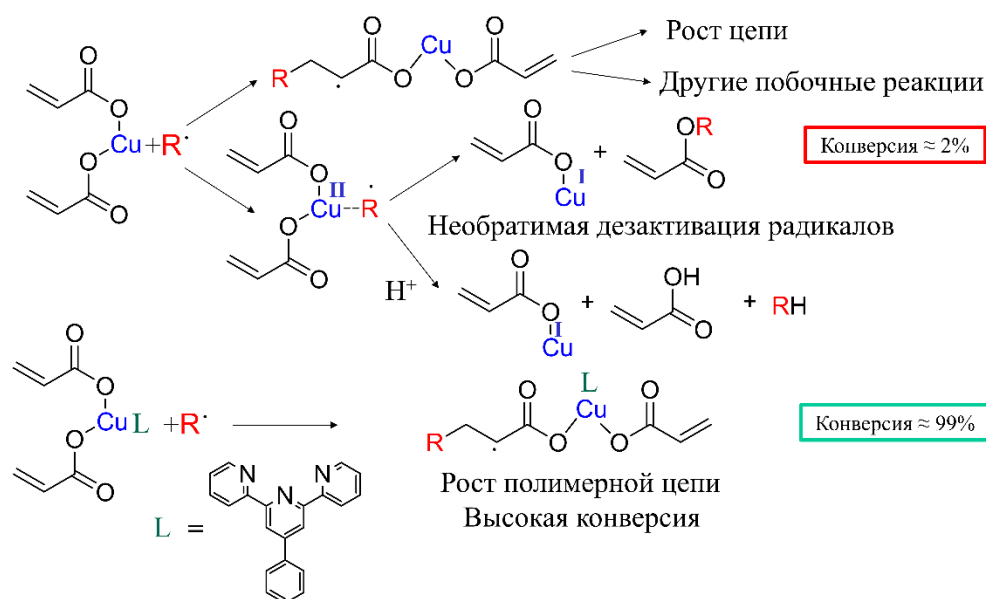


Рисунок 6 – Влияние координационного окружения Cu(II) на кинетику радикальной сополимеризации

Таким образом, показано, что координация Cu(II) 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином подавляет ингибирующее действие акрилата меди в радикальной сополимеризации, в результате чего кинетика соответствует обычной свободнорадикальной полимеризации, что согласуется с высокими значениями молекулярной массы и индекса полидисперсности полученных сополимеров.

3.4 Исследование самозаживляющих свойств и механических характеристик полученных сополимеров

Самозаживление полученных высокопрочных АА/АМ-сополимеров исследовали в двух режимах: автономном во влажной атмосфере и ускоренном рН-инициируемом. Согласно результатам оптических исследований, для всех образцов во влажной среде трещина затягивается за трое суток, практически не оставляя видимых следов. Конфокальные изображения также подтверждают восстановление непрерывности поверхности. Ниже в качестве примеров приведены микроскопические исследования различных металлосополимеров (Рисунок 7, Рисунок 8, Рисунок 9, Рисунок 10).

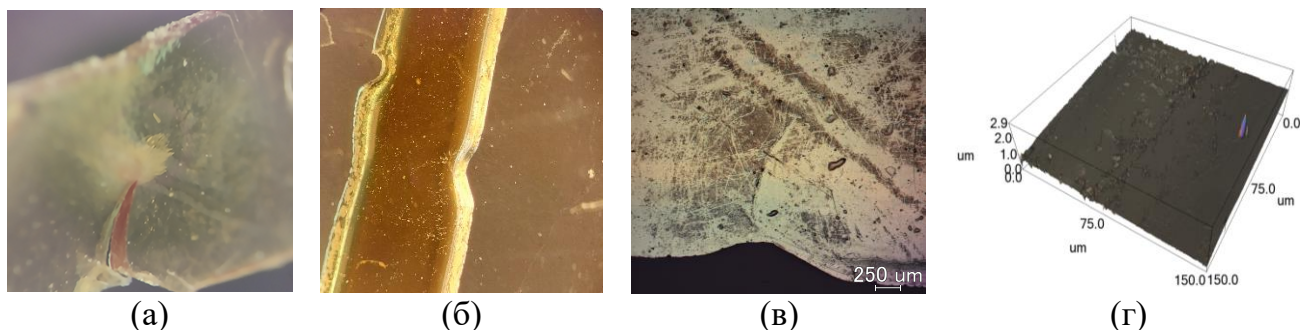


Рисунок 7 – Автономное внутреннее заживление Со-Сополимера 3: изображения, полученные с помощью оптического микроскопа (а) до и (б) после заживления, (в) изображение области трещины после заживления, полученное с помощью лазерного сканирующего микроскопа, и (г) конфокальное изображение ее поверхности

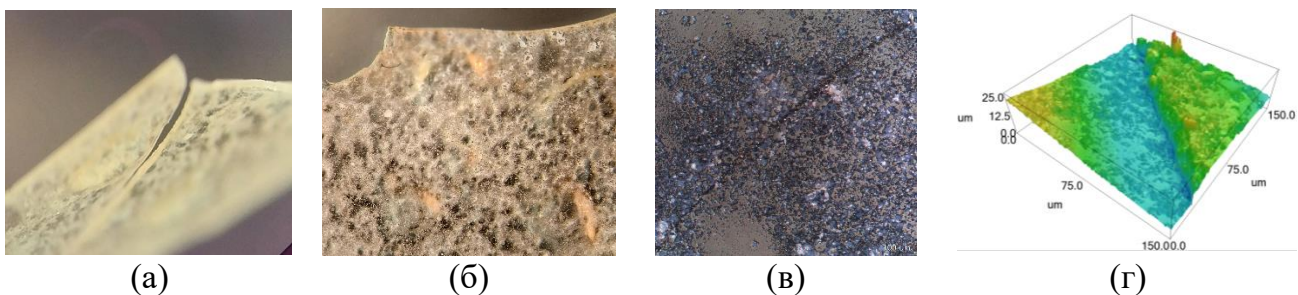


Рисунок 8 – Автономное внутреннее заживление Ni-Сополимера 1: изображения, полученные с помощью оптического микроскопа (а) до и (б) после заживления, (в) изображение области трещины после заживления, полученное с помощью лазерного сканирующего микроскопа, и (г) конфокальное изображение ее поверхности

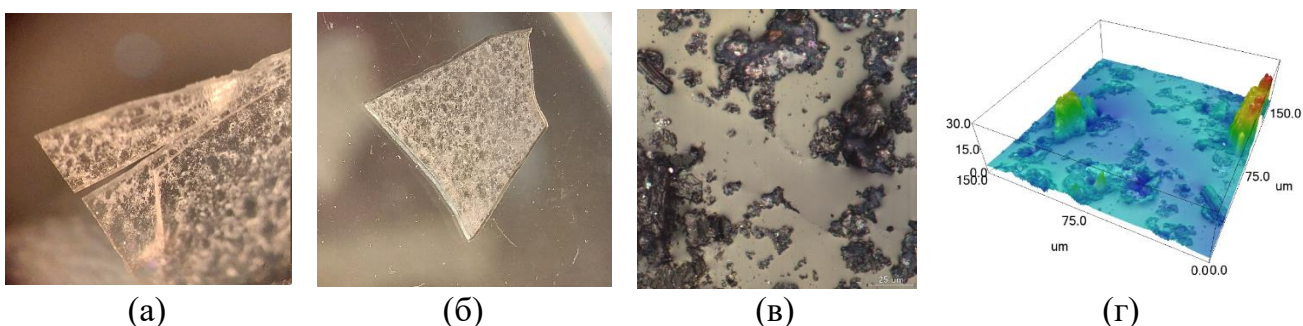


Рисунок 9 – Автономное внутреннее заживление Si-Сополимера 2: изображения, полученные с помощью оптического микроскопа (а) до и (б) после заживления, (в) изображение области трещины после заживления, полученное с помощью лазерного сканирующего микроскопа, и (г) конфокальное изображение ее поверхности

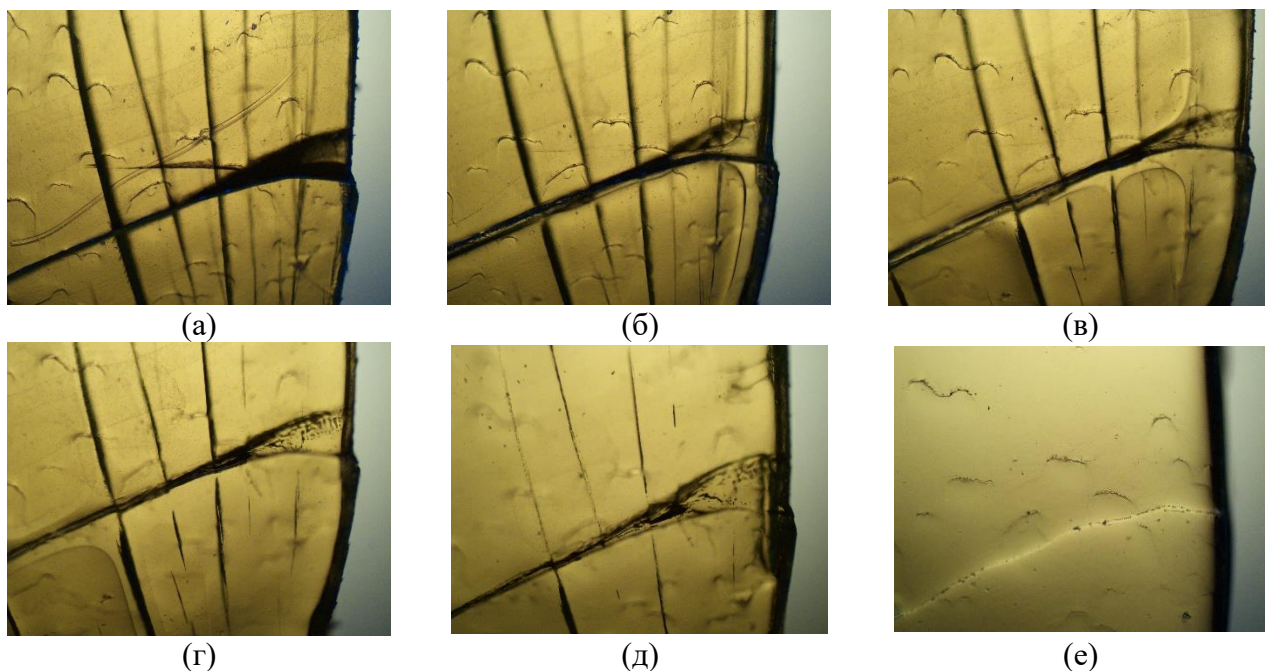


Рисунок 10 – Автономное внутреннее заживление Со-Сополимера 1 во влажной атмосфере: (а) исходный образец, (б) один час, (в) два часа, (г) три часа, (д) пять часов и (е) 24 часа во влажной атмосфере

Количественную эффективность заживления оценивали по восстановлению прочности на разрыв относительно исходных образцов. Для ускорения процесса область

разрыва смачивали 1М HCl (Рисунок 11), что способствовало протонированию функциональных групп и перестройке координационного окружения металлоузлов в области трещины. Испытания на растяжение проводились не менее чем на пяти образцах для каждого сополимера. Таблица 4 содержит физико-механические характеристики полученных сополимеров, а также эффективности их pH-инициируемого заживления.

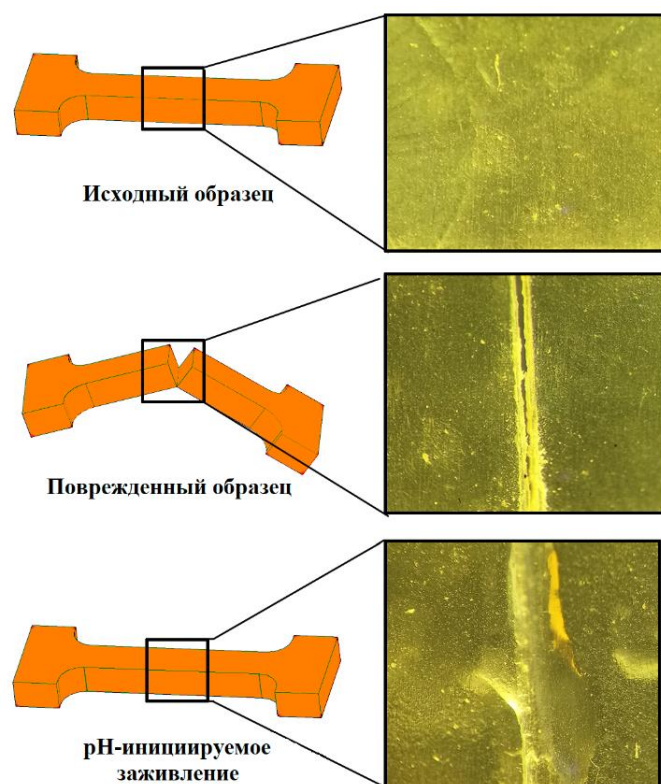


Рисунок 11 – Процесс pH-инициируемого заживления

Безметалльные сополимеры частично восстанавливаются за счёт гидратации, водородных и электростатических взаимодействий, тогда как в металлополимерах дополнительный вклад вносят динамические координационные узлы. Введение фенилтерпиридина повышает эффективность заживления до двух раз по сравнению с металлополимерами без PhТру, что указывает на ключевую роль не только наличия металлоузла, но и его координационного окружения. PhТру фактически выполняет двойную функцию, на стадии синтеза подавляя ингибирующее действие переходного металла на радикальную полимеризацию, а в полимере повышая способность координационных узлов к межфазной реорганизации.

Таблица 4 – Результаты испытаний на растяжение и эффективность самозаживления

Образец	Модуль упругости исходного образца, ГПа	Прочность исходного образца, σ_0 , МПа	Прочность заживленного образца, σ_h , МПа	Эффективность заживления, % $\eta = \frac{\sigma_h}{\sigma_0} \times 100\%$
Сополимер 2	$4,3 \pm 0,5$	71 ± 5	5 ± 1	7 ± 2
Сополимер 3	$2,1 \pm 0,4$	57 ± 4	5 ± 1	9 ± 2
СоА-Сополимер 2	$5,3 \pm 0,6$	82 ± 4	8 ± 2	10 ± 3
СоА-Сополимер 3	$5,9 \pm 0,6$	100 ± 6	19 ± 3	19 ± 3
Со-Сополимер 1	$3,8 \pm 0,3$	120 ± 6	27 ± 4	23 ± 4
Со-Сополимер 2	$5,5 \pm 0,6$	87 ± 8	14 ± 3	16 ± 4
Со-Сополимер 3	$5,6 \pm 0,5$	95 ± 3	38 ± 6	40 ± 6
Ni-Сополимер 1	$3,2 \pm 0,2$	47 ± 4	30 ± 5	64 ± 12
Ni-Сополимер 2	$3,1 \pm 0,4$	53 ± 5	17 ± 3	32 ± 6
Ni-Сополимер 3	$2,3 \pm 0,2$	47 ± 5	39 ± 5	83 ± 14
Cu-Сополимер 1	$16,8 \pm 1,9$	116 ± 6	30 ± 5	26 ± 5
Cu-Сополимер 2	$14,1 \pm 2,0$	123 ± 9	30 ± 5	24 ± 4
Cu-Сополимер 3	$16,4 \pm 1,8$	115 ± 5	34 ± 6	30 ± 5

Ni-Сополимеры имеют меньшую прочность, но демонстрируют максимальную эффективность заживления, поскольку прочность связана со стабильностью узла, а заживление – с его способностью к обратимому образованию связей. Для Ni-Сополимеров подтверждена возможность повторного восстановления с сохранением до 34 % от исходной прочности после второго цикла (Рисунок 12).

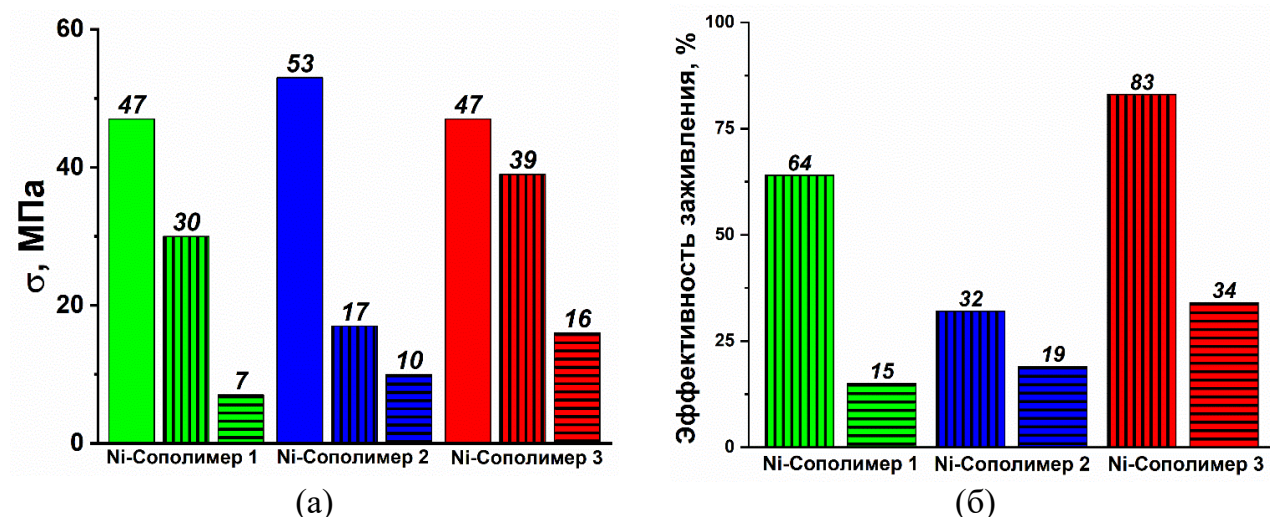


Рисунок 12 – Повторное заживление Ni-Сополимеров: (а) прочность на разрыв, (б) эффективность заживления (без штриховки – исходный образец, вертикальная штриховка – после первого цикла заживления, горизонтальная – после второго цикла заживления)

Максимальная эффективность рН-инициируемого заживления во всех сериях наблюдается для сополимеров, содержащих избыток акриловой кислоты. Это связано с повышенной концентрацией карбоксильных групп в зоне повреждения, которые выступают основными связывающими лигандами для реконструкции М-О связей (Рисунок 13).

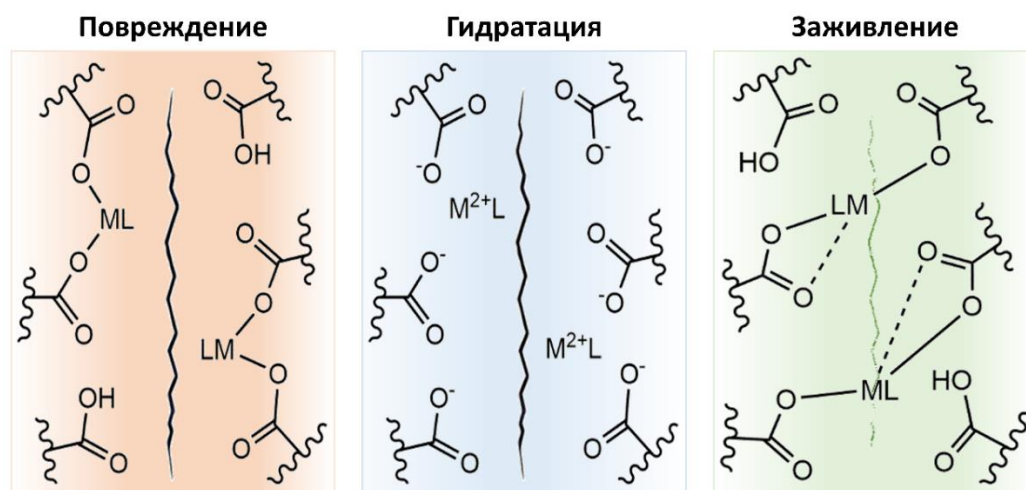


Рисунок 13 – Реорганизация металлоузлов при гидратации

Таким образом, координационные металлоузлы существенно повышают эффективность рН-инициируемого заживления сополимеров акриловой кислоты и акриламида при сохранении высокой прочности. Наибольшая эффективность заживления достигается при координации металла PhТру и избытке акриловой кислоты, а варьирование иона металла позволяет управлять балансом «прочность–восстановление».

3.5 Исследование механизма самозаживления

Раздел 3.5 посвящен физико-химическим факторам, определяющим эффективность заживления металлополимеров. Были исследованы растворы и плёнки сополимеров с различной природой металлоузлов, а также была получена серия Ni-Сополимеров с повышенным содержанием комплекса $\text{NiAc}_2\text{PhТру}$ (до 7 масс. %). Состав Ni-Сополимеров подтверждён элементным анализом, ГПХ золь-фракции подтвердила образование высокомолекулярных продуктов с широким молекулярно-массовым распределением. ИК-спектры Ni-Сополимеров не содержат новых интенсивных полос, что связано с малым содержанием металлоузлов, в УФ-спектрах рост содержания $\text{NiAc}_2\text{PhТру}$ сопровождается усилением полосы 800 нм. Термический анализ подтверждает сохранение многостадийного разложения с изменением вкладов отдельных стадий при увеличении содержания комплекса.

Сопоставлены электрокинетические, гидродинамические и реологические свойства растворов сополимеров. Наблюдается последовательное уменьшение модуля дзета-потенциала при переходе от безметалльного Сополимера 3 (–35,5 мВ) к СоА-Сополимеру 3 (–28,0 мВ) и далее к Со-Сополимеру 3 (–17,6 мВ). Это согласуется с частичной компенсацией заряда карбоксилатных групп при их координации с металлоцентрами и изменением окружения координационных узлов при введении PhТру.

Методом ДРС показано, что раствор безметалльного Сополимера 3 характеризуется высокой гетерогенностью и наличием крупных медленно-релаксирующих объектов, что проявляется в зашумлённой автокорреляционной функции. Включение ионов кобальта в полимерные цепи приводит к повышению гомогенности растворов, однако полидисперсность остаётся сравнительно высокой. Данное поведение согласуется с уменьшением модуля дзета-потенциала, указывающим на частичное экранирование отрицательных зарядов карбоксилатных групп и, как следствие, на ослабление электростатического отталкивания между сегментами цепи (Рисунок 14).

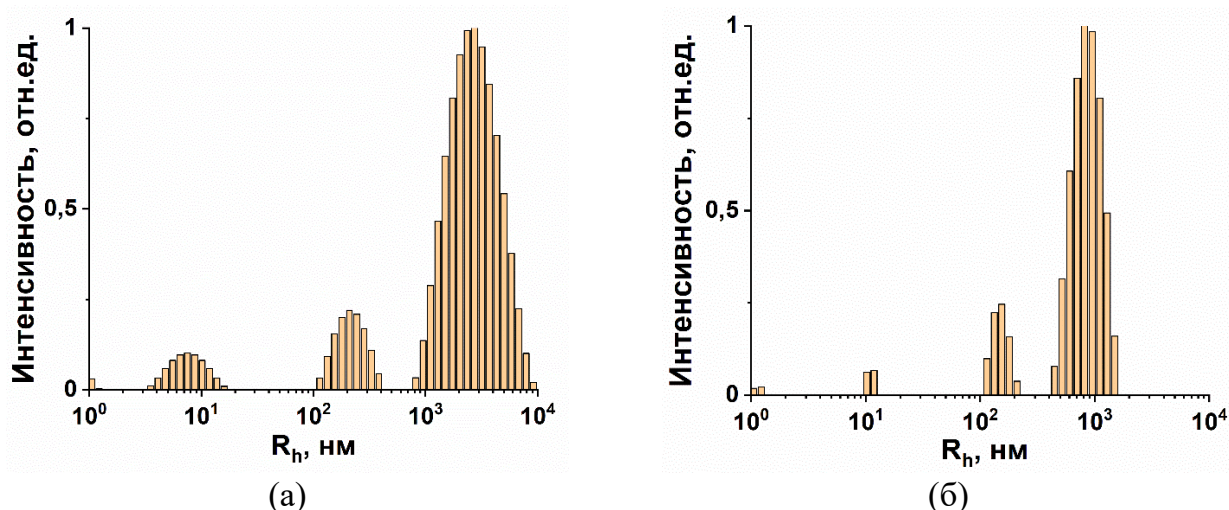


Рисунок 14 – ДРС растворов (а) СоА-Сополимера 3 и (б) Со-Сополимера 3

Координация лигандом PhТру не только уменьшает средние значения гидродинамических радиусов, но и приводит к сужению их распределения. Ионы металла, не скоординированные PhТру, в большей степени способны к межцепной сшивке карбоксильных групп. Уменьшение доступности координационных позиций металла благодаря координации с фенилтерпиридином повышает лабильность узла

сшивки, тем самым ослабляя его, что приводит к уменьшению размера агрегатов и снижению значений гидродинамического радиуса при переходе от СоА-Сополимера 3 к Со-Сополимеру 3.

При увеличении содержания металлокомплекса до 5-7 масс. % наблюдается рост гидродинамического радиуса в микронной области, связанный с образованием укрупнённых надмолекулярных объектов и согласующийся с помутнением растворов Ni5-Сополимера 3 и Ni7-Сополимера 3.

Способность макромолекул к полиэлектролитному набуханию в водной среде оценивали методом вискозиметрии. По концентрационным зависимостям согласно уравнению Фуосса-Штраусса для полиэлектролитов определяли меру полиэлектролитного набухания макромолекулы $1/A_{FS}$. Рисунок 15 демонстрирует такую зависимость для Ni-Сополимера 3, Таблица 5 содержит результаты вискозиметрических исследований для различных растворов.

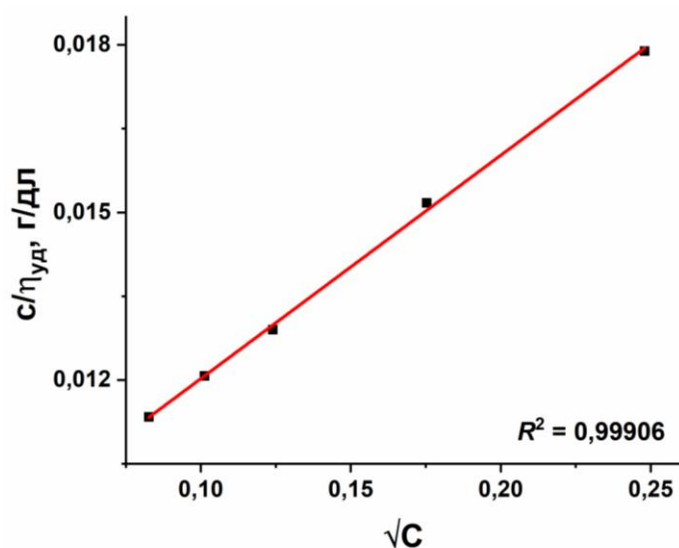


Рисунок 15 – Зависимость отношения концентрации к удельной вязкости от квадратного корня из концентрации раствора образца Ni-Сополимера 3

содержания комплекса до 5–7 масс. % мера набухания снижается до значений, близких к безметалльному сополимеру, что, вероятно, связано с уплотнением структуры и ограничением подвижности цепей пространственно-затруднённым лигандом PhТру.

Вискозиметрия показала существенный рост меры полиэлектролитного набухания макромолекулы при введении PhТру-содержащих металлоузлов. При этом значение $1/A_{FS}$ для СоА-Сополимера 3 близко к безметалльному Сополимеру 3. Это также может объясняться тем, что координация фенилтерпиридином ослабляет локальные взаимодействия функциональных групп полимера с ионами металлов, возможно частично облегчая диссоциацию металла из координационных узлов и увеличивая полярные взаимодействия с водой, что способствует набуханию макромолекулы. При увеличении

Таблица 5 – Результаты расчетов меры полиэлектролитного набухания $1/A_{FS}$

Образец	$1/A_{FS}$, дл/г	Образец	$1/A_{FS}$, дл/г
Сополимер 3	64	Ni-Сополимер 3	125
СоА-Сополимер 3	82	Ni3-Сополимер 3	150
Со-Сополимер 1	103	Ni4-Сополимер 3	107
Со-Сополимер 2	156	Ni5-Сополимер 3	84
Со-Сополимер 3	182	Ni7-Сополимер 3	56

Для пленок сополимеров были выполнены исследования степени набухания и поверхностной энергии, а также реологического поведения. Эксперименты по влагопоглощению демонстрируют, что повышение эффективности заживления

металлополимеров не связано с увеличением объемного набухания пленки. Напротив, включение металлоузлов может снижать общее влагопоглощение из-за появления обратимых узлов сшивки, одновременно повышая способность материала к заживлению. Это свидетельствует о ключевой роли реорганизации межцепных взаимодействий на поверхности трещины.

Таблица 6 – Полярность поверхности пленок сополимеров

Образец	Полярность, %
Сополимер 3	15
CoA-Сополимер 3	7
Со-Сополимер 1	28
Со-Сополимер 2	24
Со-Сополимер 3	43
Cu-Сополимер 3	48
Ni-Сополимер 3	44
Ni3-Сополимер 3	46
Ni7-Сополимер 3	47

содержащие фенилтерпиридин, обладают выраженным дипольным моментом: около 6 D в газовой фазе и до 10 D при расчёте в водной среде. Это подтверждает высокую поляризацию координационного окружения и объясняет рост межфазной полярности плёнок.

Рост полярности поверхности при введении фенилтерпиридина будет приводить к лучшей смачиваемости трещин, что наряду с повышением лабильности координационного узла будет способствовать более быстрой перестройке поверхности после повреждения (Рисунок 16), что согласуется с результатами исследования эффективности заживления.

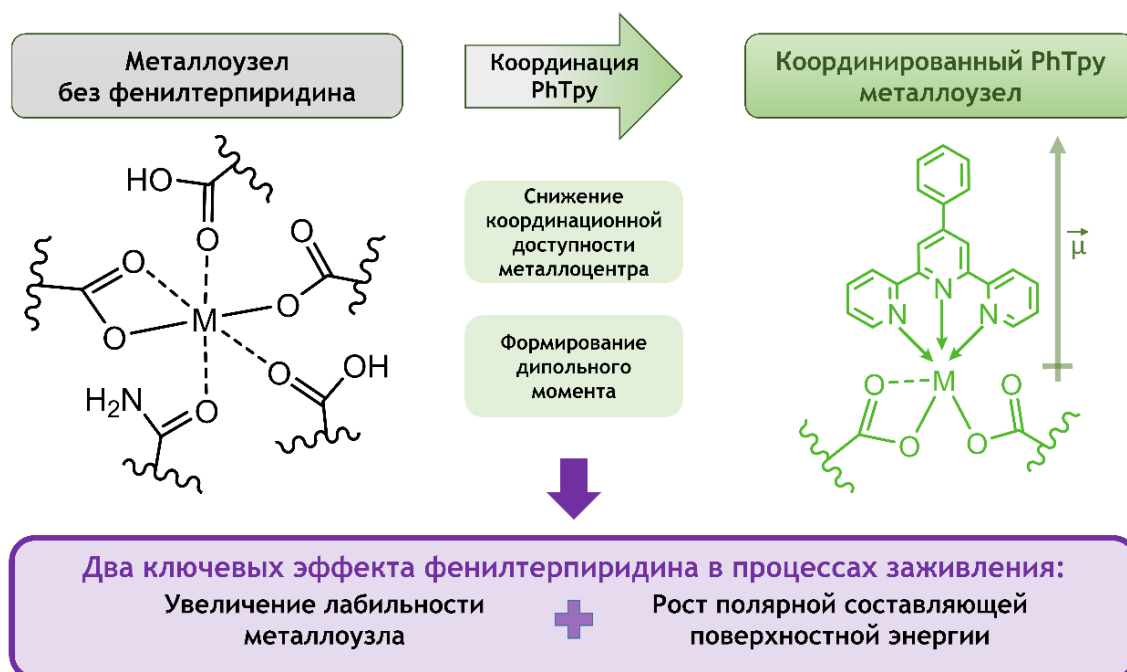


Рисунок 16 – Роль 4'-фенил-2,2':6,2''-терпиридина в процессах заживления

Осцилляционная реология (Рисунок 17, Таблица 7) гидратированных плёнок Со-Сополимеров показывает, что максимальная эффективность заживления сополимеров, содержащих избыток акриловой кислоты (Сополимеры 3), связана с наибольшей концентрацией карбоксильных групп, участвующих в обратимом образовании М-О связей, что отражается в наиболее диссипативном отклике системы. Сополимеры 1 легче релаксируют в присутствии воды (наблюдается кроссовер модуля накопления G' и потерь G''), но уступают из-за меньшего числа карбоксильных доноров. Сополимер 2 обладает наибольшей жесткостью супрамолекулярной сети (максимальный модуль накопления G'), что ограничивает локальную перестройку и приводит к минимальной эффективности заживления для всех эквимольных составов.

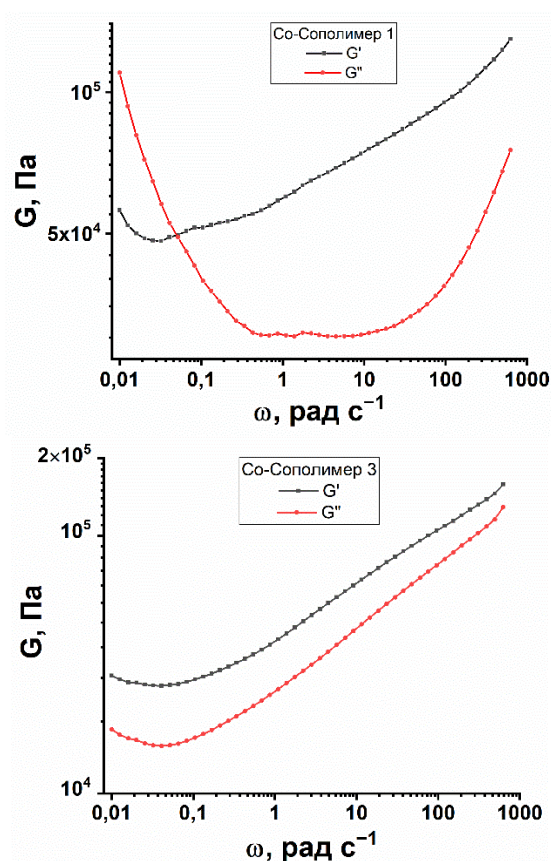


Таблица 7 – Сравнительный анализ реологических характеристик*

Образец	Со-Сополимер 1	Со-Сополимер 2	Со-Сополимер 3
G' , Па	$6,0 \times 10^4$	$2,8 \times 10^5$	$3,9 \times 10^4$
G'' , Па	$3,0 \times 10^4$	$1,3 \times 10^5$	$2,5 \times 10^4$
$\tan \delta$	0,50	0,46	0,64
Пересечение	Есть	Нет	Нет
ω_c , рад s^{-1}	0,05	-	-
τ , с	20	>100	>100

*значения при $\omega = 1$ рад/с

Рисунок 17 – Зависимости модуля накопления (G' , черная кривая) и модуля потерь (G'' , красная кривая) от угловой частоты для Со-Сополимеров

Таким образом, самозаживление исследуемых металлополимеров определяется локальной гидратацией зоны повреждения и последующей реорганизацией обратимых связей М-О. PhТру играет двойственную роль: ограничивает координационную доступность металлоцентра, повышая лабильность металлоузла, и формирует высокий дипольный момент, повышающий полярность и смачиваемость повреждённой поверхности. Максимальная эффективность восстановления сополимеров, содержащих избыток акриловой кислоты, связана с высокой концентрацией карбоксильных групп и наиболее выраженной диссипативной перестройкой супрамолекулярной сети, что обеспечивает локальную подвижность, необходимую для обратимого М-О связывания в зоне повреждения при заживлении.

3.6 Применение металлосополимеров в составе трибоэлектрических наногенераторов

В разделе 3.6 представлена работа трибоэлектрических наногенераторов (ТЭНГ) в режиме контакт-разделения с Со-Сополимерами 1-3 в качестве активных слоёв. ТЭНГ-устройство демонстрировало устойчивые периодические сигналы напряжения и тока. Максимальный электрический отклик наблюдался для Со-Сополимера 3 (420 В и 26 мкА), тогда как для Со-Сополимеров 1 и 2 значения выходных сигналов были ниже. Повышенный отклик Со-Сополимера 3 может быть связан с наибольшей концентрацией карбоксильных групп, повышенной полярностью, что приводит к более эффективному накоплению трибоэлектрического заряда. Сохранение выходных электрических характеристик после заживления свидетельствует о восстановлении функциональных свойств Со-Сополимера 3 в составе ТЭНГ-устройства.

Показана принципиальная возможность использования самозаживляющихся металлосополимеров акриловой кислоты, акриламида и акрилатных металлокомплексов 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина в качестве активных слоёв трибоэлектрических наногенераторов, а также их способность восстанавливать после повреждения не только механические характеристики, но и функциональные свойства.

Выводы

1. Разработан подход к получению сополимеров акриловой кислоты и акриламида с координационными металлоузлами, формируемыми *in situ* в полимерных цепях при сополимеризации с акрилатами металлов и их комплексами с 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином.
2. Установлено, что энергия активации твердофазной полимеризации металлосодержащих мономеров Со(II), Ni(II), Cu(II) изменяется в соответствии с рядом стабильности Ирвинга-Уильямса, отражая степень лабильности формируемых в структуре полимера металлоузлов.
3. Показано, что координация Cu(II) 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином подавляет ингибирующее действие акрилата меди(II) в радикальной сополимеризации и позволяет получать высокомолекулярные металлосополимеры.
4. Установлено, что архитектура координационных металлоузлов и состав сополимеров акриловой кислоты и акриламида являются определяющими факторами для сочетания высокой прочности и способности к заживлению.
5. Впервые установлено, что модификация металлоузлов 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином приводит к существенному росту полярности поверхности пленок, что повышает сегментальную подвижность в приповерхностном слое и создает условия для реорганизации обратимых координационных металлоузлов.
6. Обоснован механизм заживления, включающий гидратацию области повреждения, повышение подвижности полимерных цепей и последующую межфазную реорганизацию динамических координационных металлоузлов, модификация которых 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином приводит к более эффективному восстановлению материала после повреждения.

ПУБЛИКАЦИИ

1. **Sorin, E. S.** New Mixed-Ligand Metal-Containing Monomer Based on Cobalt Acrylate and 4-Phenyl-2,2':6',2''-Terpyridine Ligand: Synthesis, Characteristics and Thermal Properties / **E. S. Sorin**, R. K. Baimuratova, D. A. Chernyayev, D. V. Korchagin, I. E. Uflyand, G. I. Dzhardimalieva // *Key Engineering Materials*. — 2021. — Vol. 899. — P. 37–44. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.899.37.
2. **Sorin, E. S.** New Self-Healing Metallosupramolecular Copolymers with a Complex of Cobalt Acrylate and 4'-Phenyl-2,2':6',2''-terpyridine / **E. S. Sorin**, R. K. Baimuratova, I. E. Uflyand, E. O. Perepelitsina, D. V. Anokhin, D. A. Ivanov, G. I. Dzhardimalieva // *Polymers*. — 2023. — Vol. 15. — № 6. — P. 1472. DOI: 10.3390/polym15061472.
3. **Sorin, E. S.** Structure and properties of the metal-containing monomer based on nickel acrylate and 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine for self-healing polymers / **E. S. Sorin**, R. K. Baimuratova, V. V. Tkachev, A. N. Utenyshev, A. V. Kuzmin, G. I. Dzhardimalieva // *Mendeleev Communications*. — 2024. — Vol. 34. — № 3. — P. 382–384. DOI: 10.1016/j.mencom.2024.04.022.
4. **Sorin, E. S.** High-Strength, Self-Healing Copolymers of Acrylamide and Acrylic Acid with Co(II), Ni(II), and Cu(II) Complexes of 4'-Phenyl-2,2':6',2''-terpyridine: Preparation, Structure, Properties, and Autonomous and pH-Triggered Healing / **E. S. Sorin**, R. K. Baimuratova, M. V. Zhidkov, M. L. Bubnova, E. O. Perepelitsina, A. F. Abukaev, D. V. Anokhin, D. A. Ivanov, G. I. Dzhardimalieva // *Polymers*. — 2024. — Vol. 16. — № 22. — P. 3127. DOI: 10.3390/polym16223127.
5. Zakiev, S. E. Using Non-Equilibrium Mesoscopic Thermodynamics to Describe the Molecular Mass Distribution of Polymers / S. E. Zakiev, S. A. Kurochkin, **E. S. Sorin**, E. O. Perepelitsina, Yu. P. Kvurt, G. I. Dzhardimalieva // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. — 2024. — Vol. 58. — № 5. — P. 1705–1710. DOI: 10.1134/S0040579525600780.
6. Baimuratova, R. K. Crystal structure, thermal and luminescent properties of the complex of zinc(II) acrylate and 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine / R. K. Baimuratova, **E. S. Sorin**, D. V. Korchagin, L. G. Gutsev, G. V. Shilov, V. A. Zhinzilo, I. E. Uflyand, A. V. Akkuratov, G. I. Dzhardimalieva // *Inorganica Chimica Acta*. — 2025. — Vol. 581. — P. 122649. DOI: 10.1016/j.ica.2025.122649.
7. **Sorin, E. S.** Effect of chelating ligand 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine on the kinetics of formation of a copolymer of acrylic acid, acrylamide and copper acrylate / **E. S. Sorin**, R. I. Komendant, S. A. Kurochkin, R. K. Baimuratova, E. A. Nikitina, M. P. Berezin, S. E. Zakiev, I. E. Uflyand, G. I. Dzhardimalieva // *Iranian Polymer Journal*. — 2026. — Online First. DOI: 10.1007/s13726-026-01681-5.