

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ФИЦ ПХФ И МХ РАН)

На правах рукописи

Сорин Евгений Сергеевич

**НОВЫЕ САМОЗАЖИВЛЯЮЩИЕСЯ МЕТАЛЛОСОПОЛИМЕРЫ
АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АКРИЛАМИДА**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Джардималиева Г.И.

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	17
1.1 Самозаживляющиеся материалы.....	17
1.1.1 Общие понятия	17
1.1.2 Внешнее заживление.....	18
1.1.3 Внутреннее заживление.....	22
1.2 Самозаживляющиеся металлополимеры	39
1.3 Механизм самозаживления	56
1.4 Заключение по литературному обзору и постановка цели исследования	58
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	60
2.1 Исходные реагенты	60
2.2 Синтетические методики.....	61
2.2.1 Синтез 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина.....	61
2.2.2 Синтез металломономеров	62
2.2.3 Синтез полимеров	65
2.3 Экспериментальное оборудование и методики исследования	68
2.3.1 Методы характеристики полученных мономеров и полимеров.....	68
2.3.2 Рентгеноструктурный анализ	70
2.3.3 Исследование самозаживляющейся способности.....	71
2.3.4 Исследования кинетики полимеризации методом изотермической калориметрии	72
2.3.5 Оценка энергии активации твердофазной полимеризации.....	74
2.3.6 Вискозиметрические исследования.....	74
2.3.7 Исследование влагопоглощения	75
2.3.8 Исследование поверхностной энергии.....	76
2.3.9 Квантово-химические расчеты	77
2.3.10 Методика сборки и испытаний трибоэлектрического наногенератора	77
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	78
3.1 Исследования структуры и свойств полученных металлокомплексов.....	78
3.1.1 Рентгеноструктурный анализ.....	78
3.1.2 Инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопии поглощения.....	83
3.1.3 Исследование термических свойств и твердофазной полимеризации.....	86
Выводы по разделу 3.1.....	90
3.2 Физико-химическая характеристика сополимеров акриловой кислоты и акриламида, содержащих металлокомплексы фенилтерпиридина	91
3.2.1 Элементный анализ и гель-проникающая хроматография	91
3.2.2 Инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия поглощения.....	94

3.2.3 Рентгеновские исследования.....	99
3.2.4 Термические свойства.....	101
Выводы по разделу 3.2.....	109
3.3 Исследование влияния хелатирующего лиганда фенилтерпиридина на кинетику образования сополимеров	110
Выводы по разделу 3.3.....	117
3.4 Исследование самозаживляющихся свойств и механических характеристик полученных сополимеров.....	117
3.4.1 Автономное внутреннее заживление	118
3.4.2 Механические характеристики и pH-инициируемое заживление	125
Выводы по разделу 3.4.....	131
3.5 Исследование механизма самозаживления.....	132
3.5.1 Физико-химическая характеристика металлосополимеров с повышенным содержанием комплекса фенилтерпиридина.....	133
3.5.2 Исследование свойств растворов металлосополимеров.....	138
3.5.3 Исследование свойств пленок металлосополимеров.....	146
Выводы по разделу 3.5.....	155
3.6 Применение металлосополимеров в составе трибоэлектрических наногенераторов	157
Выводы по разделу 3.6.....	160
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	161
ВЫВОДЫ.....	164
ВЫРАЖЕНИЕ ПРИЗНАТЕЛЬНОСТИ	165
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	166

Список сокращений и условных обозначений

АК – акриловая кислота

АМ – акриламид

АПС – персульфат аммония

ДАП – диамидопиридин

ДВ – деионизированная вода

ДМА – динамический механический анализ

ДОФА – дигидроксифенилаланин

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ИК – инфракрасная спектроскопия

МП – металлополимер

МСМ – металлосодержащий мономер

НМА – N-гидроксиметил акриламид

НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение

ПДМС – полидиметилсилоксан

ПСК – персульфат калия

ПЭГ – полиэтиленгликоль

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ТГА – термический гравиметрический анализ

ТМЭДА – N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин

ТЭНГ – трибоэлектрический наногенератор

УФ – ультрафиолетовая спектроскопия

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Ad (с англ. adamantane) – адамантан

ATRP (с англ. atom transfer radical polymerization) – радикальная полимеризация с переносом атома

Вру (с англ. bipyridine) – 2,2'-бипиридин

СВ (с англ. cyclodextrin) – циклодекстрин

Стру (с англ. 2,2':6',2''-terpyridine-4'-carboxylate) – 2,2':6',2''-терпиридин-4'-карбоксилат

DA – Дильса-Альдера реакция

DSPD – дициклопентадиен

DMA (с англ. dopamine methacrylamide) – метакриламид дофамина

DMAEA-Q (с англ. (2-(acryloyloxy)ethyl)trimethylammonium chloride) – хлорид (2-(акрилоилокси)этил)триметиламмония

Dpa (с англ. 2,2'-dipyridylamine) – 2,2'-дипиридиламин

Ln – лантаноиды

M-L – металл-лиганд

MBAА (с англ. N,N'-Methylenebisacrylamide) – N,N'-метиленбисакриламид

MPTC (с англ. (3-(Methacryloylamino)propyl)trimethylammonium chloride) – хлорид [3-(метакрилоиламино)пропил]триметиламмония

NaSS (с англ. sodium styrene sulfonate) – 4-стиролсульфонат натрия

PAH (с англ. poly(allylamine hydrochloride)) – поли(аллиламин) гидрохлорид

PDBP – сополимер метакриламида дофамина, бутилакрилата и диакрилата полиэтиленгликоля

PhТру – 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридин, фенилтерпиридин

PPG (с англ. polypropylene glycol) – полипропиленгликоль

PPi (с англ. pyrophosphate) – пирофосфат

ROMP (с англ. ring opening metathesis polymerization) – метатезисная полимеризация с раскрытием цикла

SAXS (с англ. Small-angle X-ray scattering) – малоугловое рентгеновское рассеяние

TRP (с англ. tripolyphosphate) – трифосфат

Тру (с англ. terpyridine) – 2,2':6',2''-терпиридин

UPy – 2-уреидо-4-пиримидон

WAXS (с англ. Wide-angle X-ray scattering) – широкоугловое рентгеновское рассеяние

Условные обозначения образцов, используемые в данной работе:

1. CoAcr_2 – акрилат кобальта (II)
2. CuAcr_2 – акрилат меди (II)
3. PhТру – 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридин
4. $\text{CoAcr}_2\text{PhТру}$ – комплекс акрилата кобальта и фенилтерпиридина
5. $\text{NiAcr}_2\text{PhТру}$ – комплекс акрилата никеля и фенилтерпиридина
6. $\text{CuAcr}_2\text{PhТру}$ – комплекс акрилата меди и фенилтерпиридина
7. Сополимер 1 – сополимер АА/АМ, содержащий избыток акриламида (во всех дальнейших сериях обозначение «1» в конце названия образца соответствует данному соотношению АА/АМ)
8. Сополимер 2 – сополимер с эквимольным соотношением АА/АМ (во всех дальнейших сериях обозначение «2» в конце названия образца соответствует данному соотношению АА/АМ)
9. Сополимер 3 – сополимер АА/АМ, содержащий избыток акриловой кислоты (во всех дальнейших сериях обозначение «3» в конце названия образца соответствует данному соотношению АА/АМ)
10. СоА-Сополимеры – сополимеры АА/АМ/ CoAcr_2
11. CuА-Сополимеры – сополимеры АА/АМ/ CuAcr_2
12. Со-Сополимеры – сополимеры АА/АМ/ $\text{CoAcr}_2\text{PhТру}$, содержащие 1 масс. % металлокомплекса
13. Ni-Сополимеры – сополимеры АА/АМ/ $\text{NiAcr}_2\text{PhТру}$, содержащие 1 масс. % металлокомплекса
14. Cu-Сополимеры – сополимеры АА/АМ/ $\text{CuAcr}_2\text{PhТру}$, содержащие 1 масс. % металлокомплекса
15. Ni3-Сополимер, Ni4-Сополимер, Ni5-Сополимер, Ni7-Сополимер – сополимеры АА/АМ/ $\text{NiAcr}_2\text{PhТру}$, содержащие от 3 до 7 масс. % металлокомплекса

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Самозаживляющиеся (или самовосстанавливающиеся) материалы способны восстанавливать первоначальные свойства и функции после повреждений [1, 2]. 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 к самовосстановлению. 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 , ионных, а также металл-лигандных) [3–5]. Преимуществом таких материалов является многократная способность самовосстановления. Совокупность многочисленных водородных связей и ван-дер-ваальсовых сил [6] 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 [7].

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 [8, 9]. Следует отметить, что разработка самовосстанавливающихся полимеров была вдохновлена различными биологическими системами во многих ранних исследованиях [10]. Было показано, что механизм самовосстановления мидий основан на обратимых координационных взаимодействиях между ионами железа и катехоловыми лигандами [11], 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 [12].

Поэтому на сегодняшний день использование саможизньющихся 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 [13, 14] и его производными [15–17], а также с карбоновыми кислотами [18, 19].

Несмотря на структурное разнообразие металлополимеров, в настоящее время существует ограниченное число примеров самовосстанавливающихся полимеров, обладающих внутренним автономным заживлением наряду с высокопрочностными характеристиками (некоторые из самых высоких значений,

о которых сообщается в [20], достигают 50 МПа в случае прочности на разрыв). Вероятно, это связано со способом получения таких самовосстанавливающихся металлополимеров, основанным на импрегнировании полимерных гидрогелей, содержащих хелатирующие лиганды в структуре, солями различных переходных металлов [21–25]. 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 донорных групп (карбоксильных и амидных) и проявляют выраженные полиэлектролитные свойства, что создаёт предпосылки для формирования обратимых координационных взаимодействий и их активации во влажной среде. 4'-Фенил-2,2':6',2''-терпиридин (PhТру, фенилтерпиридин) выбран как жёсткий тридентатный лиганд, позволяющий целенаправленно модифицировать координационное окружение 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 импрегнированием полимеров, 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 = Co(II), Ni(II), 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 полученных результатов заключается в следующем:

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 на основе доступных мономеров, 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. Продемонстрированные высокие значения прочности на разрыв и эффективности восстановления физико-механических свойств полученными металлополимерными системами свидетельствуют о перспективности использования таких полимеров в качестве основы высокопрочных самозаживляющихся материалов. Продемонстрирована принципиальная возможность создания трибоэлектрических наногенераторов на основе разработанных самозаживляющихся 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, эксклюзионная 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 результатов. Степень достоверности и обоснованности результатов обеспечивается 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., диплом за лучший доклад), 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 широкоуглового 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).

Структура и содержание работы. Данная диссертация изложена на 179 страницах и включает в себя введение, три главы (обзор литературы, экспериментальную часть, результаты исследования и их обсуждение), заключение, список сокращений и условных обозначений, список литературы из 164 наименований. Диссертация содержит 24 таблицы, 93 рисунка, частные выводы по разделам и общие выводы по проделанной работе.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Самозаживляющиеся материалы

1.1.1 Общие понятия

Самозаживляющиеся (самовосстанавливающиеся) материалы способны полностью или частично восстанавливать свои первоначальные свойства и функции.

На сегодняшний день существуют две основные классификации процессов самовосстановления [1]:

1) по необходимости инициирования – *автономное* и *неавтономное*, самовосстановление которых происходит соответственно либо без наличия, либо при наличии внешних воздействий (температура, облучение). Данная классификация изначально считалась довольно спорной относительно самого понятия «самозаживления», поскольку необходимость внешнего воздействия может подразумевать скорее необходимость в восстановлении, но не самовосстановление. Однако в современной научной литературе для неавтономных процессов восстановления также закрепился термин «самозаживление», поскольку в любом случае материал не восстановит повреждение без необходимых для этого лечебных агентов или обратимых взаимодействий.

2) по механизму процесса – *внешнее*, требующее ввода различного рода заживляющих агентов (т.е. исходный материал не обладает способностью восстанавливаться), и *внутреннее*, обусловленное наличием *обратимых (лабильных, динамических)* связей, то есть способных к обратимому разрушению и восстановлению. Первый тип заживления изначально был более распространен, поскольку подход к получению подобных материалов является более общим и позволяет достичь самовосстановления многих материалов, которые будут служить матрицей для заживляющегося агента. Второй же тип подразумевает под собой целенаправленное создание нового материала с самовосстанавливающимися свойствами.

В современной литературе термин «самозаживление» чаще всего используют как для автономных систем, так и для материалов, требующих внешнего стимула (тепло, свет, влага, рН), при условии, что восстановление обеспечивается внутренними обратимыми взаимодействиями. В связи с этим в работе далее под самозаживлением понимается восстановление целостности и/или прочности за счёт наличия обратимых взаимодействий, а различные стимулы рассматриваются как факторы, ускоряющие или запускающие эти процессы.

Исходя из второй классификации, можно разделить стратегии для создания различных самозаживляющихся материалов: внедрение заживляющих агентов или включение обратимых взаимодействий [26].

1.1.2 Внешнее заживление

Внешний механизм заживления подразумевает введение заживляющих агентов, которое обычно происходит путем включения в материал капсул или волокон, часть из которых содержит определенный мономер, способный к сшивке. При повреждении реагент из капсул заполняет образовавшиеся полости и затвердевает в присутствии предварительно диспергированных катализаторов, что приводит к остановке роста трещины.

Обычно подобные заживляющие агенты внедряют с помощью капсул, полых волокон или же с помощью капиллярных систем.

Использование микрокапсул

Впервые методика инкапсулирования заживляющих агентов, послужившая толчком к развитию класса самовосстанавливающихся материалов, была продемонстрирована в 2001 году [27]. S. R. White с соавторами предложили использовать для этой задачи метатезисную полимеризацию с раскрытием цикла (ring opening metathesis polymerization, ROMP), поскольку она отвечает разнообразным требованиям, предъявляемым к самовосстанавливающимся материалам, которые включают длительный срок хранения, низкую вязкость и летучесть мономера, быструю полимеризацию в условиях окружающей среды и низкую усадку после полимеризации. Используемый в ROMP катализатор Граббса проявляет высокую активность в метатезисе и при этом устойчив к воздействию

широкого спектра функциональных групп, а также кислорода и воды. В результате реакции дициклопентадиен (DCPD) полимеризуется при комнатной температуре в течение нескольких минут с образованием прочной и сильно сшитой полимерной сетки (Рисунок 1.1).

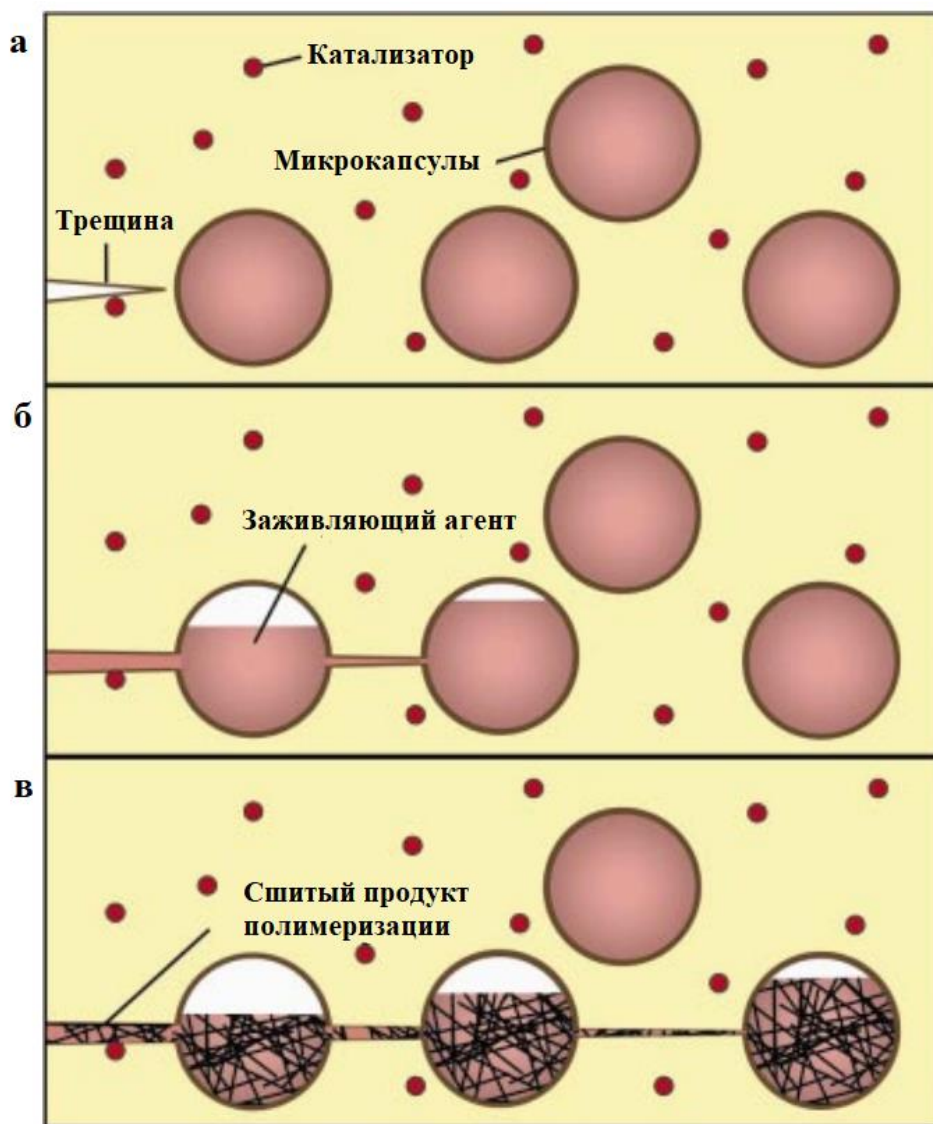


Рисунок 1.1 – Концепция восстановления заживляющими агентами, включающая этапы а) образования трещины, б) высвобождения заживляющего агента (DCPD) и в) полимеризации дициклопентадиена при контакте с катализатором [27]

Возникновение метода инкапсулирования заживляющих агентов для создания самовосстанавливающихся полимерных композитов послужило основой для создания различных классов самозалечивающихся материалов. К примеру, была исследована возможность встраивания керамических трубок/микрокапсул оксида алюминия Al_2O_3 , заполненных припоем Sn_3Pb_2 в качестве заживляющего

агента, внутрь алюминиевой матрицы-основы [28]. Достигалось заполнение трещин заживляющим агентом при нагреве выше плавления температуры припоя, однако из-за высокой пористости граница раздела практически не формировалась. Дальнейшее развитие самозаживляющихся металлов было связано в большей степени с методами высоко- и низкотемпературного осаждения заживляющих агентов [29].

Инкапсулированием частиц борид ванадия (VB) удалось достичь самозаживления стеклянных и керамических материалов [30] за счет окисления VB до V_2O_5 и B_2O_3 .

Микрокапсулы с заживляющими агентами на основе полиуретанов используются для создания самовосстанавливающегося бетона [31]. Отверждение полиуретанов приводит к полному заживлению, о чем свидетельствует значительный эффект герметизации, снижающий капиллярное проникновение воды через залеченные трещины до уровня образцов без трещин.

Использование полых волокон

Несмотря на простоту, метод заживления при помощи использования микрокапсул имеет свои недостатки – однократную способность самовосстановления и неопределенность в достижении полного заживления. Для многократного заживления необходим избыток заживляющего агента в матрице. Поэтому, наряду с микрокапсулами, изучены резервуары большего объема для размещения заживляющего агента. Разрабатывались системы, использующие полые волокна [32]. Интересным примером в данном аспекте является серия работ I. P. Bond с соавторами [33, 34], в которой был применен биомиметический подход к изготовлению композитов. Полые волокна, содержащие неотвержденную смолу или отвердитель (смешанные с УФ-флуоресцентным красителем для визуального контроля), были приготовлены и уложены слоями для получения специальной слоистой структуры в матрице (эпоксидная смола) в сочетании со стекловолокном в качестве армирующего наполнителя (Рисунок 1.2). Таким образом, выделение заживляющего агента было схоже с кровотечением (оригинальное название

«Bleeding composites»). Полученные композиты восстанавливали до 97% своей первоначальной прочности при изгибе

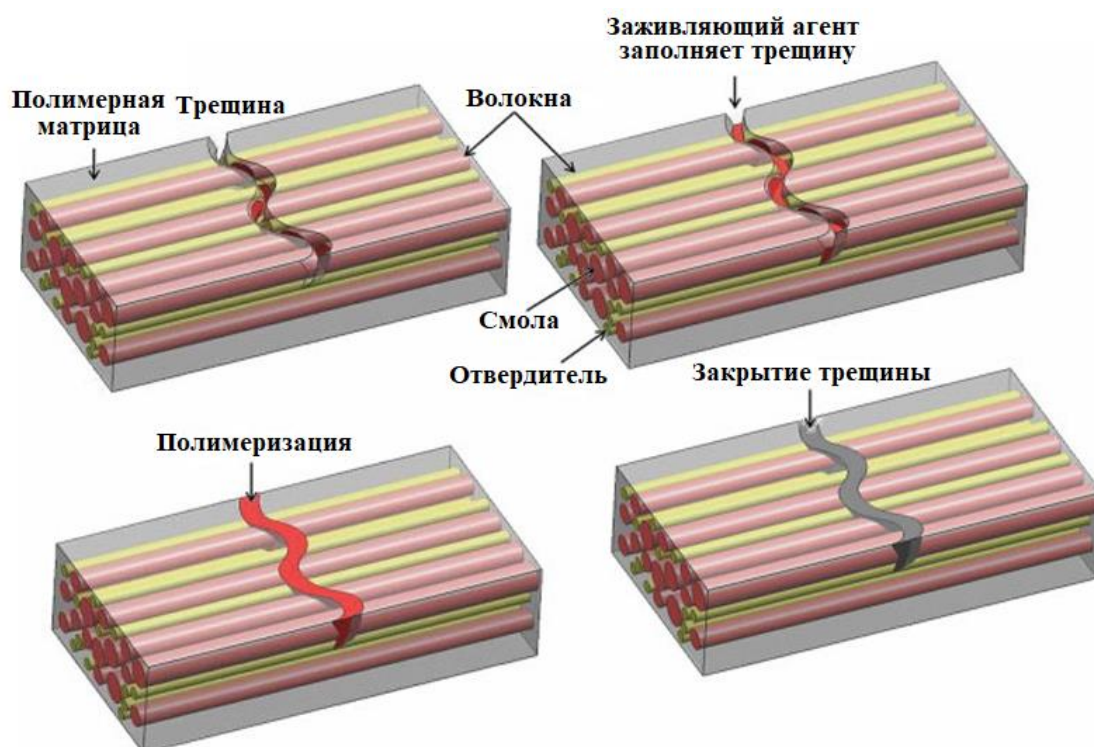


Рисунок 1.2 – Концепция самозаживления с использованием полых волокон [26, 33]

Такой подход к разработке самовосстанавливающихся материалов дает дополнительные преимущества, к примеру, возможности использования большего объема заживляющего агента и различных методов активации процесса, визуальный осмотр. Кроме того, данные волокна можно смешивать с различными армирующими добавками.

Капиллярные системы

Максимального наполнения матрицы заживляющим агентом можно добиться, используя микрокапиллярные сети (с англ. «microvascular networks»). Подход, предложенный S. R. White с соавторами [35, 36], аналогичен биологической сосудистой системе животных и растений. В ходе технологического процесса органические чернила наносятся в виде трехмерной матрицы, а промежуточные поры между печатными линиями заполняются эпоксидной

смолой. После отверждения полимера чернила удаляются, оставляя после себя трехмерные микрокапиллярные каналы с четко выраженной связностью. Полимерные системы получают путем введения химических катализаторов в полимер, используемый для пропитки органического каркаса. После отверждения полимера и удаления каркаса заживляющий агент проникает в микрокапиллярные каналы.

Разумеется, подобный технологический процесс невероятно сложен, поэтому подобные системы с точки зрения практического применения представляют ограниченный практический интерес.

1.1.3 Внутреннее заживление

Внутреннее заживление основано на наличии обратимых динамических взаимодействий в системе, что подразумевает под собой главное преимущество материалов, восстанавливающихся согласно данному механизму, – многократную способность восстановления. На сегодняшний день полимеры являются практически единственным классом материалов, способным заживляться по внутреннему механизму, что обусловлено наличием ярко-выраженных взаимодействий водородных связей и ван-дер-ваальсовых сил, а также широким спектром синтетических возможностей. Основные типы обратимых взаимодействий, позволяющих протекать внутреннему самозаживлению, представлены ниже.

Ван-дер-ваальсовы силы

Благодарю развитию методов моделирования молекулярной динамики был продемонстрирован вклад ван-дер-ваальсовых взаимодействий в процессы самозаживления [6, 37]. Если возмущение ван-дер-ваальсовых сил при механическом повреждении энергетически неблагоприятно, фрагменты полимерных цепей будут самовосстанавливаться до энергетически более благоприятного состояния. На Рисунке 1.3 представлена концепция связи «ключ-замок», образующейся за счет индуцированных дипольных взаимодействий соседних цепей сополимера метилметакрилата и н-бутилакрилата.

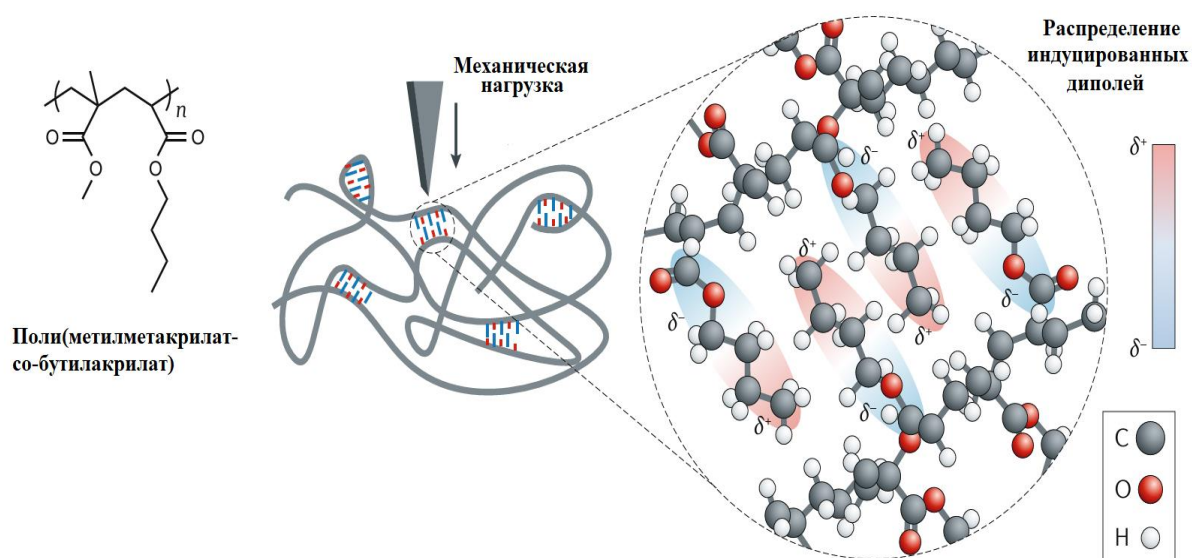


Рисунок 1.3 – Межцепочечные соединения типа «ключ-замок», образуемые посредством ван-дер-ваальсовых сил [6, 37]

Водородные связи

Высокая объемная концентрация водородных связей в полимерах может обеспечить не только повышенную прочность, устойчивость, термическую стабильность, но и хорошие самозаживляющиеся свойства.

К примеру, образование тройных водородных связей представлено на Рисунке 1.4 [38].

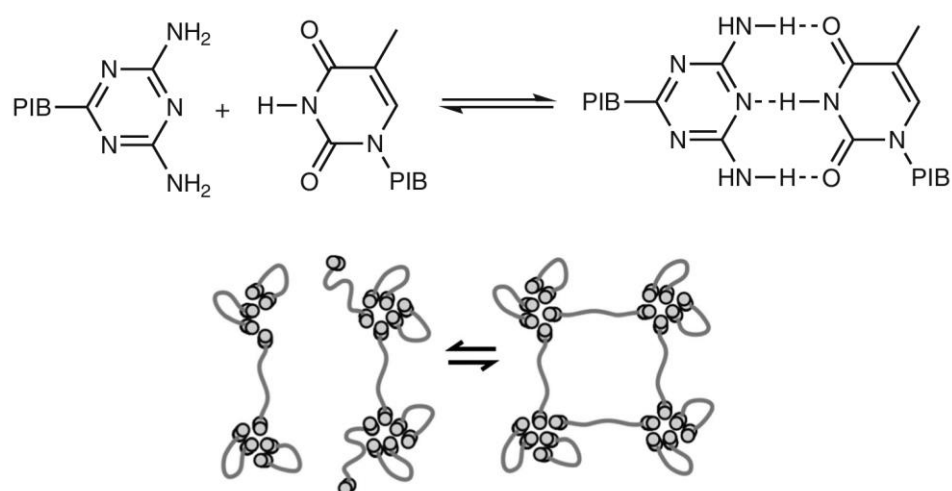


Рисунок 1.4 – Тройные водородные связи между тиминном и 2,6-диаминотриаином [38]

Сродство подобных димеров высоко в гидрофобных условиях, но существенно снижается в гидрофильной среде, в связи с этим для создания благоприятных условий часто инициируют формирование гидрофобных микрофаз. Авторами были использованы мицеллы додецилсульфата натрия (SDS) для создания гидрофобной среды. Гидрогели получили эмульсионной сополимеризацией данного линкера с акриламидом. Полученные образцы заживают в течение 30 секунд, практически полностью сохраняя значения максимального растяжения. Благодаря способности к быстрому самовосстановлению, а также чрезвычайной растяжимости, выносливости при высоких нагрузках и хорошей устойчивости к усталости, эти гидрогели обладают потенциалом для биомедицинских применений, таких как разработка искусственных мягких тканей и материалов для ухода за ранами.

Обратимость связи также подразумевает и возможность настройки механических свойств. К примеру, модуль Юнга и предел прочности супрамолекулярных полимеров на основе бифункциональных производных уреидопиримидинона сильно зависят от температуры из-за диссоциации водородных связей [40].

Аналогичной настраиваемостью механических свойств обладают также и полисилоксановые эластомеры, содержащие смесь водородных связей различной прочности (Рисунок 1.6) [41].

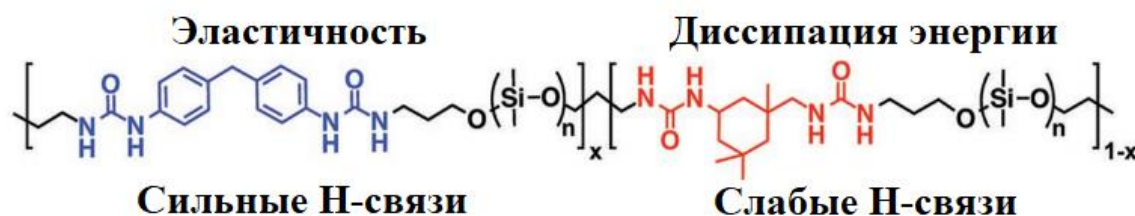


Рисунок 1.6 – Самозаживляющийся полисилоксановый эластомер [41]

Подобные полимеры получали поликонденсацией полидиметилсилоксана, обладающего бис(3-аминопропиловыми) концевыми группами, с 4,4'-

метиленбис(фенил изоцианатом) и диизоцианатом изофорона. В данной системе более прочные (сильные) водородные связи образуются в случае направленных и кооперативных взаимодействий уреидных групп ароматических фрагментов, в то время как уреидные группы алифатических фрагментов обладают стерически затруднённым окружением и образуют менее устойчивые и более динамичные (слабые) водородные связи. Благодаря наличию сильных и слабых водородных связей, подобные самозаживляющиеся полимеры могут различать внешние сигналы различной силы, что, наряду с растяжимостью, прочностью и автономным восстановлением, делает возможным применение подобных систем в разработках электронной кожи.

Реакции циклоприсоединения

Среди различных полимеров, заживление которых основано на динамических ковалентных взаимодействиях, наиболее часто встречаются системы, способные к обратимым реакциям циклоприсоединения. Так, в работе представлен самозаживляющийся полимер, восстановление которого основано на реакции Дильса-Альдера (DA) фурана и малеимида (Рисунок 1.6) [42]

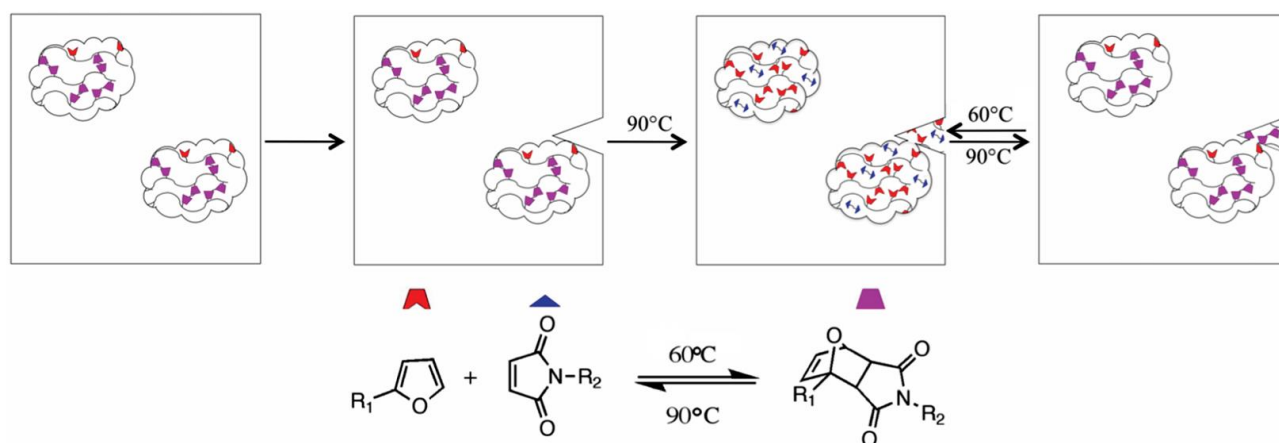


Рисунок 1.7 – Схематичное изображение процесса самозаживления, основанного на реакции Дильса-Альдера (треугольники – малеимидные компоненты, трапеции с зазубринами – фурановые компоненты, а аддукты - в виде трапеций) [42]

Образцы данного эпоксидно-аминного олигомера, модифицированного 1,1'-(метиленди-4,1-фенилен)бисмалеимидом нагревали при 90°C в течение 1 часа и

выдерживали в течение 12 часов при комнатной температуре. При нагревании олигомер и ВМІ диффундируют на поверхность трещины. Когда система охлаждается, образуются поперечные связи, поскольку подвесные фураны на олигомерных цепочках вступают в реакцию с малеимидами. Хотя взаимодиффузия играет важную роль в заживлении подобных систем, механизм восстановления прочности в данном случае сильно отличается от механизма термопластичного восстановления, при котором оно полностью зависит от взаимодиффузии и сцепления [43]. При заживлении олигомеров длины их цепей недостаточно для сцепления. Сшивка благодаря реакции ДА приводит к увеличению молекулярной массы и образованию сетки, которая «сшивает» поверхности трещин вместе.

Подобные механизмы заживления, основанные на реакциях Дильса-Альдера, были использованы для создания различных самозаживляющихся систем на основе бисмалеимдов [44], полиуретанов [45], полиэфиров [46] и т.д.

В качестве реакции самовосстановления может быть использовано и [2+2]-циклоприсоединение. К примеру, в работе [47] исследовали фотохимическую реакцию циклоприсоединения циннамоильных групп, поскольку фотоциклоприсоединение с образованием структуры циклобутана легко протекает в твердом состоянии (Рисунок 1.8).

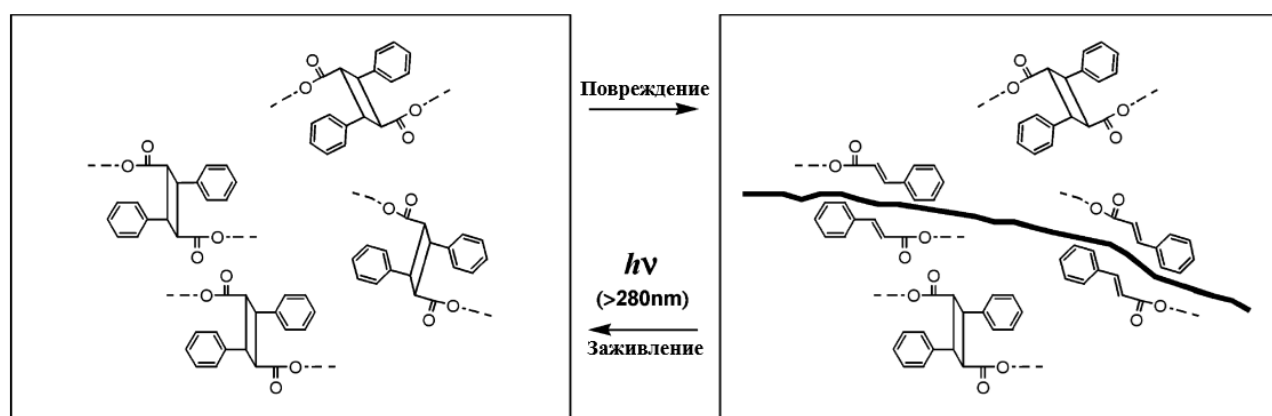


Рисунок 1.8 – Самовосстановление на основе фотохимической реакции [2+2]-циклоприсоединения [47]

При УФ-облучении в течение 10 минут происходило образование циклобутана, восстанавливающее первоначальную структуру циннамоила после

повреждения, что было подтверждено исследованиями прочности на изгиб заживших и исходных образцов.

Химия серы

Обратимая природа S–S связей, то есть восстановление с образованием двух тиольных (S–H) групп и окисление с восстановлением дисульфидных (S–S) связей, могут быть эффективно использованы для самовосстановления [48]. Так, представленный в работе [49] серосодержащий тройной сополимер обладает регулируемой температурой стеклования и топологического перехода благодаря динамической сетке связей S-S и различным соотношениям моно-/диолефинов в процессе сополимеризации, а также способностями самовосстановления и памяти формы (Рисунок 1.9).

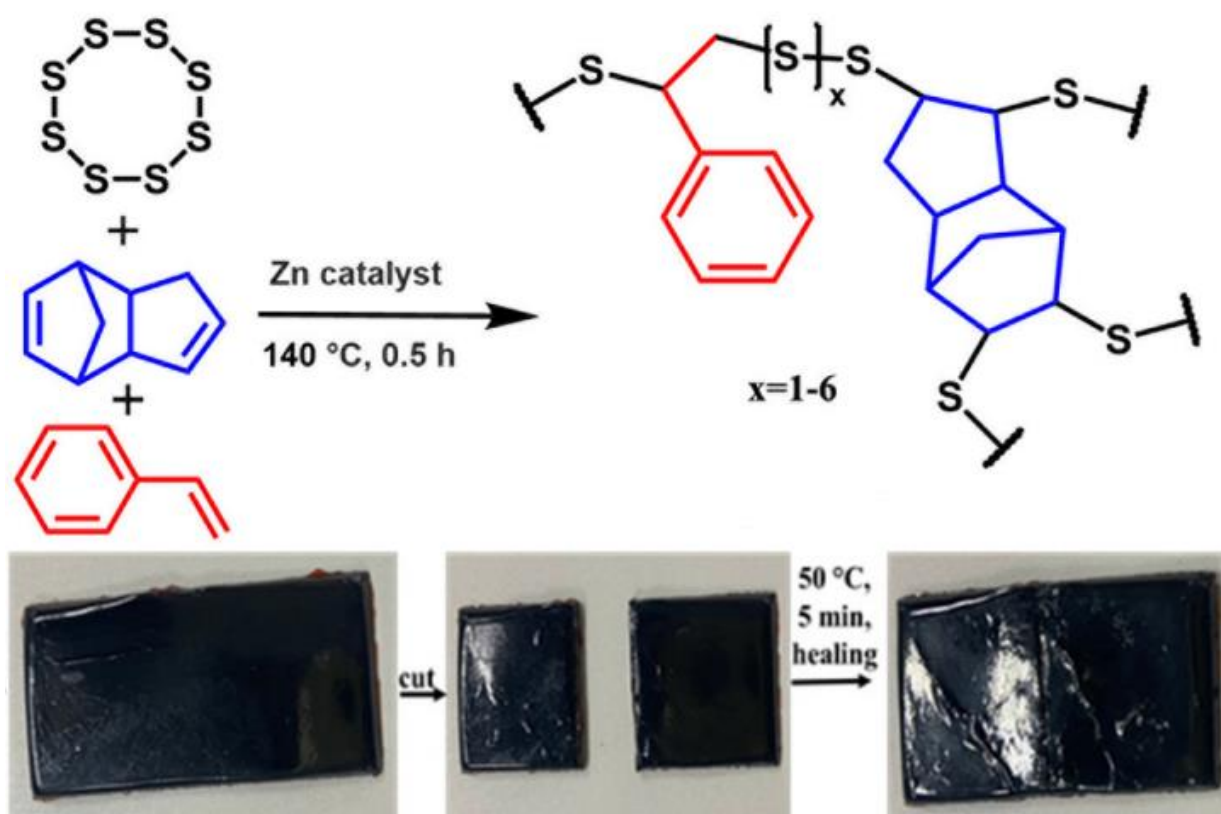


Рисунок 1.9 – Серосодержащий сополимер дициклопентадиена и стирола, обладающий способностью к самозаживлению [49]

Авторами работы было показано, что полученные серосодержащие сополимеры обладают термо- и УФ-чувствительными свойствами памяти формы, а также способностью к самовосстановлению. Память формы, индуцируемая термическим воздействием, обусловлена сочетанием сшитой структуры полимера и наличия динамических дисульфидных связей. Повторное нагревание после задания определенной формы приводит к восстановлению исходной геометрии. Наличие обратимых взаимодействий S-S рассматривается как фактор, обеспечивающий как самозаживление, так и эффект памяти формы. При этом под воздействием УФ-излучения в полимере могут происходить изменение формы и залечивание повреждений.

Реакция сопряженного присоединения по Михаэлю также может использоваться для получения серосодержащих самозаживляющихся полимеров, как было продемонстрировано в работе [50]. Взаимодействие тритиола с производным бисбензилцианоацетамида позволило получить динамическую полимерную сетку, способную самозаживляться при нагревании (Рисунок 1.10).

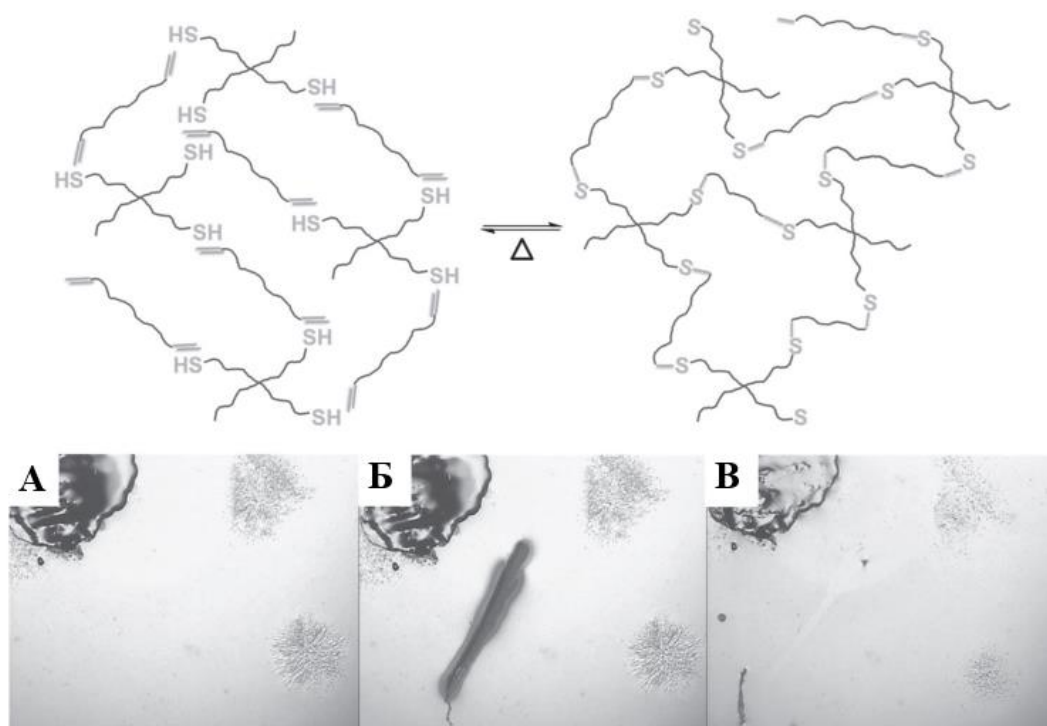


Рисунок 1.10 – Самозаживление полимера с динамической сеткой S-S связей, А) исходная пленка, Б) поврежденная пленка, В) заживленная при 60 °С пленка [50]

После многократного нагревания до 60 °С динамическая сетка S-S связей способна восстанавливать нанесенные царапины в течение 15-30 минут (было протестировано семь циклов). Наличие подобных обратимых взаимодействий, основанных на реакции Михаэля, было подтверждено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Другие примеры динамических ковалентных связей

Помимо реакций циклоприсоединения, существует множество различных примеров использования динамического обратимого образования ковалентных связей для разработки саможивляющихся материалов. К примеру, в работе [51] был разработан гидрогель для лечения заболеваний нервной системы, обладающий способностью к самовосстановлению благодаря обратимым реакциям основания Шиффа. Саможивляющийся гидрогель получали смешиванием хитозан-гликоля и бифункционального полиэтиленгликоля (ПЭГ), синтезированного путем этерификации ПЭГ с 4-формилбензойной кислотой (Рисунок 1.11)

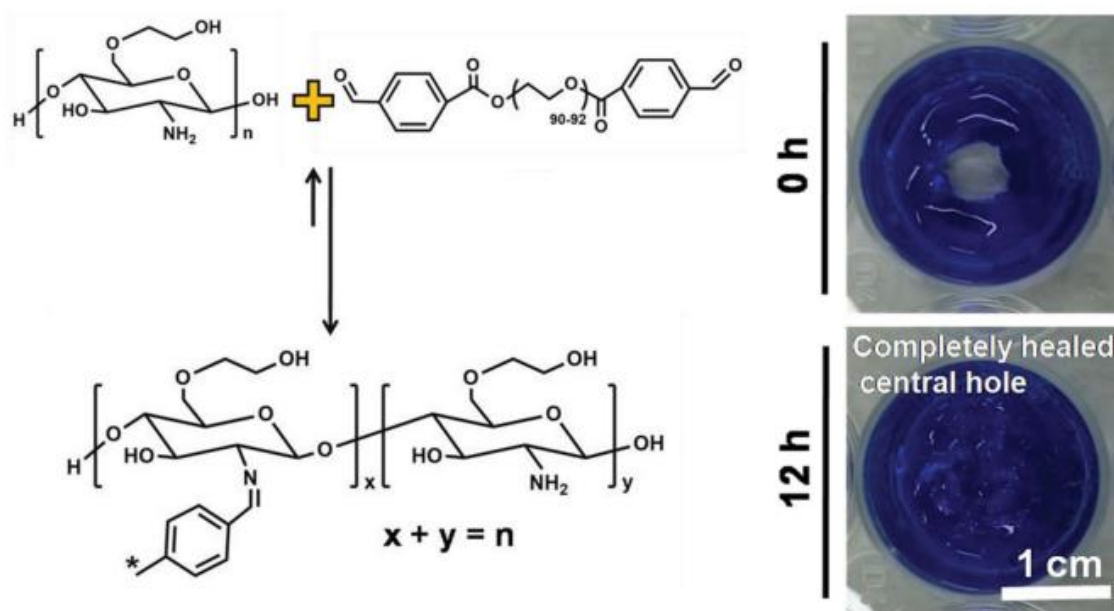


Рисунок 1.11 – Гидрогель для биомедицинских применений, обладающий самовосстановлением [51]

Механизм самовосстановления в данном случае обусловлен обратимой связью основания Шиффа (имин, $-\text{N}=\text{CH}-$) между NH_2 -группами гликолевого

хитозана и бензальдегидными группами на концах цепи полиэтиленгликоля. Взаимодействия между цепями ПЭГ и хитозана можно рассматривать как образование псевдовалентных связей из-за внутреннего динамического равновесия между основной связью Шиффа и альдегидными и аминными реагентами. В гидрогеле динамически происходит разъединение и восстановление иминовых связей, что обеспечивает способность к самозаживлению. Кроме того, в данном гидрогеле нейросфероподобные клетки-предшественники росли в два раза быстрее по сравнению с обычным альгинатным гелем и имели большую склонность к дифференцировке в нейроноподобные клетки. Инъекция самозаживляющегося гидрогеля позволила восстановить развитие нервной системы до 38%, а гидрогеля с нейросфероподобными предшественниками – до 81%.

Способность борных кислот динамически ковалентно связываться с диолами, образуя циклически сложные эфиры боронатов, также используется при создании самозаживляющихся систем, как было продемонстрировано в работе [52]. Сшитые полимеры с динамически-ковалентными сложными эфирами бора могли самовосстанавливаться после разрушения. Было показано, что обратимые связи сложных эфиров бора изменяют свое обменное равновесие при комнатной температуре под воздействием воды. При этом было обнаружено, что материалы являются стабильными и гидрофобными и поглощают лишь незначительное количество воды в течение длительных периодов времени при погружении в воду или воздействии влажной среды.

В работе [53] представлен новый класс полиуретаноподобных динамически-ковалентных полимеров, поли(оксим-уретанов), полученных из некатализируемого полиприсоединения многофункциональных оксимов и гексаметилендиизоцианата при комнатной температуре. Обнаружена обратимость оксим-карбаматных структур при температуре около 100°C благодаря транскарбамоилированию по механизму термической диссоциации. Сшитые полимеры на основе оксим-карбаматных связей обладают эффективными свойствами заживления и вторичной переработки. Учитывая широкое распространение полиуретановых материалов, подобный материал обладает

особенным потенциалом благодаря отличным механическим характеристикам, простоте синтеза и динамическим свойствам без использования катализаторов.

π - π -Стэкинговые взаимодействия

Нековалентное взаимодействие π -электронных облаков двух ароматических систем также может использоваться при разработке самозаживляющихся полимеров.

Группа S. Vurattini и соавторов в ряде работ исследовала возможность создания полимеров с ароматическими «молекулами-пинцетами» [54, 55]. Так, в работе [54] была получена полимерная система с π - π -стэкинг взаимодействием полиимида (акцептор π -электронов) и полимера с пиреновыми фрагментами в концевых участках (Рисунок 1.12).

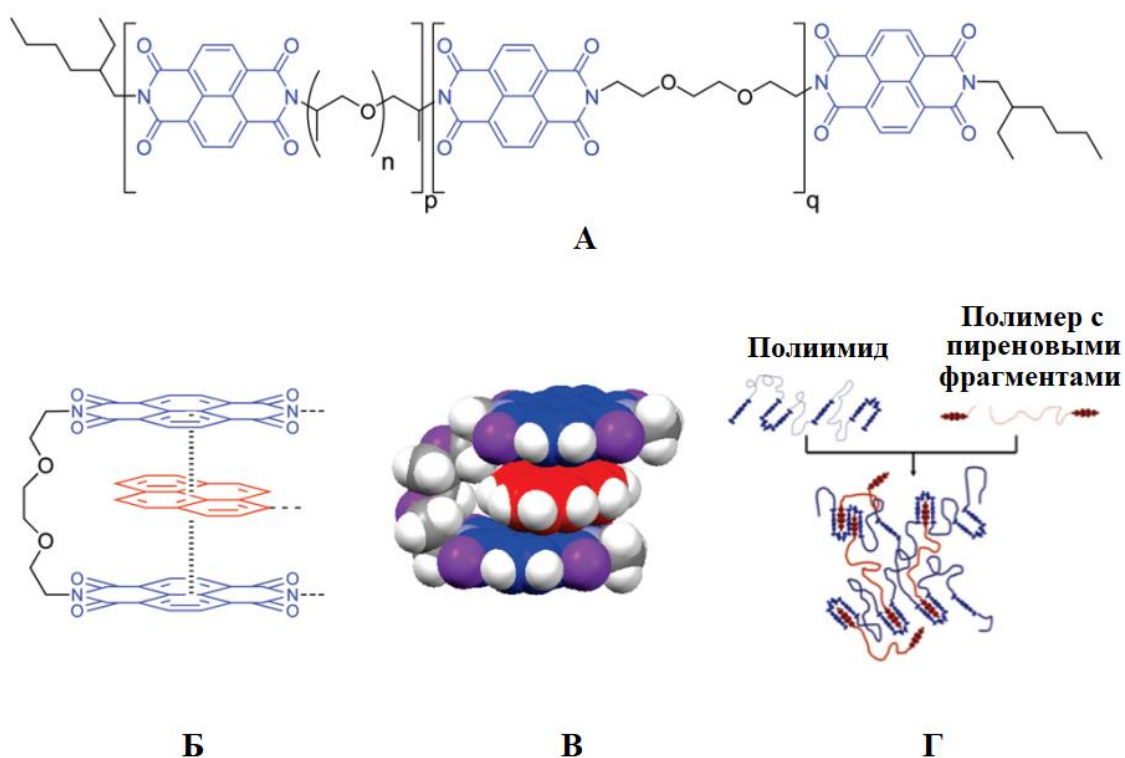


Рисунок 1.12 – Полимерная система с развитым π - π -стэкинг взаимодействием, а) структура полиимида, б) схема донорно-акцепторного взаимодействия полиимида с концевыми пиреновыми фрагментами, в) пространственная модель образующегося комплекса и г) образование супрамолекулярной сетки [54, 55]

В работе [55] был разработан и синтезирован новый полимер с концевым фрагментом из пиренметилмочевины, который при смешивании с полиимидом образует самозаживляющийся материал. Образцы смеси имеют модуль упругости при растяжении 3×10^5 Па и обладают высоким модулем ударной вязкости (510 МПа). Материал был способен многократно восстанавливать 95% своего модуля упругости при растяжении, 91% своего относительного удлинения при разрыве и 77% своего модуля ударной вязкости после нагревания в течение 240 мин при 100°C . При этом модельный образец, не содержащий пиреновых фрагментов, показал эффективность заживления всего 8% по сохранению модуля упругости. Компьютерное моделирование взаимодействия между полиимидной цепью и концевой группой пиренметилмочевины подтвердило стабильность тройного π - π -стекинга, а также показало усиление динамического взаимодействия за счет пары прочных водородных связей между звеном мочевины и диимидной карбонильной группой.

Интересным примером в данном аспекте является самозаживляющийся полимер с включением комплекса платины с 6-фенил-2,2'-бипиридилом в полидиметилсилоксановую (ПДМС) основу [56] (Рисунок 1.13).

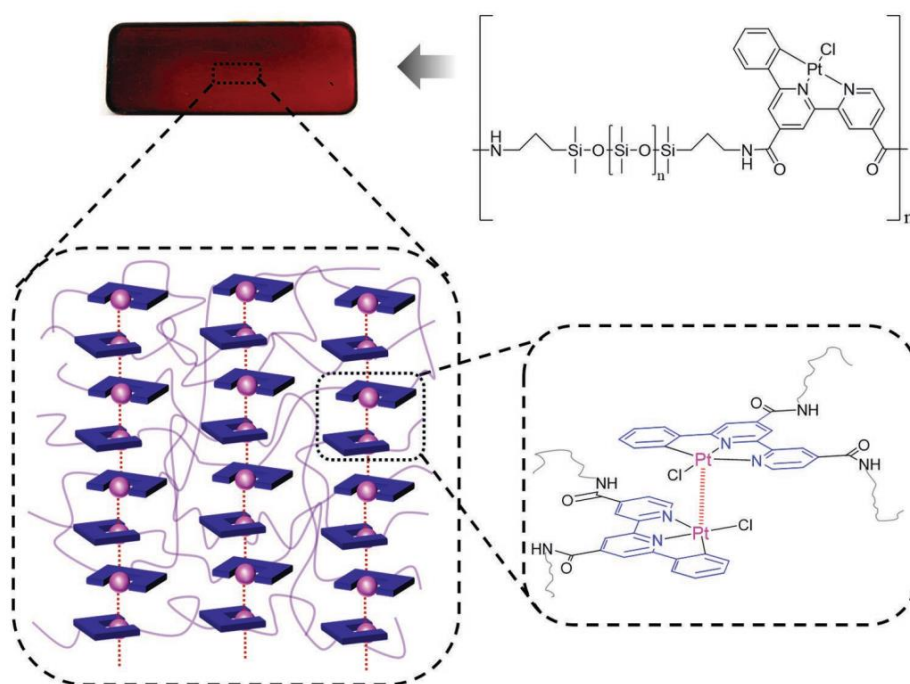


Рисунок 1.13 – Структура самовосстанавливающегося полидиметилсилоксана с включением платинового комплекса [56]

Для исходного ПДМС, согласно атомно-силовой микроскопии единичных молекул, наблюдался один пик силы разрыва около 77 пН, отнесённый к водородным связям между амидными группами. В случае металлополимера были обнаружены уже три максимума, отнесенные к водородным связям (69 пН), π - π взаимодействиям ароматических лигандов (127 пН) и динамическим совместным Pt \cdots Pt и π - π взаимодействиям (226 пН). Как отмечалось авторами, динамические Pt \cdots Pt и π - π взаимодействия быстро восстанавливаются, если молекулы сближаются за счет скольжения цепочки во время растяжения. Разъединение и преобразование этих связей рассеивает энергию деформации, снимает высокое напряжение и защищает поперечные связи от полного разрушения. Поэтому наблюдаемая превосходная растяжимость и способность к самовосстановлению полимерной пленки обуславливаются введением Pt \cdots Pt и π - π -стэкинговых взаимодействий. Цепи ПДМС сшиты посредством Pt \cdots Pt и π - π взаимодействий между комплексами платины(II). Перед растягиванием цепи ПДМС сшиваются или складываются в результате межмолекулярных взаимодействий. Когда образец растягивается, скрученные в спираль цепи ПДМС выпрямляются, что приводит к удлинению полимерной пленки. В отличие от сшитых полимерных пленок с более слабыми взаимодействиями (такими как водородные связи), которые легко разрушаются, комбинация Pt \cdots Pt-взаимодействий и π - π -взаимодействий достаточно прочна, чтобы выдерживать растяжение. С другой стороны, поскольку взаимодействия между комплексами платины(II) не слишком сильны, они все еще могут функционировать как динамические и обратимые, обеспечивая самовосстановление при комнатной температуре. Кроме того, в то время как самовосстанавливающиеся материалы на основе водородных связей обычно чувствительны к влаге и старению поверхности из-за истощения водородных связей, комплексы Pt(II) не взаимодействуют с молекулами воды и, следовательно, не чувствительны к старению поверхности.

Ионные взаимодействия

Наряду с ковалентными и нековалентными взаимодействиями, описанными выше, обратимость ионной связи также используется при создании самозаживляющихся материалов.

В работе [57] были получены жесткие, самовосстанавливающиеся гидрогели на основе поликатионного поли(аллиламин гидрохлорида) (РАН, от англ. poly(allylamine hydrochloride)) с добавлением пирофосфата (РРi, от англ. pyrophosphate) и трифосфата (ТРР, от англ. tripolyphosphate) натрия (Рисунок 1.14).

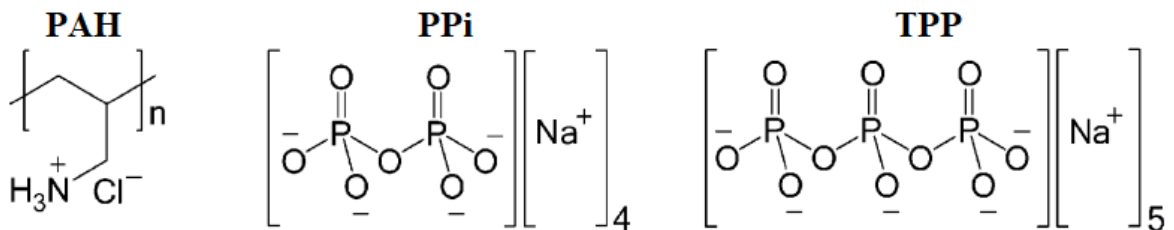


Рисунок 1.14 – Основные компоненты самозаживляющегося гидрогеля: поли(аллиламин гидрохлорид) (РАН), пирофосфат (РРi) и трифосфат (ТРР) натрия [57]

Обратимость ионно-сшитых полимерных сетей позволяет им частично восстанавливать связи после разрушения. После первоначального разрушения и повторного сжатия гели восстановили 40-50% своей первоначальной прочности сцепления и все еще сохраняли 30-40% своей первоначальной прочности сцепления в третьем цикле адгезии/отслаивания. Небольшое снижение прочности, вероятно, отражает появление дефектов в сетке при повторном нанесении гелей. Таким образом, было продемонстрировано, что с помощью обычных коммерческих полиэлектролитов можно получить самозаживляющиеся жесткие гели, обладающие способностью прилипать к различным субстратам под водой.

Работа [58] посвящена исследованию влияния температуры заживления и химического состава полиамфолитных гидрогелей на кинетику и эффективность самозаживления. Полиамфолиты способны образовывать гидрогели, которые обладают высокой прочностью, эластичностью и самозаживлением. Процесс

самовосстановления гидрогелей этого класса основан на восстановлении множественных ионных связей на поврежденных поверхностях, при котором подвижность полимерных сегментов и прочность ионных связей играют важную роль. Общая концепция заживления полиамфолитов и структуры мономеров, используемых в данной работе, представлена на Рисунке 1.15.

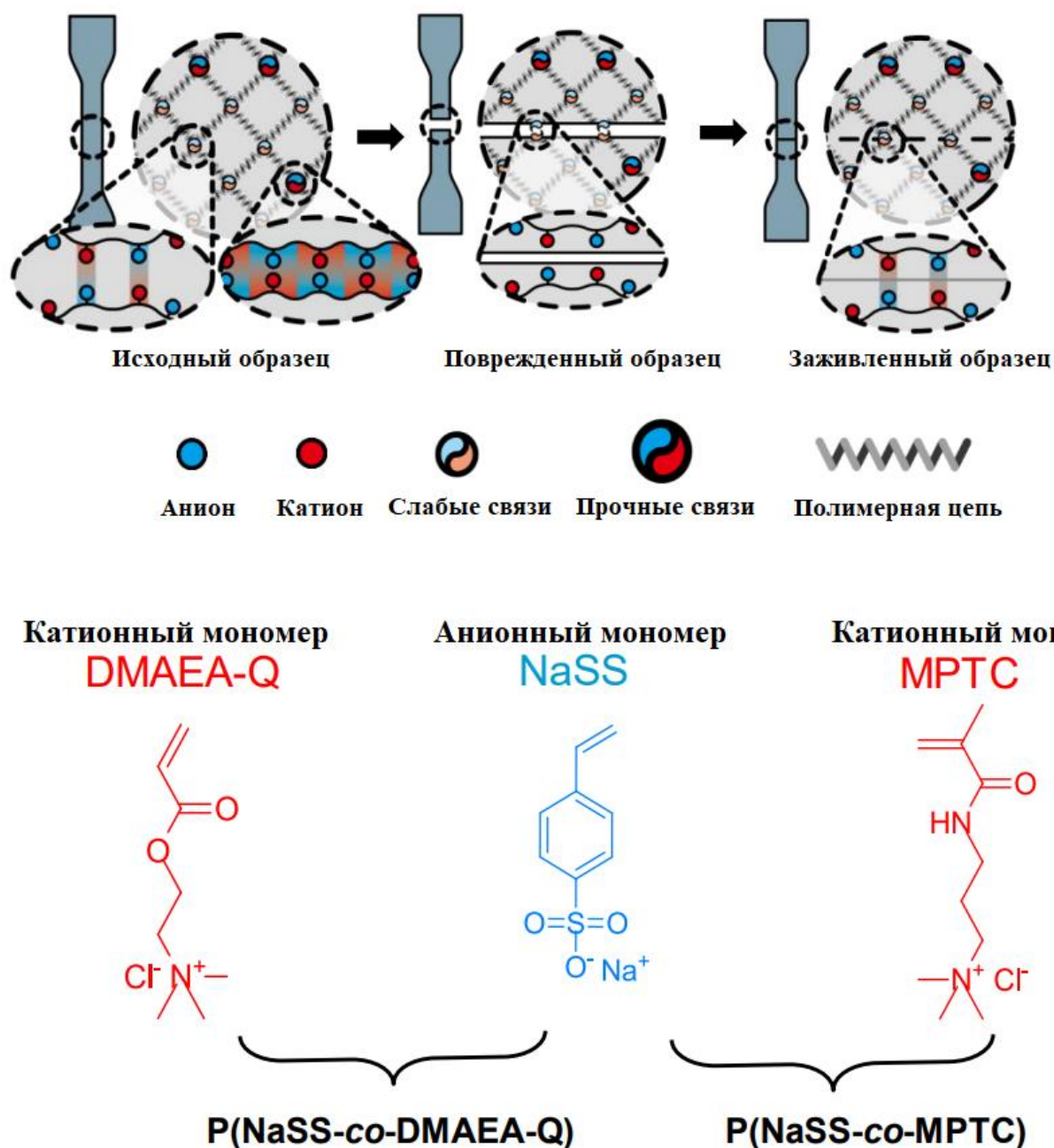


Рисунок 1.15 – Схематичное изображение механизма заживления полиамфолита (сверху) и структуры используемых мономеров (снизу) [58]

Полимерные гидрогели получали на основе анионного мономера 4-стиролсульфоната натрия (NaSS) и катионных мономеров хлорида (2-(акрилоилокси)этил)триметиламмония (DMAEA-Q) и хлорида [3-(метакрилоиламино)пропил]триметиламмония (MPTC). В работе исследовали два статистических сополимера – поли(NaSS-co-DMAEA-Q) и поли(NaSS-co-MPTC), – синтез которых проходил при добавлении сшивающего агента N,N'-метиленабисакриламида (МВАА).

Исследования влияния условий заживления (температуры) и химического состава (плотности химического сшивающего вещества и химической структуры мономеров) на самовосстановление полиамфолитных гидрогелей на поврежденных поверхностях показали, что самовосстановление происходит за счет восстановления динамических ионных связей. Эффективность самовосстановления зависит от доли слабых связей между двумя поверхностями, находящимися в полном контакте. Наличие высокой плотности динамических связей, которые имеют короткое время восстановления, способствует способности к самовосстановлению, независимо от молекулярного масштаба (за счет повышения вероятности восстановления связей) или мезоскопического масштаба (за счет формирования полного контакта двух поверхностей). Поскольку механизм самовосстановления сложен, помимо взаимодействия ионных групп на молекулярном уровне и жесткости гидрогеля, важную роль в процессе самовосстановления могут играть и другие факторы, такие как степень приложенной деформации, контактное давление в процессе заживления и т.д.

Взаимодействия «гость-хозяин»

Стоит также отметить интересный подход к созданию самозаживляющихся полимеров, основанный на взаимодействиях «хозяин-гость» (с англ. host-guest interaction), в которых одна молекула («хозяин») захватывает другую («гость») в своей полости за счет нековалентных взаимодействий. Примером может служить работа [59], в которой был получен супрамолекулярный полимерный материал, использующий молекулярное распознавание циклодекстрина (CD) («молекула-

хозяин») гидрофобных («молекул-гостей») адамантана (Ad) на боковой цепи полимера (Рисунок 1.16). Полимер был получен с использованием традиционной радикальной сополимеризации «мономера-гостя» адамантанакриламида в водной среде с использованием «мономера-хозяина» β -циклодекстринакриламида. В качестве основной цепи были использованы полиакриламид, поли(N-изопропилакриламид) и другие водорастворимые полимеры.

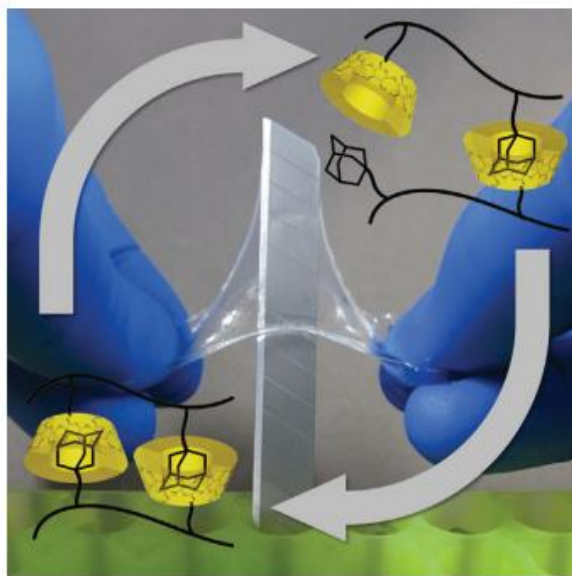
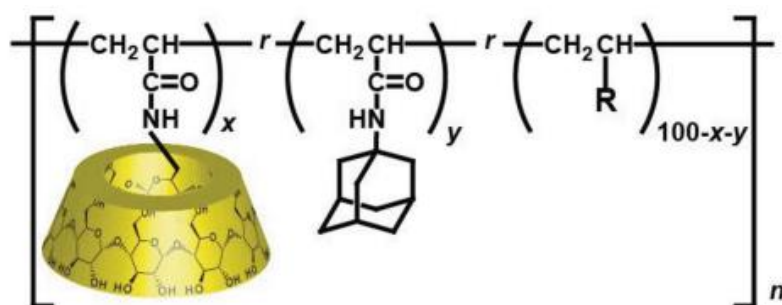


Рисунок 1.16 – Самозаживляющийся полимер, содержащий динамические взаимодействия «хозяин-гость» циклодекстрина и адамантана [59]

Полученный полимерный гель обладал чрезвычайно высокой прочностью и способностью к упругой деформации даже без каких-либо химических сшивок или элементов с сильным нековалентным взаимодействием внутри геля. Оптимизированный состав обладал прочностью на разрыв около 104 кПа при деформации до 1132%, а в циклических испытаниях материал демонстрировал

почти обратимую упругую деформацию с малым гистерезисом вплоть до 1000%. Обратимый характер взаимодействия «хозяин–гость» обеспечивает способность геля к самовосстановлению как во влажных, так и в сухих условиях. Высохшее гелевое покрытие обладает способностью к самовосстановлению после повреждений на своей поверхности, если добавить небольшое количество воды. Как отмечали авторы, подобные полимерные материалы можно наносить на кузов автомобиля, корпуса электронных устройств и т.п.

1.2 Самозаживляющиеся металлополимеры

Среди обратимых динамических связей, *металл-лигандные* (M-L) взаимодействия являются наиболее интересной областью для исследования в виду своей универсальности, что обуславливается возможностью изменять ион металла или лиганд, а также наличием у множества подобных систем откликов на различные внешние стимулы. Изменение динамики связывания приводит к получению полимеров с регулируемыми механическими свойствами. Все это выделяет полимеры, обладающие металл-лигандными взаимодействиями, в отдельный класс *металлополимеров* (МП) [8, 60–62]. Разнообразие M-L взаимодействий приводит также и к разнообразию потенциальных применений подобных материалов, например, в разработке сенсоров [63–65], светочувствительных [66–68] и люминесцентных [69–71] материалов, пьезоэлектриков [72, 73]. Кроме того, в металлополимерах возможны также и обратимые ненаправленные ионные взаимодействия между положительно заряженными комплексами металлов и отрицательно заряженными противоионами. Всё это делает металлополимеры одним из наиболее перспективных классов для создания самозаживляющихся материалов на сегодняшний день.

В целом включение металл-лигандных взаимодействий удобно тем, что они фактически выполняют роль обратимых сшивок, обладая таким образом способностью одновременно вносить вклад в механические характеристики образца и оставаться динамическими за счет обмена лигандами. Эффективность

заживления при этом определяется не только прочностью связи, но и кинетикой обмена, доступностью донорных групп, условиями среды. Далее рассматриваются различные примеры использования подобных систем, обладающих в той или иной форме координационными металлоузлами.

Фенольные лиганды

Как отмечалось ранее, большой интерес к самозаживляющимся металлополимерным системам вызвал в том числе и тот факт, что подобные взаимодействия используются и в биологических системах. Как известно, биссусная нить (или просто биссус) необходима мидиям для прочного крепления к различным поверхностям. Она защищена от износа внешним белковым покрытием – кутикулой, – которое выдерживает большие циклические нагрузки, несмотря на твердость [74]. При этом важную роль в данном механизме играют ионы железа, которые связываются с катехиноподобной аминокислотой дигидрокси-фенилаланином в белке кутикулы, образуя различные комплексы с высокими константами устойчивости ($\log K \sim 37-40$) [75]. Комплексы катехола с Fe^{3+} в кутикуле функционируют как несущие нагрузку поперечные связи, способствующие растяжимости материала, при этом они способны самопроизвольно восстанавливаться после разрыва (Рисунок 1.17), что было использовано в работе [11].

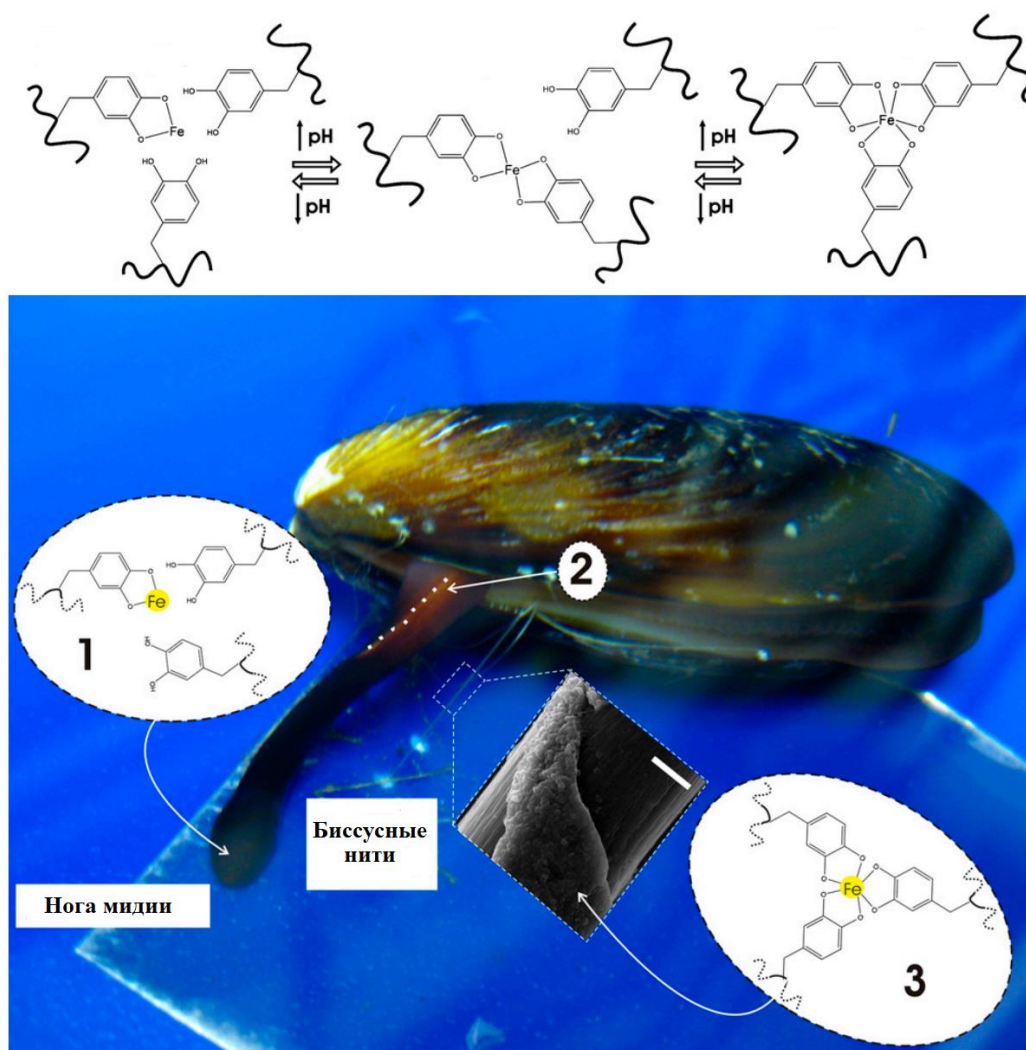


Рисунок 1.17 – Механизм образования защитных кутикул биссуса мидий, основанный на металл-лигандных взаимодействиях: (1) производство и хранение металлокомплексов, (2) Секреция и самоорганизация кутикулы, (3) сшивание кутикулы при воздействии морской воды на зарождающуюся биссусную нить [11]

Для проверки возможности использования подобного механизма при создании самозаживляющихся металлополимеров, авторы использовали полиэтиленгликоль, модифицированный дигидроксифенилаланином (ДОФА). Авторами отмечалось, что подобная металл-лигандная координационная сшивка имеет множество преимуществ относительно других динамических взаимодействий. Материал способен обладать хорошей прочностью и стабильностью наряду со способностью к самовосстановлению. Включение подобных сшивок в водорастворимые полимеры в условиях окружающей среды делает подобные материалы уникальной перспективной платформой для

экологических и физиологических применений. Изменение pH позволяет регулировать вязкоупругие свойства, изменяя их в широком диапазоне – от жидкости низкой вязкости до стабильного самовосстанавливающегося геля.

В работе [76] была разработана аналогичная саможивляющаяся металлополимерная катехол-содержащая система, рассматриваемая в качестве электродов аккумуляторных батарей большой емкости (Рисунок 1.18)

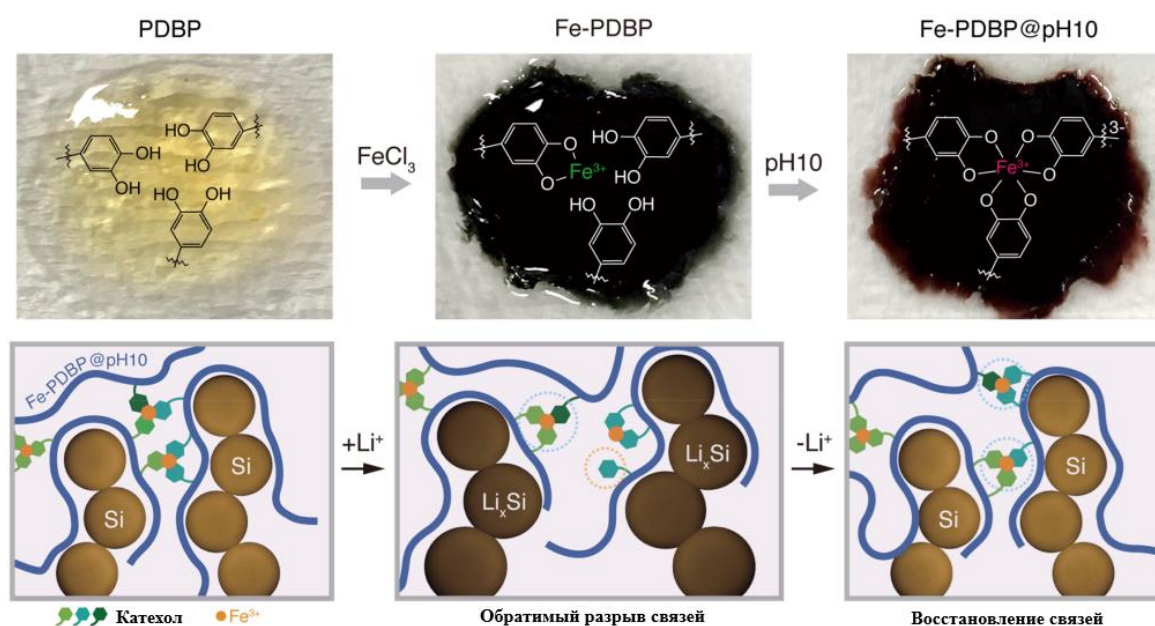


Рисунок 1.18 – Изменение цвета полимера при пропитке FeCl₃ и изменении pH (сверху) и [76]

Для введения обратимых координационных связей на основе взаимодействий катехола с Fe³⁺ в качестве основного мономерного звена был выбран метакриламид дофамина (DMA). Для снижения температуры стеклования конечного полимера к DMA добавляли бутилакрилат. Кроме того, для обеспечения постоянной ковалентной сшивки и увеличения поглощения электролита в реакцию смесь был добавлен 1 мол.% диакрилата полиэтиленгликоля (аббревиатура полученного сополимера PDBP). Для образования сетки обратимых координационных взаимодействий к раствору свежеполученного сополимера добавляли FeCl₃ в мольном соотношении катехол/Fe³⁺ = 3:1 (Fe-PDBP), при этом цвет образца менялся с желтоватого на темно-зеленый, что соответствует в большей степени

образованию монокомплексов. Изменение pH до 10 (Fe-PDBP@pH10) приводило к изменению цвета до красноватого оттенка, обусловленному образованием тройного комплекса.

Электрохимическая стабильность Fe-PDBP@pH10 была оценена с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) с изменением напряжения в диапазоне потенциалов 0,01–3,50 В относительно Li/Li^+ в электролите, 1 М гексафторфосфата лития в объемном соотношении 1:1 этиленкарбоната и диметилкарбоната с 10 об.% фторэтиленкарбоната. ЦВА показала невыразительный профиль без заметных окислительно-восстановительных пиков, что является признаком электрохимической стабильности. При заданных условиях работы электрода кремниевый электрод на основе Fe-PDBP@pH10 продемонстрировал гораздо более высокие циклические характеристики, чем аналоги на основе полиакриловой кислоты или поливинилиденфторида. Стабильность координационной связи Fe^{3+} -катехол при циклировании была исследована с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рамановской спектроскопии. Результаты исследований говорят о том, что степень окисления железа оставалась неизменной в восстановительной среде, при этом комплексы Fe^{3+} -катехола оставались неизменными во время циклирования. Процесс самовосстановления был достаточно устойчивым во время циклирования. Даже при увеличении объема частиц кремния, которое могло привести к разрыву исходных координационных взаимодействий, связь, восстановленная исходными или соседними фрагментами катехола, была прочной, так что моно- и бикомплексы практически не обнаруживались.

При визуализации электрода с помощью оптической микроскопии были обнаружены области с цветовым контрастом в несколько сотен микрометров, контраст которых был более выражен после первого цикла из-за возникновения напряжений при изменении объема кремния. Однако после 50 циклов контраст исчез почти полностью, что обусловлено эффективным самовосстановлением благодаря взаимодействиям Fe^{3+} -катехола.

Карбоновые кислоты

Взаимодействие иона металла с карбоксильными группами является часто-встречающейся концепцией при получении самозаживляющихся металлополимеров, в частности, благодаря коммерческой доступности различных непредельных карбоновых кислот.

К примеру, в работе [19] была разработана серия гидрогелей на основе акриловой кислоты (АК), акриламида (АМ) и N-гидроксиметилакриламида (НМА), состоящих из сшитых координационными комплексами карбоксил- Fe^{3+} звеньев НМА (Рисунок 1.19).

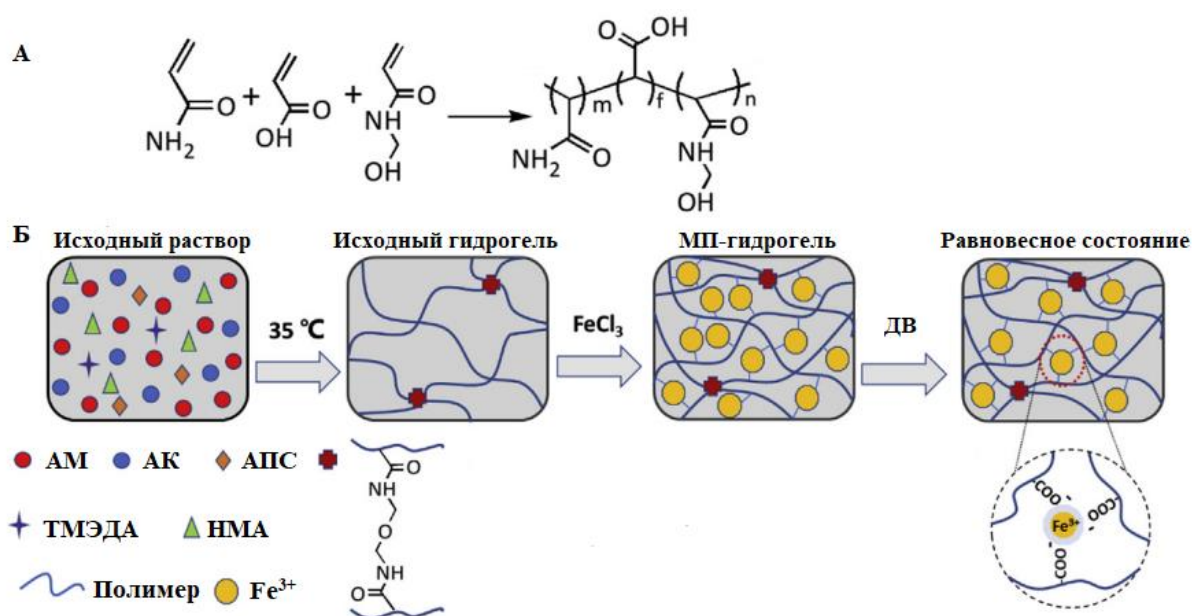


Рисунок 1.19 – (А) Схематичное изображение основной полимерной цепи, (Б) получение самозаживляющегося металлополимерного гидрогеля [19]

После полимеризации реакционной смеси, содержащей АМ, АК, НМА, также N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА) и персульфат аммония (АПС), гидрогель погружали в 0,05 М раствор FeCl_3 на 24 ч для получения металлополимерного гидрогеля, а затем переносили в большое количество деионизированной воды (ДВ) на 2 дня для достижения равновесного состояния. Были приготовлены серии гидрогелей с варьированием содержания акриловой кислоты и гидроксиметилакриламида. В отличие от исходных гидрогелей, не

содержащих ионов металла, металлополимерные гидрогели в равновесном состоянии меняют цвет со светло-желтого на коричневый при увеличении содержания акриловой кислоты. Кроме того, они имеют разную степень набухания: металлополимерные гидрогели при 5 мол.% АК набухают в 3,7 раз больше по сравнению с исходными гидрогелями, что обусловлено недостаточным количеством карбоксильных групп для образования комплексов с ионами железа. При этом с увеличением количества АК снижается также и степень набухания, что коррелирует с количеством образующихся металлических координаций между ионами железа и карбоновыми группами сополимеров.

Авторами отмечается также существенная зависимость стабильности связи Fe^{3+} -карбоксил от pH. Полученные металлополимерные гидрогели сохраняют форму и модуль упругости при pH 4-6, однако как в сильноокислых, так и в щелочных средах наблюдается резкое набухание образцов при комнатной температуре, после чего происходит резкое снижение модуля упругости. Коэффициент набухания увеличивается с 1 до 10, когда pH снижается с 4 до 1, и с 1 до 100, когда pH увеличивается с 7 до 14. Степень набухания образцов в щелочной среде намного больше, чем в сильноокислой, что может быть связано с разной степенью диссоциации координационных и водородных связей, а также разной силой электростатического отталкивания между одноименно заряженными группами.

Обратимое взаимодействие Fe^{3+} -карбоксил обуславливает способность к самовосстановлению металлополимерных гидрогелей. Порезанный образец гидрогеля сначала размягчали раствором кислоты с pH = 1, после чего обе поверхности контактировали друг с другом в естественном состоянии в течение 1 часа. Затем образец погружали в 0,05% раствор Fe^{3+} на 4 часа и в деионизированную воду на 24 часа. При испытании на растяжение образец показал хорошую эффективность заживления по сохранению модуля упругости.

Аналогичная система на основе сополимеров акриловой кислоты и акриламида, пропитанных солью хлорида кобальта (II), способная самовосстанавливаться благодаря обратимой сшивке между двухвалентным

кобальтом Co^{2+} и карбоксильными группами, была представлена в работе [77]. Обратимое взаимодействие между ионами Co^{2+} и карбоксильными группами обеспечивает рассеивание энергии и гомогенизацию полимерной сетки при разрушении гидрогеля.

В работе [78] для достижения самозаживляющихся свойств были выбраны обратимые взаимодействия Zn(II) с карбоксильными группами, содержащимися в боковой цепи полидиметилсилоксана (Рисунок 1.20).

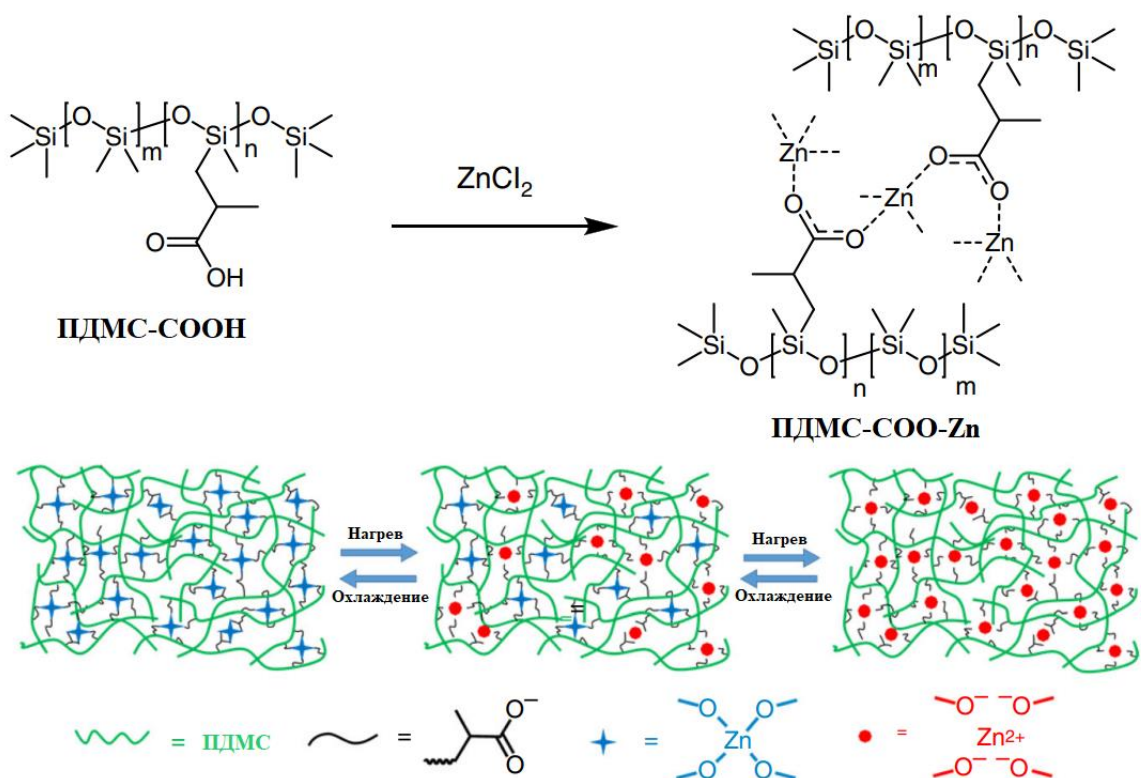


Рисунок 1.20 – Термическая зависимость структуры самозаживляющегося металлополимера на основе полидиметилсилоксана [78]

Полученные образцы обладали высоким модулем Юнга при изгибе – до 478 МПа, что в среднем в два раза выше, чем у схожих жестких самовосстанавливающихся материалов. При этом при достижении прочности на изгиб 9,16 МПа наблюдается лишь незначительное удлинение, что подтверждает жесткость материала, обусловленную высокой плотностью слабых координационных взаимодействий между карбоксилатом и ионами Zn(II) . Жесткий

полимер при нагревании становится мягким и вязкоупругим – при температуре выше 50°C материал становится гибким и не разрушается даже при 50%-ной деформации. Зависимость механических свойств полимера ПДМС-СОО-Zn от температуры обуславливается обратимыми металл-лигандными взаимодействиями, как проиллюстрировано на Рисунке 1.20. Короткие линейные цепочки ПДМС сшиваются в трехмерную сеть взаимодействиями ионов цинка с карбоксильными группами, что придает полимеру высокую механическую прочность. При нагревании обратимая реакция смещается в сторону диссоциированного состояния, что приводит ко все большему образованию несшитых цепей PDMS-COO, снижая механическую прочность и повышая подвижность полимерных цепей. Следовательно, при более высоких температурах образуется больше несшитых PDMS-COO-цепей и полимер становится более мягким и вязкоупругим. При охлаждении равновесие смещается в сторону связанного состояния, восстанавливая плотно сшитую трехмерную сеть.

Образцы после разрезания на две части приводили в соприкосновение в поврежденном месте. Эффективность самовосстановления возрастает с увеличением времени заживления и температуры заживления – нагрев до 80 °C значительно ускоряет процесс. После выдержки образца при 80°C в течение 4 часов деформация при разрыве и максимальная прочность восстанавливаются почти полностью по сравнению с исходным образцом, при этом цикл разрушения и заживления может повторяться много раз. Зазубрина на пленке почти полностью исчезает после заживления, оставляя на своем месте подобие шрама.

Уретановые лиганды

Отличающиеся широким спектром свойств и практических применений, полиуретаны различного строения также являются зарекомендовавшей себя универсальной системой для создания самозаживляющихся полимеров [79] и, в частности, металлополимеров [80, 81]. Так, в работе [82] был разработан металл-

содержащий полиуретан с регулируемыми механическими, люминесцентными и самозаживляющимися свойствами (Рисунок 1.21).

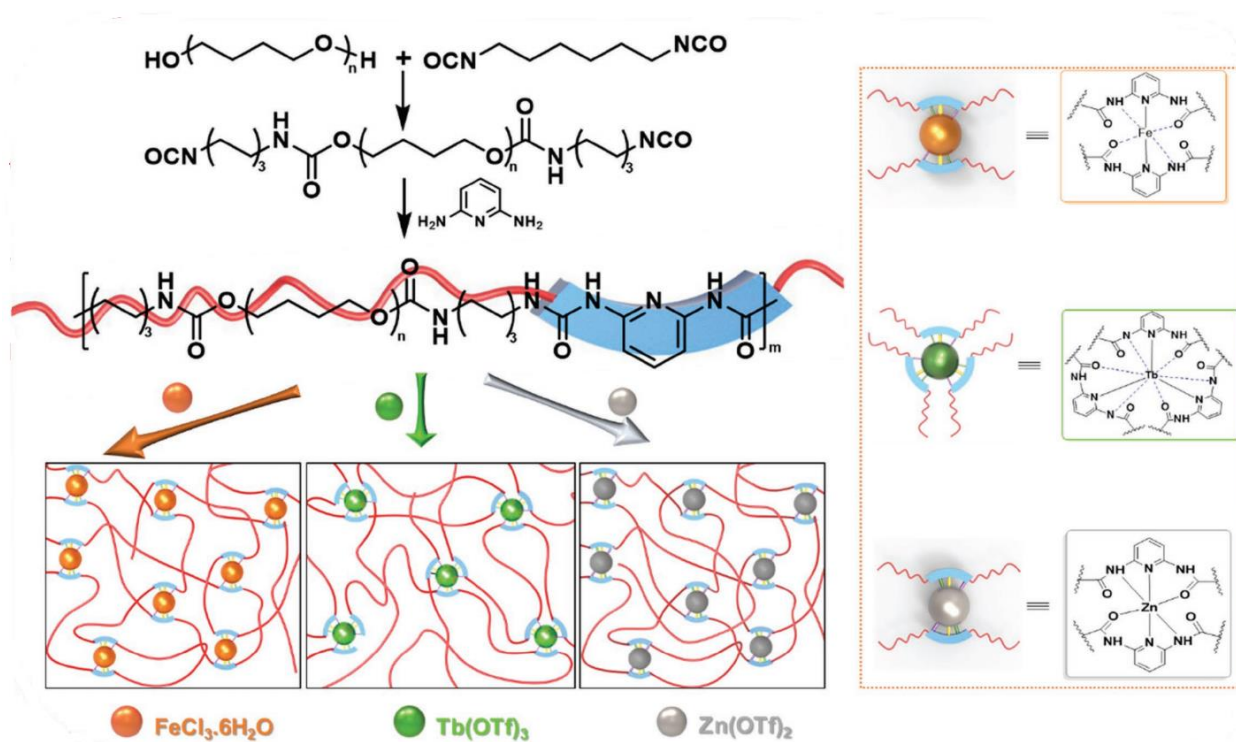


Рисунок 1.21 – Самозаживляющаяся металлополимерная система на основе полиуретана [82]

Полимер был синтезирован путем поликонденсации политетрагидрофурана, гексаметилендиизоцианата и 2,6-диаминопиридина. Последующая пропитка хлоридом железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), трифторметансульфонатом тербия ($\text{Tb}(\text{OTf})_3$) и трифторметансульфонатом цинка ($\text{Zn}(\text{OTf})_2$) приводила к образованию координационных связей ионов металлов с диаминопиридином (ДАП).

Координация ионов железа (III) с ДАП была подтверждена методами УФ и ИК-спектроскопии. Как отмечалось авторами, поглощение свободного лиганда ДАП в полимере постепенно уменьшается с добавлением Fe^{3+} и остается на постоянном уровне, когда соотношение $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{DAP}]$ достигает 0,5. Связывание ДАП с Fe^{3+} было дополнительно исследовано с помощью ИК-спектроскопии. Характерный пик поглощения при 1592 см^{-1} лиганда ДАП, обусловленный колебаниями $\text{C}=\text{N}$ свободного пиридина, при комплексообразовании смещался до

1613 cm^{-1} . Полосы амид I (1678 cm^{-1}) и амид II (1550 cm^{-1}) также сместились в область больших частот. Все это указывает на то, что азот пиридина и азот и кислород амидной группы были скоординированы с Fe^{3+} . Были получены аналогичные результаты исследований для трифторметансульфонатов цинка и тербия.

Для исследования способности к самовосстановлению образцы разрезали на две части, затем удерживали вместе в течение 1 минуты и выдерживали при температуре 60°C в течение определенного времени. После выдержки в течение 24 часов механические свойства поврежденных образцов были восстановлены практически полностью. После заживления при температуре 25°C в течение 24 часов эффективность заживления достигала 38%.

Механизм самозаживления исследовался методом ИК-спектроскопии *in situ* в области трещины, в качестве модельной системы был выбран образец, содержащий ионы Fe^{3+} . Для поврежденного образца наблюдались амидные полосы I и II при 1663 cm^{-1} и 1552 cm^{-1} соответственно, близкие к полосам безметалльного образца. По мере заживления полоса I постепенно возвращалась к более низким волновым числам, а полоса II – к более высоким. После заживления в течение 24 часов амидная полоса I была зарегистрирована при 1651 cm^{-1} , а полоса II – при 1556 cm^{-1} , в соответствии с таковыми для исходного образца. Сигнал о растяжении координированного пиридина оставался на уровне 1613 cm^{-1} на протяжении всего процесса повреждения и заживления, что указывает на присутствие Fe–пиридин связи в течение цикла повреждения и заживления. Таким образом, было показано, что способность к заживлению была обусловлена динамической связью между Fe^{3+} и лигандом ДАП.

Пиридин и его производные

Одними из самых популярных представителей самозаживляющихся металлополимеров являются системы, содержащие пиридин или его производные в качестве лиганда.

К примеру, в работе [13] был получен самозаживляющийся металлополимер на основе полидиметилсилоксана с пиридином в боковой цепи, содержащий ионы Co^{2+} . При введении пиридин-кобальтовой координации кремниевый эластомер приобретал свойства самовосстановления даже при комнатной температуре. Кроме того, образцы обладали сольватохромными свойствами и при погружении в воду или этанол меняли цвет с коричнево-зеленого на оранжевый. После сушки на воздухе или при нагревании цвет снова менялся на первоначальный коричнево-зеленый. В исходных эластомерах преобладают металлические центры с четырехкоординированной структурой, которые, как правило, образуют шестикоординированную октаэдрическую структуру в случае дополнительной координации молекул воды или этанола к металлоцентрам.

Более интересными лигандами являются производные пиридина – 2,2'-бипиридин (Bpy) и 2,2':6',2''-терпиридин (Tpy) – благодаря своей высокой связывающей способности.

В работе [83] разработан самовосстанавливающийся диэлектрический эластомер на основе полидиметилсилоксана за счет включения координации ионов металлов с лигандами бипиридина (Рисунок 1.22). Авторами отмечается, что одним из преимуществ введения координационных связей металл-лиганд в диэлектрик является то, что их высокая поляризуемость потенциально может увеличить диэлектрическую проницаемость, что является желательным свойством для диэлектрических материалов затвора для снижения рабочего напряжения. Бипиридиновые фрагменты были включены в цепь полидиметилсилоксана в результате реакции поликонденсации при равных молярных значениях между ПДМС с концевыми аминогруппами и хлоридом 2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбоновой кислоты. К готовому продукту были добавлены растворы хлорида железа (FeCl_2), тетрафторбората железа $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$, хлорида цинка (ZnCl_2), трифлата цинка $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ и перхлората цинка $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, что приводило к гелеобразованию растворов.

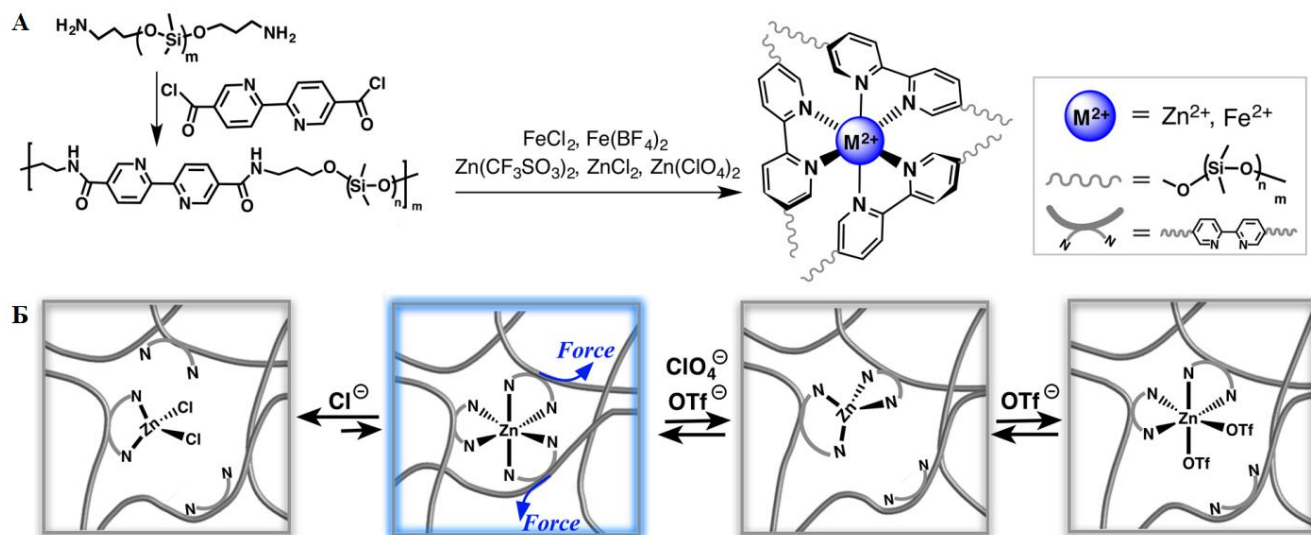


Рисунок 1.22 – (А) Синтез самозаживляющегося металлополимера на основе ПДМС, (Б) динамические взаимодействия между Zn^{2+} , лигандом и противоионами в полимерных системах при механическом воздействии [83]

Оценка эффективности заживления была проведена путем сравнения деформации разрушения зажившего образца с исходным. Образцы разрезали лезвием бритвы, после чего поверхности аккуратно прижимали друг к другу на несколько секунд, затем оставляли при комнатной температуре на 2 дня. Эффективность заживления полимера, содержащего трифталат цинка, составила 76%, при этом старение поверхности не оказывает существенного влияния на эффективность самовосстановления. Для перхлората и хлорида цинка эффективность заживления составила 55% и 21% соответственно. Полимеры, содержащие ионы железа, проявили незначительную способность самозаживляться. Авторами отмечалось, что тенденция к повышению эффективности самовосстановления полимеров соответствует порядку динамики координационных геометрий на молекулярном уровне, то есть более высокая степень динамики сшивающих агентов наделяет полимеры лучшей способностью к самовосстановлению.

Включение связей металл-лиганд также служит эффективной стратегией повышения диэлектрической проницаемости материалов при сохранении стабильной емкости без возникновения нежелательных ионных эффектов. Электрическая стабильность органического полевого транзистора, в котором

ПДМС выступает в качестве диэлектрического слоя, тесно связана с силой ионной пары солей металлов. Образцы ПДМС, содержащие соли железа и цинка, продемонстрировали идеальные характеристики переноса без гистерезиса благодаря тому, что сильное магнитное взаимодействие между ионом металла и небольшим анионом хлора может предотвратить дрейф подвижных анионов при смещении затвора. Механическая прочность и стабильные электрические характеристики доказали, что подобные металлополимеры подходят для применения в растягивающейся (гибкой) электронике, а также для потенциальных применений в носимых датчиках.

Богатая координационная химия и высокое сродство к различным переходным металлам в сочетании с окислительно-восстановительными [84, 85] и фотофизическими [86, 87] свойствами привели к созданию разнообразных металлосупрамолекулярных структур на основе терпиридина [88–90]. В связи с этим существует большое количество самозаживляющихся металлополимеров, содержащих в своей структуре терпиридиновые фрагменты [17, 91, 92].

В работе [93] представлен прозрачный люминесцентный металлополимер, обладающий быстрым восстановлением эластичности и способностью к самозаживлению благодаря координационным взаимодействиям лантаноидов (Ln) с лигандом терпиридина. Лиганд находился в концевом участке полимерной цепи, образованный реакцией поликонденсации 1,6-гександиамина с полипропиленгликолем (PPG), содержащем толилен-2,4-диизоцианат в концевых фрагментах (Рисунок 1.23). В целом получение люминесцентных самозаживляющихся материалов, обладающих при этом хорошими физико-механическими характеристиками, по-прежнему является сложной задачей, поскольку взаимосвязь между способностью к самовосстановлению и механическими характеристиками противоречива.

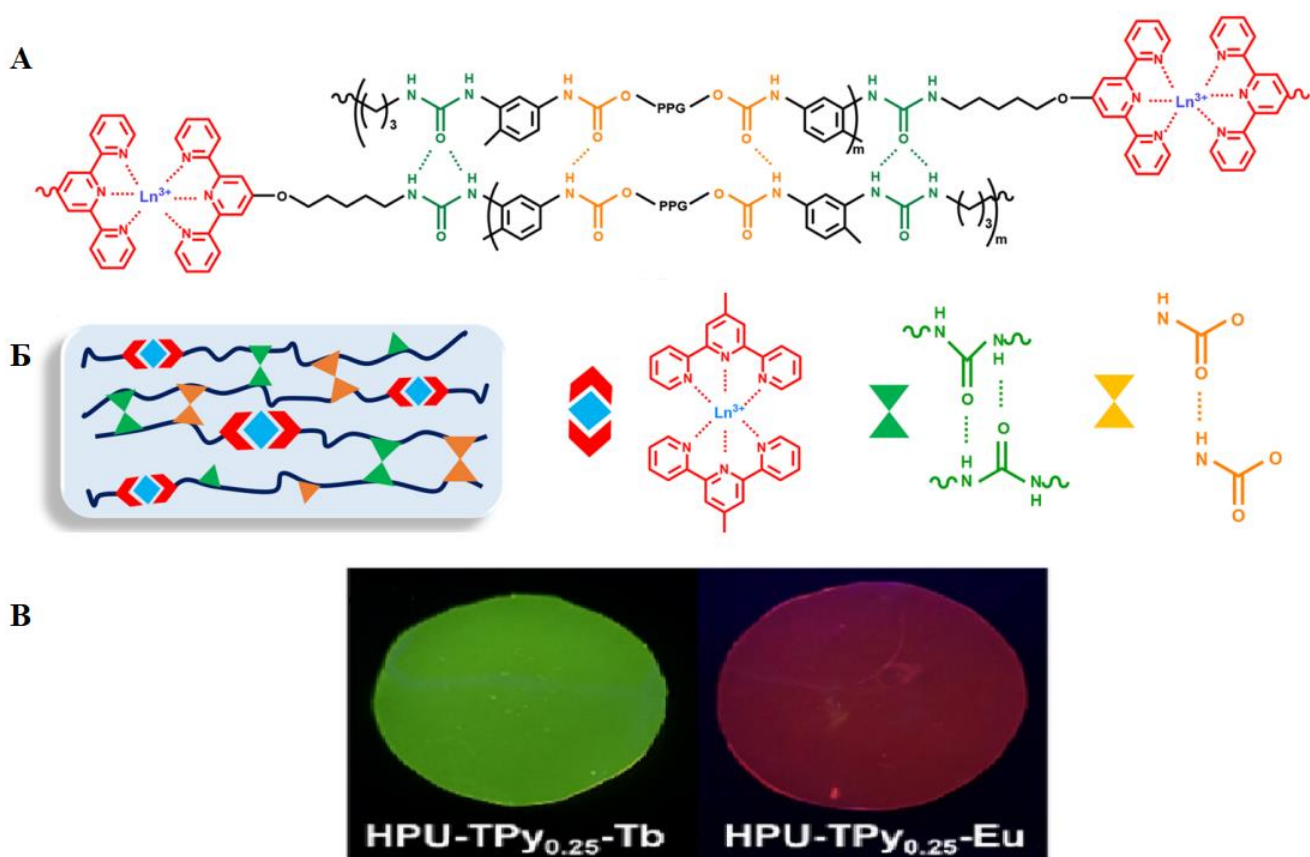


Рисунок 1.23 – (А) Структура терпиридин-содержащего металлополимера, (Б) динамические обратимые взаимодействия, (В) люминесценция образцов при облучении лазером 302 нм [93]

Общее название полученной в данной работе серии сополимеров – НПУ-Тру_n-Ln, – где n является молярным отношением терпиридина к PPG. Наилучшими механическими характеристиками обладал образец с $n = 0,25$, который далее был исследован также и на люминесцентные свойства.

Как отмечалось авторами, при добавлении Ln^{3+} наблюдается смещение максимума колебаний $\text{N}=\text{C}$ в сторону меньших волновых чисел с 1658 до 1639 см^{-1} , а максимум поглощения в ультрафиолетовом диапазоне вблизи $304\text{-}355 \text{ нм}$, относящийся к $\pi\text{-}\pi^*$ переходу в терпиридиновом кольце, демонстрирует значительный гиперхромный сдвиг из-за изменения структуры лиганда, вызванного координацией с Ln^{3+} .

Механические свойства полученных сополимеров зависят от соотношения звеньев сополимера. Увеличение содержания терпиридина приводит к снижению деформации и увеличению модуля упругости, связанному с уменьшением

эластичности полимера. Это явление обусловлено повышением плотности сшивки за счет координационных взаимодействий между хелатирующим лигандом терпиридином и ионами металлов. Образец HPU-Тру_{0,25}-Ln показал наилучшие физико-механические характеристики, продемонстрировав прочность на разрыв 11 МПа, модуль упругости 7 МПа и ударную вязкость 133 МДж·м⁻². Терпиридин повышает механическую прочность полимеров за счет использования остаточных NCO-групп для дальнейшего образования водородных связей уретановых фрагментов, а также благодаря введению дополнительных координационных взаимодействий металл-лиганд. Кроме того, π-π-стэкинг взаимодействия повышают плотность сшивки. Разрезанная пленка HPU-Тру_{0,25}-Ln самозаживилась после контакта всего в течение 5 секунд, а после самовосстановления в течение примерно 11 минут образец выдерживает деформацию 150 %. Образец также был подвергнут термической обработке, после чего оставлен на сутки при комнатной температуре. После такого режима заживления образец был способен выдержать деформацию около 900% (эффективность более 40%), а также восстановить ударную вязкость до значения 28 МДж·м⁻² (эффективность около 21%). Кроме того, образцы обладают полихромной люминесценцией (включая красный, оранжевый, желтый и зеленый) за счет регулировки молярного соотношения Eu³⁺/Tb³⁺.

В работе [94] предлагается альтернативный подход к получению подобных металлополимеров с встраиванием терпиридина не в концевой фрагмент, а в боковую цепь. Блок-сополимеры были получены RAFT-полимеризацией с использованием S,S-добензилтретиокарбоната в качестве агента для переноса цепи. На первом этапе сополимеризовали н-бутилакрилат и терпиридиновый мономер 6-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-илокси)-гексил метакрилат, которые впоследствии сополимеризовали также RAFT-полимеризацией со стиролом. Полученные полимеры пропитывали хлоридом магния (II) и нитратом никеля (II). Общая структура и образование обратимых металл-лигандных взаимодействий представлены на рисунке 1.24.

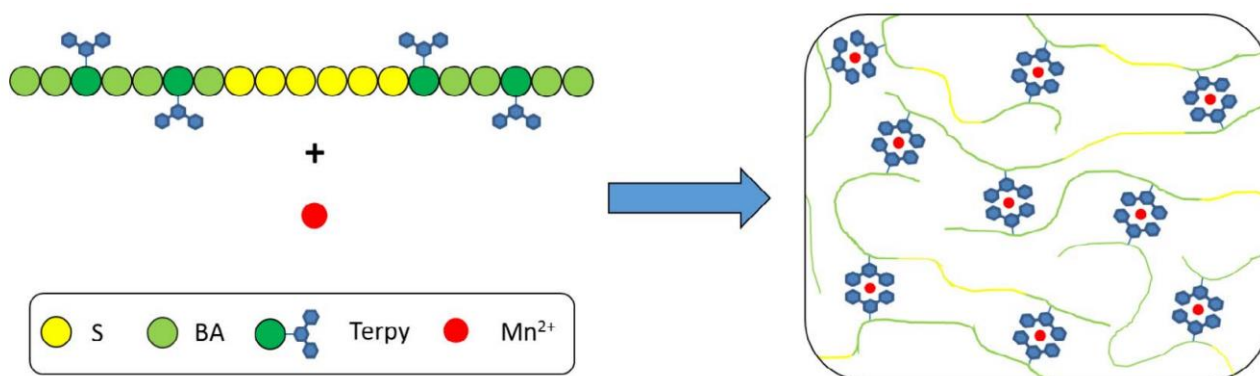


Рисунок 1.24 – Координационная сшивка блок-сополимеров (S – фрагмент полистирола, BA – фрагмент бутилакрилата, Terpy – фрагмент, содержащий терпиридин в боковой цепи) хлоридом марганца(II) [94]

Для оценки макроскопического процесса заживления были проведены исследования царапин с использованием тестера с регулируемой нагрузкой, позволяющей делать идентичные повреждения для всех образцов. Оптические микрофотографии и анализ изображений позволили определить эффективность заживления по площади царапины до и после заживления. Образец с соотношением жестких и мягких сегментов 1:1 показал полное заживление царапин за 45 минут, в то время как в случае с образцом с соотношением жестких и мягких сегментов 1:2 было достаточно всего 5 минут. Такая разница в заживляющей способности объясняется увеличенной долей мягкого блока. Металлополимер из чистого мягкого блока, содержащего терпиридиновые фрагменты, без каких-либо твердых блоков, полностью заживляется в течение 20 минут. В качестве контрольного эксперимента был использован образец, пропитанный нитратом никеля (II), чтобы продемонстрировать влияние квазиобратимого сшивания сетки на кинетику заживления. Эта соль была выбрана из-за ранее описанного невосстанавливающего действия полимерной сетки, содержащей взаимодействия никель-бистерпиридин [95]. Данный образец действительно показал незначительное восстановление за 72 часа с эффективностью всего 3%, что позволяет предположить, что нитрат никеля (II) действует как квазиобратимая сшивка, которая не обеспечивает заживление в этой полимерной сети в соответствии с ранее описанными системами.

1.3 Механизм самозаживления

Несмотря на большой интерес к самозаживляющимся полимерам, из-за большого разнообразия подобных систем и комплексности происходящих при восстановлении процессов, на сегодняшний день не существует единой теории заживления материалов. В этой связи можно выделить ряд работ R. P. Wool, посвященных общим вопросам заживления трещин в полимере в большей степени с физической точки зрения [43, 96–98]. При изучении нарастания прочности на границах раздела полимеров после повреждения, Wool с O'Connor предложили пять стадий заживления трещин:

- перестройка поверхности;
- сближение поверхностей;
- смачивание;
- диффузия;
- «рандомизация».

Перестройка поверхности

В зависимости от материала и от типа самовосстановления меняются и процессы поверхностной перестройки. Одним из подходов к созданию эффективно-восстанавливающегося материала является в том числе и использование растворителей или заживляющей жидкости (заживляющего агента из микрокапсул), способствующих поверхностной сегрегации концов цепей, что будет, в свою очередь, в значительной степени способствовать быстрому заживлению повреждений. В этом случае Wool предлагает в первую очередь количественно оценить связь между концентрацией растворителя и динамикой поверхностной перестройки, к примеру, через влияние растворителя на температуру стеклования (T_g). Вязкость поверхностного слоя пропорциональна поверхностной концентрацией полимера, возведенной в степень 3,5. Тогда снижение концентрации полимера на поверхности до 50% приведет к снижению ее локальной вязкости до 9% от исходного значения. Сольватация до 10% приводит к снижению вязкости до 0,3%. Основной ролью жидкости в данном случае является

повышение подвижности макромолекулярных сегментов приповерхностного слоя. Динамика перестройки приповерхностного слоя аналогична таковой в некоторых объемных процессах, но в целом сегменты макромолекулярных цепей вблизи поверхности должны обладать повышенной подвижностью благодаря более высокой степени свободы, что снижает T_g приповерхностного слоя.

Сближение поверхностей

В контролируемых лабораторных экспериментах по заживлению этот этап считается довольно тривиальным, поскольку подготовка поверхности и соответствующее приложенное давление обычно обеспечивают соединение, однако этот момент является также и довольно критичным – заживление не произойдет, если поверхности не будут соединены. Различные дефекты, образовавшиеся при разрыве, могут предотвращать качественное сближение поверхностей, что пагубно влияет на процесс заживления. Также здесь необходимо отметить, что контакт различных частей поверхностей в общем случае зависит от времени, поскольку процесс восстановления изначально не может начаться по всей площади соприкасающихся поверхностей.

Смачивание

Для дальнейшего развития процесса заживления после сближения поверхностей им необходимо смочить друг друга и образовать контактную поверхность. Смачивание на границе раздела происходит с течением времени, при этом смачиваемые «лужицы» зарождаются в случайных местах на границе раздела и распространяются радиально до достижения коалесценции и полного смачивания. Важен и тот факт, что при отсутствии диффузии на границах раздела полимер-полимер процесс смачивания обеспечивает очень низкую прочность восстановленного материала.

Диффузия

Стадия диффузии является наиболее критической с точки зрения набора прочности заживленного материала. Различные исследования динамики рептации показали, что быстрая интердиффузия происходит на расстояниях порядка радиуса инерции. Это может также происходить при температурах ниже T_g в случае, если поверхностный слой становится более подвижным.

Финальной стадией процесса заживления, согласно теории Wool, является рандомизация (с англ. randomization), после которой практически полностью исчезают следы повреждения. Фактически, она означает полную диффузию/перестройку, подразумевающую окончание процесса случайного «перемешивания» полимерных цепей.

Для металлополимеров, обладающих динамическими обратимыми взаимодействиями, перечисленные стадии следует рассматривать как описание макроскопических процессов, происходящих параллельно с химическими взаимодействиями. Можно ожидать, что процесс заживления в таких системах будет проходить через стадии локальной пластификации растворителем, изменения степени ионизации функциональных групп (при варьировании pH) и обмена обратимых связей, обеспечивающего восстановление границы раздела без необходимости полной диффузионной релаксации всего объёма.

1.4 Заключение по литературному обзору и постановка цели исследования

В последние два десятилетия все большее внимание уделяется самозаживляющимся полимерам, способным частично или полностью восстанавливать свои первоначальные характеристики, свойства и функции. Благодаря наличию обратимых динамических взаимодействий, полимеры способны заживляться по внутреннему механизму, что обуславливает их способность многократного самовосстановления, в отличие от внешне-восстанавливаемых материалов. Однако на данный момент создание автономной внутренне-заживляющейся системы с высокими механическими

характеристиками является фактически нерешенной задачей, что обусловлено противоречием между необходимостью лабильности связей и требованиями к прочности материала

Одним из возможных решений данной проблемы является использование металлополимеров благодаря включению обратимых взаимодействий металл-лиганд. Меняя ион металла или рН системы, можно регулировать прочность связи и динамику связывания системы, что дает возможность создавать полимеры с регулируемыми механическими свойствами. Дополнительный интерес представляют терпиридин-содержащие системы, в частности производные мотива Крэнке, которые позволяют варьировать координационную среду металлоцентра и расширять функциональные возможности материалов.

В рассмотренных работах эффективность самозаживления металлополимеров определяется не только наличием донорных групп и металлоцентров, но и архитектурой координационного узла, его динамикой и условиями среды (рН/влажность). Это делает актуальным подход, при котором металлоцентр вводится как структурный фрагмент полимерной цепи на стадии радикальной сополимеризации, а координационное окружение узла целенаправленно варьируется. Такой дизайн потенциально позволяет перейти от пропитки готовых полимеров к более однородным высокопрочным материалам и обеспечить воспроизводимое самозаживление.

Таким образом, целью данной работы была поставлена разработка новых высокопрочных самозаживляющихся сополимеров акриловой кислоты и акриламида с координационными металлоузлами $[M = Co(II), Ni(II), Cu(II)]$, содержащими 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридин, а также установление механизма их заживления.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные реагенты

Используемые для синтеза фенилтерпиридина и металлокомплексов на его основе бензальдегид 2-ацетилпиридин (C_7H_7NO , $\geq 99,0$ %), гексагидрат нитрата кобальта ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $\geq 99,0$ %), основной карбонат меди ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, $\geq 99,0$ %), гексагидрат хлорида никеля ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $\geq 99,0$ %), тетрагидрат хлорида марганца ($MnCl_2 \cdot 6H_2O$, $\geq 99,0$ %), ацетат аммония (NH_4OOCCH_3 , $\geq 98,0$ %) и гидроксид аммония (NH_4OH , $\geq 99,0$ %) приобретены у компании Sigma-Aldrich (Москва, Россия) и использовались без дополнительной очистки.

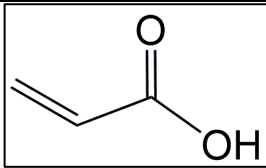
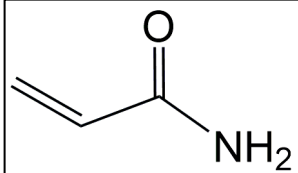
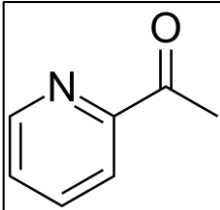
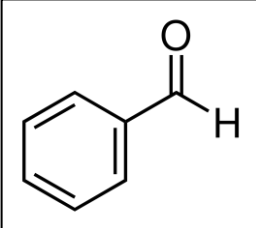
Акриламид (C_3H_5NO , $> 99\%$) и персульфат калия ($K_2S_2O_8$, $\geq 99,0\%$), приобретенные у компании Sigma-Aldrich (Москва, Россия), использовали без дополнительной очистки. Акриловая кислота (стабилизированная метиловым эфиром гидрохинона, для синтеза, $C_3H_4O_2$, $> 98\%$), приобретенная у Sigma-Aldrich (Москва, Россия), использовалась после дополнительной очистки вакуумной дистилляцией.

Этанол, бензальдегид и акриловая кислота были очищены в соответствии со стандартными процедурами.

Этанол–ректификат 96 % фирмы «Химмед» абсолютизировали стандартным методом. Гидроксид кальция, прокаленный в течение 5 ч в муфельной печи при температуре 650 °C, остужали в эксикаторе над $CaCl_2$. Этанол кипятили с обратным холодильником над свежей известью (CaO) с последующей перегонкой. Температура кипения (T_k) 78.2 °C, Содержание воды контролировали титрованием по Карлу Фишеру $W(H_2O) = 0.28$ масс. %.

В таблице 2.1 представлены структурные формулы и основные свойства, такие как плотность (ρ), температуры кипения (T_k) и плавления ($T_{пл}$) органических прекурсоров, используемых в работе.

Таблица 2.1 – Основные свойства органических прекурсоров

Название	Структурная формула	Основные свойства
Акриловая кислота (АК)		$\rho_{\text{АК}} = 1,051 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 13^\circ\text{C}$, $T_{\text{к}} = 141^\circ\text{C}$
Акриламид (АМ)		$\rho_{\text{АМ}} = 1,12 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 84^\circ\text{C}$
2-ацетилпиридин		$\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 8-10^\circ\text{C}$, $T_{\text{к}} = 188^\circ\text{C}$
Бензальдегид		$\rho = 1,0415 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = -56^\circ\text{C}$, $T_{\text{к}} = 178^\circ\text{C}$

2.2 Синтетические методики

2.2.1 Синтез 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина

4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридин был получен по двухэтапному синтезу типа Кронке, общая схема которого представлена на рисунке. Реакция протекает с образованием 1,5-дикетона, циклизуящегося в присутствии источника ионов аммония с образованием 4-фенилтерпиридина (Рисунок 2.1).

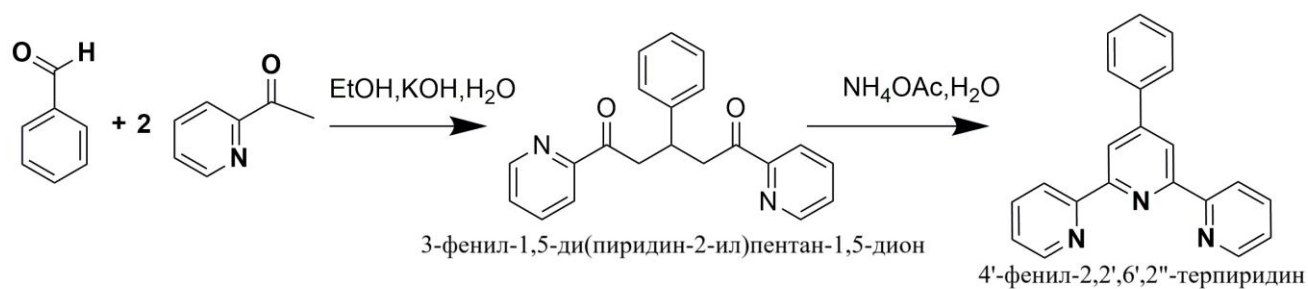


Рисунок 2.1 – Синтез 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина

На первой стадии 2-ацетилпиридин (43 мл, 46,52 г, 0,385 моль) прикапывали при небольшом перемешивании к свежеперегнанному бензальдегиду (18,77 мл, 19,54 г, 0,185 моль), растворенному в 300 мл смеси этанола и воды в объемном соотношении 1,5:1. При быстром перемешивании (300 об/мин) к полученной смеси добавляли небольшими порциями гидроксид калия (21,62 г, 0,385 моль). Полученный раствор красного цвета перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Отделенный с помощью фильтра Шотта (средней пористости) осадок несколько раз промывали холодным этанолом и сушили на воздухе. Получили белый 3-фенил-1,5-ди(пиридин-2-ил)пентан-1,5-дион (73,43 г, 0,22 моль, выход: 93%).

На второй стадии полученный дикетон (73,43 г, 0,22 моль) добавляли к раствору NH_4OAc (145 г, 1,87 моль) в этиловом спирте (1500 мл). Полученную смесь кипятили с обратным холодильником при перемешивании в течение 24 часов. Твердые кристаллы из охлажденного раствора выделяли фильтрацией под вакуумом, промывая осадок абсолютным этиловым спиртом, после чего сушили в вакууме (10^{-3} Торр, 20 °С, 2 ч). В результате получили светло-желтый 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридин (29,542 г, 0,0956 моль, выход: 28%). ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3) δ 8.82 – 8.75 (m, 4H), 8.71 (dt, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 2H), 7.98 – 7.87 (m, 4H), 7.58 – 7.52 (m, 2H), 7.52 – 7.45 (m, 1H), 7.38 (ddd, $J = 7.5, 4.8, 1.2$ Hz, 2H).

2.2.2 Синтез металломономеров

Синтез всех металлохелатных мономеров проходил через стадию получения акрилата соответствующего металла с последующим взаимодействием с фенилтерпиридином (Рисунок 2.2).

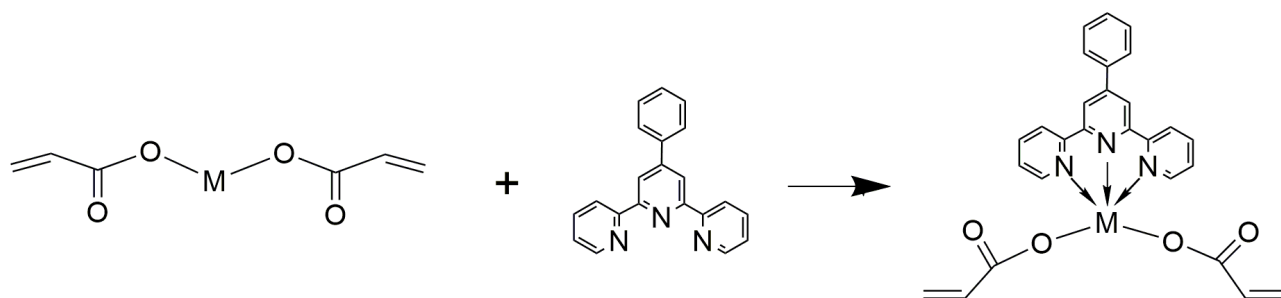


Рисунок 2.2 – Схема синтеза металлохелатных мономеров

Были получены металлокомплексы фенилтерпиридина с акрилатами кобальта (**CoAcr₂PhTpy**), никеля (**NiAcr₂PhTpy**) и меди (**CuAcr₂PhTpy**). Для оценки влияния лиганда фенилтерпиридина на процессы заживления и кинетические закономерности образования сополимеров были также синтезированы акрилаты кобальта (**CoAcr₂**) и меди (**CuAcr₂**). Стадии неорганического синтеза проводились в соответствии с методиками, описанными в [99].

Синтез комплекса акрилата кобальта (II) и 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина

К раствору 4,89 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (16,8 ммоль) в 10 мл воды добавили 2,83 г NaHCO_3 (33,7 ммоль), после чего реакционную колбу плотно закупоривали во избежание улетучивания углекислого газа. Осадок розового цвета фильтровали на воронке Бюхнера и промывали до нейтральной реакции промывных вод. К спиртовой суспензии CoCO_3 добавляли 2,62 г (2,5 мл, 34 ммоль) акриловой кислоты, предварительно смешанной с 5 г этилового спирта. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 4 часов при комнатной температуре в инертной атмосфере (здесь и далее – в токе аргона). Полученный раствор розового цвета отфильтровывали в инертной среде.

К розовому раствору акрилата кобальта постепенно прикапывали при перемешивании на магнитной мешалке водно-спиртовую (1:1) суспензию фенилтерпиридина (10,518 г, 34 ммоль) в 50 мл этанола в инертной атмосфере. Полученную смесь перемешивали в течение 2 часов при 30 °С. Целевой продукт выделяли отгонкой растворителя в вакууме (15.32 г, 30 ммоль, выход: 88%).

Синтез комплекса акрилата никеля (II) и 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина

К раствору 0,618 г Na_2CO_3 (5,8 ммоль) в 20 мл воды приливали при перемешивании раствор 1,307 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,5 ммоль) в 20 мл воды, после чего реакционную колбу плотно закупорили во избежание улетучивания углекислого газа. Целевой продукт выделяли фильтрованием на воронке Бюхнера и промывали до нейтральной реакции промывных вод. К полученному основному карбонату

никеля в водной среде при перемешивании приливали 2 мл (29 ммоль) акриловой кислоты, полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 часа при комнатной температуре в инертной атмосфере. Полученный раствор отфильтровывали в инертной среде.

К водно-спиртовой (1:1) суспензии 1,7 г фенилтерпиридина (5,5 ммоль) приливали раствор акрилата никеля при постоянном перемешивании при 35 °С. Полученный раствор перемешивали в течение 4 часов при той же температуре, а затем выпаривали при пониженном давлении для удаления избытка растворителя. Остаток был перекристаллизован в диэтиловом эфире. Целевой продукт выделяли фильтрованием в атмосфере аргона и сушили в вакууме (2,17 г, 4,2 ммоль, выход: 65%).

Синтез комплекса акрилата меди (II) и 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина

К 1,437 г $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (6,5 ммоль) в водной среде при перемешивании приливали 1,78 мл (26 ммоль) акриловой кислоты при 30 °С в инертной атмосфере. Полученный раствор отфильтровывали в инертной среде.

К водно-спиртовой (1:1) суспензии 4,27 г фенилтерпиридина (13 ммоль) добавляли полученный раствор акрилата меди (II) при постоянном перемешивании при 35 °С в инертной среде. Полученный раствор концентрировали перегонкой под вакуумом. Выпавший осадок растворяли этанолом, после чего осаждали комплекс в диэтиловом эфире при постоянном перемешивании. Целевой продукт выделяли фильтрованием в атмосфере аргона и сушили в вакууме (5,12 г, 9,8 ммоль, выход: 76%). Результаты элементного анализа (эксп./теор. %): С – 61,42/62,91; Н – 4,31/4,08, N – 8,02/8,16, Cu – 11,60/12,43. ИК, cm^{-1} : 1641 (C=C), 1553, 1415(COO-), 1607 (C=N), 770 (=C-H).

Синтез акрилата кобальта (II)

Раствор Na_2CO_3 (1,40 г, 13,2 ммоль) в 20 мл воды добавляли к раствору $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,57 г, 6,6 ммоль) в 20 мл воды при перемешивании и температуре 40°С, после чего реакционную колбу плотно закупорили во избежание

улетучивания углекислого газа. Целевой продукт выделяли фильтрованием на воронке Бюхнера и промывали до нейтральной реакции промывных вод.

К суспензии свежеприготовленного карбоната кобальта в воде при перемешивании при комнатной температуре добавляли 0,9 мл (0,95 г, 13,2 ммоль) акриловой кислоты и оставляли смесь перемешиваться в течение одного часа в инертной среде. Полученный раствор розового цвета отфильтровывали в инертной среде. После этого выделяли целевой продукт путем перегонки растворителя под вакуумом (1,03 г, 5,1 ммоль, выход: 77%). Результаты элементного анализа (эксп./теор. %): С – 34,76/35,80; Н – 2,98/3,63; Со – 29,03/29,31. ИК, см^{-1} : 1639 (C=C); 1529, 1436, 1366 (COO^-); 1275 (=C-H); 959 (H-C=C).

Синтез акрилата меди (II)

1,5 мл (1,58 г, 22 ммоль) акриловой кислоты добавляли при перемешивании к суспензии 1,07 г (4,8 ммоль) основного карбоната меди в воде комнатной температуры и оставляли смесь перемешиваться в течение одного часа в инертной атмосфере. Полученный раствор, окрашенный в синий цвет, фильтровали в инертной среде, после чего выделяли целевой продукт путем перегонки растворителя под вакуумом (1,1 г, 5,3 ммоль, выход: 56%). Результаты элементного анализа (эксп./теор. %): С – 34,28/34,95; Н – 3,15/2,91; Cu – 30,92/31,07. ИК, см^{-1} : 1640 (C=C); 1531, 1434, 1369 (COO^-); 1279 (=C-H); 960 (H-C=C).

2.2.3 Синтез полимеров

Полимеры получали свободнорадикальной полимеризацией 20%-ных водных растворов-предшественников, содержащих определенное количество акриловой кислоты, акриламида и акрилата металла или его комплекса с фенилтерпиридином. Чтобы исследовать влияние соотношения акриламида и акриловой кислоты на физико-химические свойства полимеров, каждая серия состояла из трех смесей мономеров, в которых акриловая кислота содержалась в недостатке (Сополимеры 1), в эквимолярном соотношении (Сополимеры 2) и в избытке (Сополимеры 3) по отношению к акриламиду. Полимеризация

проводилась в полипропиленовых ампулах с плотно закручивающейся крышкой при температуре 60 °С, инициатор – персульфат калия (ПСК, $K_2S_2O_8$). Состав 20%-ных растворов-предшественников приведен в таблице 2.1.

Были получены сополимерные системы, содержащие 1 масс. % комплексов фенилтерпиридина с акрилатами кобальта (серия «Со-Сополимеры»), никеля (серия «Ni-Сополимеры») и меди (серия «Cu-Сополимеры»). Для исследования механизма заживления были получены также сополимеры с варьированием содержания комплекса никеля – с 3 масс. % (Ni3-Сополимер 3), с 4 масс. % (Ni4-Сополимер 3), с 5 масс. % (Ni5-Сополимер 3) и с 7 масс. % (Ni7-Сополимер 3) (Таблица 2.2). Кроме того, были получены также и модельные сополимеры, не содержащие ионов металла (серия «Сополимеры»), содержащие акрилат кобальта (серия «СоА-Сополимеры»), содержащие акрилат меди (серия «CuА-Сополимеры») (Таблица 2.3). Необходимые количества акрилатов кобальта и меди были рассчитаны из соображений эквимольности по отношению к их комплексам с фенилтерпиридином.

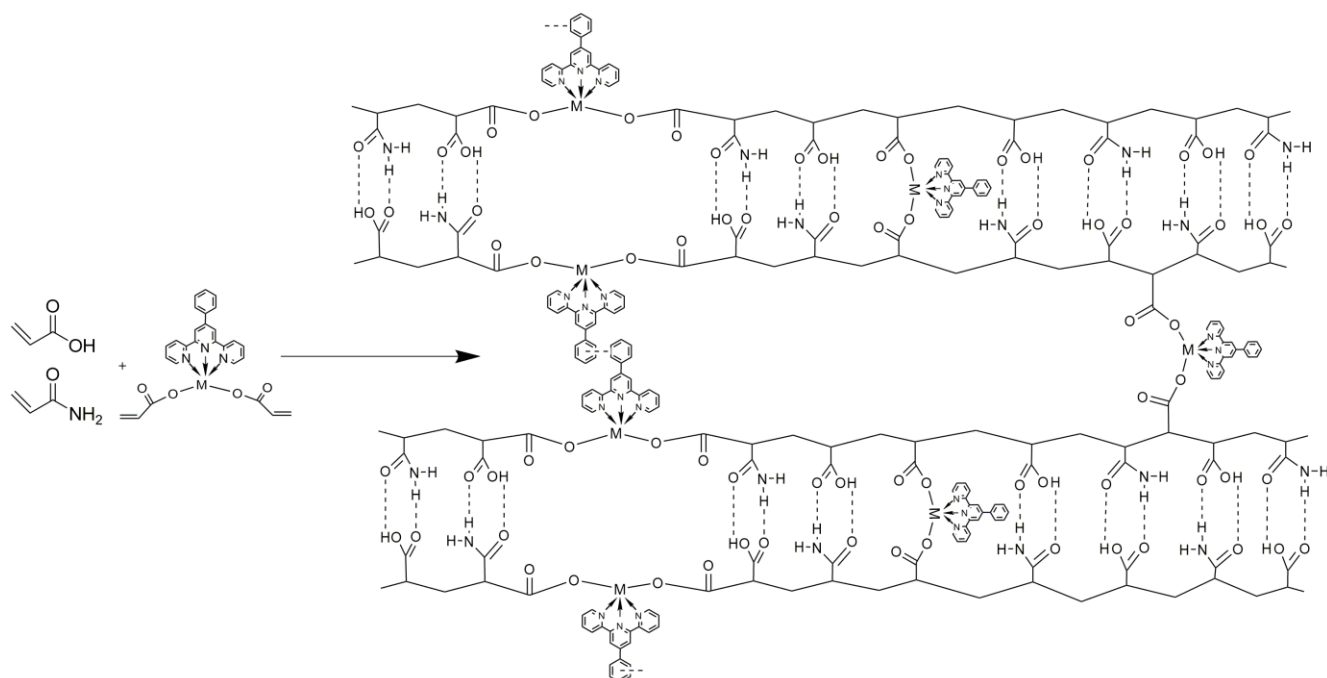


Рисунок 2.3 – Схематическое представление структуры полученного сополимера с развитой системой водородных, М–L и π – π -стекинг-взаимодействий

Таблица 2.2 – Составы растворов-предшественников

Образец	Концентрация, моль/л			
	[АК]	[АМ]	[ПСК]·10 ³	[MAcr ₂ PhTpy]·10 ³
Со-Сополимер 1	0,4	2,4	7,4	3,9
Со-Сополимер 2	1,4	1,4	7,4	3,9
Со-Сополимер 3	2,4	0,4	7,4	3,9
Сu-Сополимер 1	0,4	2,4	7,4	3,9
Сu-Сополимер 2	1,4	1,4	7,4	3,9
Сu-Сополимер 3	2,4	0,4	7,4	3,9
Ni-Сополимер 1	0,4	2,4	7,4	3,9
Ni-Сополимер 2	1,4	1,4	7,4	3,9
Ni-Сополимер 3	2,4	0,4	7,4	3,9
Ni3-Сополимер 3	2,4	0,4	7,4	11,7
Ni4-Сополимер 3	2,4	0,4	7,4	15,6
Ni5-Сополимер 3	2,4	0,4	7,4	19,5
Ni7-Сополимер 3	2,4	0,4	7,4	27,3

Таблица 2.3 – Составы растворов-предшественников модельных систем

Образец	Концентрация, моль/л			
	[АК]	[АМ]	[ПСК]·10 ³	[MAcr ₂]·10 ³
Сополимер 1	0,4	2,4	7,4	-
Сополимер 2	1,4	1,4	7,4	-
Сополимер 3	2,4	0,4	7,4	-
СоА-Сополимер 1	0,4	2,4	7,4	3,9
СоА-Сополимер 2	1,4	1,4	7,4	3,9
СоА-Сополимер 3	2,4	0,4	7,4	3,9
СuА-Сополимер 1	0,4	2,4	7,4	3,9
СuА-Сополимер 2	1,4	1,4	7,4	3,9
СuА-Сополимер 3	2,4	0,4	7,4	3,9

Пленки получали путем сушки на воздухе растворов синтезированных гидрогелей в специальных открытых стеклянных формах при комнатной

температуре. Процесс сушки проводился до тех пор, пока масса пленки не достигла постоянного значения. Как только пленка полностью отделялась от формы, ее переворачивали, чтобы обеспечить максимальное высыхание с обеих сторон.

2.3 Экспериментальное оборудование и методики исследования

2.3.1 Методы характеристики полученных мономеров и полимеров

Содержание С, N, H исследовали на элементном анализаторе Vario Micro cube (Elementar GmbH, Ханау, Германия), а содержание металла - на атомно-абсорбционном спектрометре AAS-3 (Zeiss, Йена, Германия).

pH растворов-предшественников измеряли при 25 °С с помощью портативного pH-метра pH-410 (Аквилон, Санкт-Петербург, Россия) со стеклянным комбинированным pH-электродом (электрод сравнения-AgCl)

Спектр ЯМР ^1H синтезированного лиганда фенилтерпиридина был зарегистрирован на спектрометре Bruker AVANCE III в дейтерированном хлороформе (CDCl_3) на частоте 500 МГц.

ИК-анализ проводили в режимах пропускания и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на Фурье-ИК спектрометре Bruker ALPHA (Bruker Optik GmbH, Эттлинген, Германия), оснащенный алмазной призмой однократного отражения; глубина проникновения для среды с достаточно глубоким показателем преломления (2,43) при 1000 см^{-1} составляет 1,66 мкм. УФ-спектрометрия проводилась на спектрометре SPECS-SSP-705-1 (ОАО "Спектроскопические системы", Москва, Россия).

Анализ молекулярно-массового распределения проводили на жидкостном хроматографе "Waters", оснащенный дифференциальным рефрактометрическим детектором "Waters2414" и спектрофотометрическим детектором на диодной матрице "PDA 996" (Waters Corporation, Milford, Нью-Йорк, США). Использовалась колонка PLgel 5 мкм MIXED-C. В качестве элюента использовался N-метилпирролидон (NMP) + LiCl (1,0 г LiCl/0,5 л NMP), скорость элюирования 1 мл/мин, $T_{\text{col}} = 70^\circ\text{C}$, $T_{\text{ref}} = 50^\circ\text{C}$. Для построения калибровочной кривой использовались стандартные образцы полистирола с ММ от 580 до $3,7 \cdot 10^6$ Да.

Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программного обеспечения "Empower". Полимерные образцы растворяли в NMP+LiCl (концентрация $20 \div 40$ мг/мл) и раствор фильтровали через 0,2 мкм PTFE фильтр Anatorp25 ("Whatman"). Растворение проводилось в течение 24 ч при комнатной температуре, затем еще 6 ч при температуре 60°C. Раствор полимера (зольная часть) отделяли от нерастворенной части полимера (гель) с помощью шприца. Раствор полимера дополнительно фильтровали, после чего фильтрат использовали для хроматографии. Часть полимерных образцов предварительно растворяли в воде, после чего смешивали с NMP+LiCl.

Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) были сняты на дифференциальном сканирующем калориметре XiangYi Instrument DSC-200 (XiangYi Instrument Co., Ltd., Сянган, Хунань, Китай) и термогравиметрическом анализаторе METTLER TGA/SDTA851e (Mettler Toledo, Грайфензее, Швейцария). Образцы нагревали в атмосфере азота.

Топологию поверхности пленок наблюдали с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа (Optelics Hybrid, Lasertec Corp., Токио, Япония).

Измерения динамических механических свойств образцов проводили с использованием прибора для динамического механического анализа DMA 242 C (Netzsch-Gerätebau GmbH, Зельб, Германия) в режиме растяжения при непрерывном сканировании температуры от 10 до 190°C со скоростью $2^\circ \cdot \text{мин}^{-1}$ в атмосфере гелия. К образцам прикладывалась синусоидальная осциллирующая сила, позволяющая развить максимальную амплитуду деформации 30 мкм, при фиксированной частоте нагружения 1 Гц.

Измерения методом электрофоретического рассеяния света проводили с помощью анализатора частиц NanoBrook Omni (Институт прикладной механики РАН, г. Москва) при длине волны 633 нм с твердотельным He–Ne лазером при угле рассеяния 15° при 25°C. Для анализа каждый образец разбавляли до концентрации

0,1 г/л. Эксперименты проводили при $25 \pm 0,1$ °С в пластиковых одноразовых кюветах VI-SCP из полистирола.

Гидродинамические радиусы R_h сополимеров в водном растворе определяли методом динамического рассеяния света (ДРС). Для подготовки к измерениям растворы фильтровали через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Перед измерением флаконы с раствором выдерживали при заданной температуре в течение 20 минут. Измерения методом ДРС проводились на установке Photocor (ООО "Фотокор", Россия), оснащенной диодным лазером, работающим на длине волны 654 нм. Все растворы анализировались под углом обнаружения 90°. Экспериментальные данные были обработаны с помощью программного обеспечения DynaLS версии 2.8.3.

Реологические свойства пленок сополимеров в гидратированном состоянии исследовали на реометре MCR 702 TwinDrive (Anton Paar, Грац, Австрия) с использованием измерительной системы «конус–плоскость» с диаметром конуса 25 мм и углом между плоскостью и образующей конуса 2°. Измерения проводили в динамическом режиме в области линейного вязкоупругого поведения исследуемых систем при амплитуде деформации 5% в диапазоне частот 0,01–628 с⁻¹. Температура измерений составляла 25 °С.

2.3.2 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурные исследования комплекса NiAcr₂PhTru проводили на монокристаллах на дифрактометре Agilent XCalibur CCD с EOS-детектором (Agilent Technologies UK Ltd, Ярнтон, Оксфордшир, Англия). Сбор и обработка данных, определение и уточнение параметров элементарной ячейки проводились в программе CrysAlis PRO. Кристаллы исследовались при температуре 273,15К. Структура была определена двойными методами с использованием SHELXT и уточнена с помощью полноматричных методов наименьших квадратов относительно F^2 с помощью SHELXL с использованием Olex2 [100, 101]. Все атомы (за исключением водорода) были уточнены с параметрами анизотропного смещения. Все атомы водорода были уточнены как изотропные в расчетных

положениях с использованием модели riding, при этом их значения U_{iso} были ограничены 1,5-кратным значением U_{eq} их стержневых атомов для концевых атомов sp^3 -углерода и 1,2-кратным значением для всех остальных атомов углерода. Неупорядоченные фрагменты были определены с использованием ограничений по длине связей и параметрам смещения. Кристаллографические данные были переданы в Кембриджский центр кристаллографических данных. В документе CCDC 2338563 содержатся кристаллографические данные комплекса акрилата никеля (II) с 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином. CIF-файл был сгенерирован с использованием FinalCif [102].

Структурные исследования полученных металлополимеров проводились на линии BM26 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF) в Гренобле, Франция. Линия оснащена детекторами Pilatus 1M (малоугловое рентгеновское рассеяние, q -диапазон 0,009-0,46 \AA^{-1}) и Pilatus 300k (широкоугловое рентгеновское рассеяние, q -диапазон 0,65-5,2 \AA^{-1}). Измерения проводились в геометрии «на просвет» с использованием излучения с энергией 13 кэВ (длина волны 0,954 \AA), размер пучка на образце составлял 0,65 мм \times 0,65 мм. Двумерные дифракционные картины анализировались с помощью библиотеки, разработанной в пакете программ Igor Pro (Wavemetrics Ltd., Портленд, США). Также часть образцов исследовалась с использованием дифрактометра Xenocs Xeuss 3.0 ($CuK\alpha$, длина волны $\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{\AA}$) (Xenocs Inc, Гренобль, Франция). Двумерные дифракционные картины были получены с помощью 2D-детектора Dectris EIGER2 S 1M. Расстояние между образцами и детектором составляло 70 мм (диапазон добротности 0,36-3,7 \AA^{-1}) и 1700 мм (диапазон добротности 0,004–0,21 \AA^{-1}) для WAXS и SAXS соответственно. Для калибровки модуля вектора рассеяния были использованы отражения от гексаборида лантана и бегената серебра. Сокращение объема данных было произведено с использованием специальной программной среды.

2.3.3 Исследование самооживляющейся способности

Исследование самооживляющейся способности проводилось в режимах автономного и рН-инициируемого восстановления.

Для проверки эффекта автономного внутреннего заживления поврежденные полимерные пленки помещали в эксикатор с небольшим количеством воды без контакта с растворителем. Образцы выдерживали при комнатной температуре во влажной атмосфере в течение трех дней, а затем исследовали с помощью оптического и конфокального лазерного сканирующего микроскопов.

Количественная оценка эффективности заживления проводилась в pH-инициируемом режиме восстановления. Физико-механические испытания проводились на универсальной разрывной машине Zwick/Roel TC-FR010 (ZwickRoell GmbH & Co. KG, Ульм, Германия) при комнатной температуре со скоростью растяжения 1 мм/мин. Для разрывных испытаний из полученных полимерных пленок (ГОСТ 270-75 тип III) были вырезаны двусторонние образцы лопаточной формы длиной $L = 75$ мм, разрывной шириной $d = 4$ мм. Все серии содержали не менее 5 образцов, а расхождение между результатами испытаний не превышало 10%.

После испытания две части разорванного образца приводились в контакт. На зону разрыва наносили одинаковое количество 1М HCl до полного смачивания контакта. Выдержку проводили при одинаковых условиях для всех образцов, после чего выполняли повторные механические испытания. Эффективность заживления оценивалась путем сравнения максимальной прочности зажившего образца с исходным образцом в соответствии с выражением (2.1):

$$\eta_{stress} = \frac{\sigma_h}{\sigma_0} \times 100\%, \quad (2.1)$$

где σ_h – предел прочности зажившего образца, а σ_0 предел прочности исходного образца.

2.3.4 Исследования кинетики полимеризации методом изотермической калориметрии

Кинетику радикальной полимеризации исследовали на дифференциальном автоматическом микрокалориметре (ДАК-1-1, Экспериментальный завод научного приборостроения НТО, Черноголовка, Россия) в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения (dQ/dt) в изотермических условиях при 60 °С.

Реакционные смеси помещали в ампулы, замораживали, тщательно вакуумировали до остаточного давления 10^{-4} Па (минимум 3 цикла заморозки-разморозки), после чего ампулы запаивали.

Скорость тепловыделения при изучении химических реакций методом изотермической микрокалориметрии связана с импульсами аналого-цифрового преобразователя тока следующим выражением:

$$\frac{dQ}{dt} = E\Delta + F \frac{d\Delta}{dt}, \quad (2.2)$$

где Δ – величина импульса, у.е.; E и F – постоянные калориметра, определенные во время калибровки прибора, выраженные в Дж/(у.е.·с) и Дж/у.е., соответственно.

По полученным калориметрическим кривым $dQ/dt = f(t)$ рассчитывали приведенную к исходной концентрации двойных связей скорость полимеризации:

$$\frac{W}{[M]_0} = \frac{dQ}{dt} \left[m \left(\frac{\omega_{AK} Q_{AK}}{M_{AK}} + \frac{\omega_{AM} Q_{AM}}{M_{AM}} \right) \right]^{-1}, \quad (2.3)$$

где m – масса реакционной смеси, помещенной в калориметр, г; ω_{AK} и ω_{AM} – массовые доли акриловой кислоты и акриламида в реакционной смеси; M_{AK} и M_{AM} – молекулярные массы акриловой кислоты и акриламида, г/моль; Q_{AK} и Q_{AM} – удельные теплоты раскрытия двойной связи, Дж/моль ($Q_{AK} = 81,5$ кДж/моль, $Q_{AM} = 77,3$ кДж/моль [103]).

Из временной зависимости скорости полимеризации, приведенной к начальной концентрации мономера, рассчитывается конверсия двойных связей (2.4) и скорость полимеризации, приведенную к текущей концентрации двойных связей (2.5):

$$C_i = \frac{W_i}{[M]_0} \Delta t + C_{i-1}, \quad (2.4)$$

$$\frac{W_i}{[M]_i} = \frac{W_i}{[M]_0} \frac{1}{1-C_i}, \quad (2.5)$$

где C_i и C_{i-1} – конверсия двойной связи, рассчитанная в данный момент времени, и конверсия двойной связи в момент времени, предшествующий данному, с разницей во времени Δt .

2.3.5 Оценка энергии активации твердофазной полимеризации

Для оценки энергии активации твердофазной полимеризации акрилатных металлокомплексов фенилтерпиридина были получены ДСК-кривые при различных скоростях нагрева. Согласно ASTM E698 [104], выражение для скорости нагрева β ввиду ее пропорциональности скорости превращения можно записать следующим образом:

$$\beta = Af(\alpha) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2.6)$$

откуда, прологарифмировав, можно получить:

$$\ln\beta = \ln Af(\alpha) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (2.7)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; R – газовая постоянная (Дж/(моль·К)); E_a – энергия активации (Дж/моль); $f(\alpha)$ – функция степени превращения, зависящая от типа реакции. Энергия активации далее вычисляется из коэффициента угла наклона прямой в координатах $\ln\beta - 1/T$.

2.3.6 Вискозиметрические исследования

В ходе вискозиметрических исследований по значениям времен истечения определенного объема раствора полимера (t) и растворителя (t_0) в соответствии с выражением (2.8) рассчитывали значения удельной вязкости:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0}, \quad (2.8)$$

где η – вязкость раствора, η_0 – вязкость растворителя.

В классических экспериментах по вискозиметрии далее находят значения приведенной вязкости ($\eta_{пр}$) как отношение удельной вязкости к концентрации, после чего по зависимости $\eta_{пр}$ от концентрации раствора находят характеристическую вязкость $[\eta]$. С физической точки зрения $[\eta]$ пропорциональна удельному объему изолированного макромолекулярного клубка, а величина $1/[\eta]$ представляет собой концентрацию звеньев в пределах данного клубка [105].

Однако для растворов полиэлектролитов, к которым относятся сополимеры акриловой кислоты, наблюдаются отклонения от линейной зависимости

приведенной вязкости от концентрации ввиду эффекта полиэлектролитного набухания. Так как особый интерес представляли оценка влияния включения иона металла на эффект полиэлектролитного набухания и исследование процессов динамической перестройки координационных металлоузлов, обработка результатов вискозиметрических исследований растворов полученных сополимеров производилась в соответствии с эмпирическим уравнением Фуосса-Штрауса, описывающим поведение растворов полиэлектролитов:

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = \frac{[\eta]}{1+B\sqrt{c}}, \quad (2.9)$$

которое после линеаризации принимает вид:

$$\frac{c}{\eta_{уд}} = A_{FS} + K_{FS}\sqrt{c}, \quad (2.10)$$

где c – концентрация раствора (моль/л), B – произвольный коэффициент, A_{FS} и K_{FS} – коэффициенты линеаризованного уравнения Фуосса-Штрауса. Величина $1/A_{FS}$ имеет размерность приведенной вязкости и изначально считалась характеристической вязкостью в случае полиэлектролитов, в связи с чем в выражении (2.8) взята в кавычки. Однако, как показали различные исследования, ее значения могут быть приняты в качестве относительной меры полиэлектролитного набухания макромолекулы в растворах для сравнительного анализа [106].

2.3.7 Исследование влагопоглощения

Для количественной оценки степени набухания сополимеров в условиях высокой влажности были проведены эксперименты по влагопоглощению. Полученные данные позволили корректно интерпретировать результаты исследований процессов заживления.

В ходе данного эксперимента все образцы одновременно были помещены в эксикатор с водой на фарфоровую подставку во избежание контакта образцов с растворителем. Массы образцов были измерены до и после эксперимента, таким образом влагопоглощение оценивалось как степень набухания образца во влажной среде в соответствии с выражением:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%. \quad (2.11)$$

2.3.8 Исследование поверхностной энергии

Определение удельной свободной поверхностной энергии было необходимо количественной характеристики изменения межфазных характеристик пленок сополимеров при введении металлоузлов и их модификации фенилтерперидином. Эти данные позволили связать эффективность самозаживления с межфазной доступностью координационных металлоцентров и условиями гидратации в зоне повреждения.

Измерения краевых углов проводили на горизонтальном микроскопе марки «МГ» с гониометрической приставкой в условиях натекания (θ_a) при нанесении капель объемом 10 мкл на твердую поверхность и оттекания (θ_r) при подведении пузырька воздуха к поверхности образца, погруженного в жидкость. Точность измерения углов $\pm 1^\circ$. Для каждого образца измеряли краевые углы 6–9 капель. Среднеквадратичное отклонение при измерениях краевых углов составляло от $\pm (1-2)^\circ$. Все измерения проводили при 293 К.

Удельную свободную поверхностную энергию (γ_{sv}) определяли двухжидкостным методом, используя тестовые жидкости (воду и йодистый метилен) с известным значением поверхностного натяжения [107, 108].

Поверхностную энергию (γ_{sv}), ее полярную (γ_{sv}^p) и дисперсионную (γ_{sv}^d) составляющие рассчитывали на основании измерений краевых углов воды и йодистого метилена путем решения системы уравнений:

$$\begin{cases} (1 + \cos\theta_{L1})\gamma_{L1} = 2(\gamma_{L1}^d \gamma_{sv}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{L1}^p \gamma_{sv}^p)^{1/2} \\ (1 + \cos\theta_{L2})\gamma_{L2} = 2(\gamma_{L2}^d \gamma_{sv}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{L2}^p \gamma_{sv}^p)^{1/2} \end{cases} \quad (2.12)$$

где θ_{L1} , θ_{L2} – краевые углы натекания тестовых жидкостей, γ_{L1}^p , γ_{L2}^p , γ_{L1}^d , γ_{L2}^d – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения тестовых жидкостей; $\gamma_{sv} = \gamma_{sv}^d + \gamma_{sv}^p$ [108].

2.3.9 Квантово-химические расчеты

Квантово-химические расчеты акрилатных металлокомплексов проводили в программе ORCA [109]. Геометрию комплексов оптимизировали методом функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP [110] и коррекции дисперсионных взаимодействий Grimme D3BJ [111, 112], расчеты выполнены в базисе def2-SVP [113] с аппроксимацией RIJCOSX [114] и строгими критериями сходимости (TightSCF). Влияние среды растворителя учитывалось с помощью модели CPCM(WATER) [115].

В качестве исходных геометрий для комплексов никеля(II) и меди(II) были использованы кристаллографические координаты, полученные при помощи RСА. Комплекс кобальта(II) рассматривали как модельную структуру, полученную заменой Ni на Co в комплексе никеля(II) с последующей оптимизацией. Также были рассчитаны насыщенные фрагменты металлоузлов, имитирующие включения металлокомплекса в полимерные цепи. Рассчитанные дипольные моменты использовали для качественной оценки поляризации металлоузлов.

2.3.10 Методика сборки и испытаний трибоэлектрического наногенератора

Трибоэлектрические наногенераторы (ТЭНГ), состояли из медных электродов на гибких ПЭТ-подложках (полиэтилентерефталат), полиимидного (каптон) и Со-Сополимерного (1, 2 или 3) слоев, находящихся в контакте. Устройства работали в режиме контакт-разделение, генерируя переменный электрический сигнал при периодическом механическом воздействии. Эффективная площадь устройства составляла 9 см². Полученный сигнал подавался на высокоомный электрометр Keithley 6517В, подключённый к системе сбора данных через интерфейс GPIB с использованием адаптера KUSB-488, что обеспечивало точную регистрацию сигнала в режиме реального времени. Самопитающуюся УФ-сенсорную систему собирали путём соединения ТЭНГ-устройства с резистивным УФ-чувствительным элементом, размещенным в закрытой измерительной камере для исключения влияния внешнего освещения.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Исследования структуры и свойств полученных металлокомплексов

Детальная характеристика координационного окружения и дентатности акрилатных анионов металлокомплексов необходима для интерпретации последующих исследований, связанных с оценкой динамичности координационных металлоузлов в полимерах и механизма самозаживления, в связи с чем 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.

3.1.1 Рентгеноструктурный анализ

Благодаря использованию тридентатного лиганда 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина, обеспечивающего формирование стабильной хелатирующей координационной сферы, а также обладающего планарной структурой и взаимодействием π -орбиталей, были получены монокристаллы комплекса акрилата никеля (II) с PhTru. Структура комплекса определена по данным рентгеноструктурного анализа (Рисунок 3.1) [116]. CCDC 2338563 содержит кристаллографические данные $\text{NiAc}_2\text{PhTru}$. Таблица 3.1 и Таблица 3.2 содержат основные кристаллографические данные и параметры уточнения полученного комплекса.

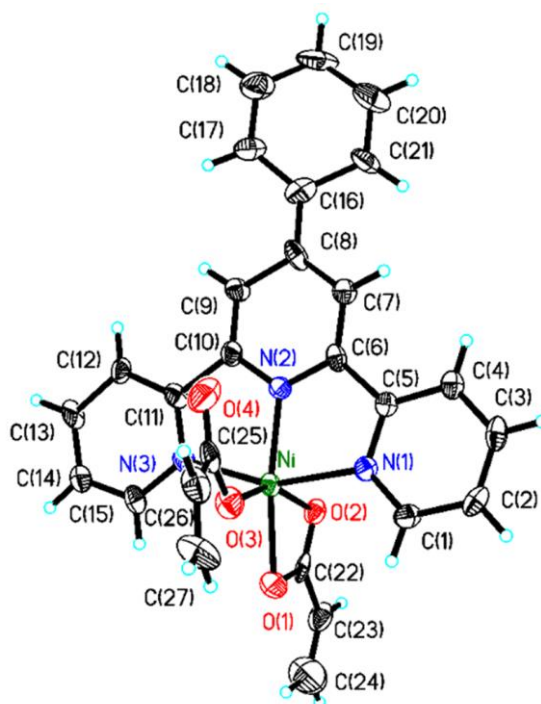


Рисунок 3.1 – Структура элементарного звена комплекса NiAcr₂PhTry

Таблица 3.1 – Кристаллографические данные и параметры уточнения полученного комплекса NiAcr₂PhTry

CCDC	2338563	μ [мм ⁻¹]	0,940
Эмпирическая формула	C _{27.50} H _{22.50} Cl _{1.50} N ₃ NiO _{4.50}	$F(000)$	596
Молекулярный вес	578,87	Размер кристалла [мм ³]	0,35×0,3×0,25
Температура [К]	273,15	Цвет кристалла	зеленый
Сингония	Триклинная	Форма кристалла	призма
Кристаллографическая группа	$P\bar{1}$ (2)	Излучение	MoK α ($\lambda=0,71073$ Å)
a [Å]	8,464(2)	2θ [°]	6,05 – 51,99 (0.81 Å)
b [Å]	10,921(2)	Диапазоны индексов	$-10 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 13$ $0 \leq l \leq 18$
c [Å]	14,882(3)	Зарегистрированные рефлекссы	5119
α [°]	98,04(3)	Независимые рефлекссы	5119 $R_{\text{sigma}} = 0,0665$

Продолжение Таблицы 3.1

β [°]	94,65(3)	Полнота до $\theta = 25.242^\circ$	99.6 %
γ [°]	105,43(3)	Данные / Ограничения / Параметры	5119/15/365
Объем [Å ³]	1302,9(5)	Качество подгонки по F ²	1,115
Z	2	Итоговые R-факторы [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0,0921 wR ₂ = 0,2501
$\rho_{расч}$ [г/см ³]	1,476	Итоговые R-факторы [по всем данным]	R ₁ = 0,0983 wR ₂ = 0,2576

Таблица 3.2 – Длины и углы отдельных связей комплекса NiAc₂PhTru

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Ni–O1	2.112(5)	Ni–O3	1.989(5)	O3–C25	1.290(9)
Ni–N1	2.096(5)	Ni–N3	2.079(6)	O4–C25	1.222(9)
Ni–O2	2.186(5)	O1–C22	1.257(9)	N2–C6	1.345(8)
Ni–N2	1.980(5)	O2–C22	1.249(8)	N2–C10	1.346(8)
Связь	ω , °	Связь	ω , °	Связь	ω , °
O1–Ni–O2	61.3(2)	N2–Ni–O1	158.8(2)	N2–Ni–N3	78.2(2)
O3–Ni–O1	94.0(2)	N2–Ni–N1	78.3(2)	N2–Ni–C22	128.1(2)
O3–Ni–O2	154.9(2)	N2–Ni–O2	97.6(2)	N3–Ni–O1	99.4(2)
O3–Ni–N3	95.2(2)	N2–Ni–O3	107.3(2)	N3–Ni–N1	156.5(2)

Ион никеля имеет координационное число 6. Координационная сфера образована тремя атомами азота и тремя атомами кислорода со следующими длинами связей (Å): Ni–N(1) – 2,096(5); Ni–N(2) – 1,980(5); Ni–N(3) – 2,072(6); Ni–O(1) – 2,112(5); Ni–O(2) – 2,186(5); Ni–O(3) – 1,989(5). Анионы акриловой кислоты, участвующие в комплексообразовании, по-разному координированы относительно

никеля – один анион выступает в роли бидентатного лиганда, а другой координируется монодентатно. Разница в длинах связей С–О в карбоксилатной группе бидентатного иона значительно меньше, чем в монодентатном, что обусловлено делокализацией электронной плотности и взаимным расположением связей О(1)–С(22) и О(2)–С(22), связь О(4)–С(25) в монодентатном анионе двойная. Следует отметить, что для аналогичного комплекса меди $\text{CuAcr}_2\text{PhTpy}$ описана монодентатная координация обоих акрилатных анионов [117]. Такая разница в дентатности акрилатов может быть обусловлена выраженным эффектом Яна-Теллера для комплексов меди [118].

Таблица 3.3 демонстрирует сравнительный анализ длин связей М–О и М–N для акрилатных металлокомплексов терпиридина, бипиридина и их производных, а также типов координации акрилатных анионов и азот-содержащих хелатирующих лигандов.

Таблица 3.3 – Сравнительная характеристика различных комплексов акрилатов металлов и азотсодержащих лигандов

Соединение	Длина связи (Å)		Координация		Лит.
			акрилатного аниона	азот-содержащего лиганда	
$\text{NiAcr}_2\text{PhTpy}$	Ni–O1	2.112(5)	Моно + бидентатная	Тридентатная	<i>Данная работа</i>
	Ni–O2	2.186(5)			
	Ni–O3	1.989(5)			
	Ni–N1	2.096(5)			
	Ni–N2	1.980(5)			
	Ni–N3	2.079(6)			
$\text{CuAcr}_2\text{PhTpy}$	Cu–O1	2.150(1)	Монодентатная	Тридентатная	[117]
	Cu–O3	1.942(8)			
	Cu–N1	2.034(1)			
	Cu–N2	1.938(1)			
	Cu–N3	2.030(1)			
$\text{NiAcr}_2\text{Vpy} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ni–O1	2.126(3)	Моно + бидентатная	Бидентатная	[119]
	Ni–O2	2.147(3)			
	Ni–O3	2.033(3)			
	Ni–N1	2.076(4)			
	Ni–N2	2.065(3)			

Продолжение Таблицы 3.3

CuAc ₂ Vpy·H ₂ O	Cu–O1	1.991(3)	Моно + бидентатная	Бидентатная	[119]
	Cu–O2	2.637(3)			
	Cu–O3	1.949(3)			
	Cu–N1	2.021(3)			
	Cu–N2	2.012(3)			
ZnAc ₂ Vpy·H ₂ O	Zn–O1	1.994(3)	Бидентатная	Бидентатная	[119]
	Zn–O2	2.490(3)			
	Zn–O3	2.032(3)			
	Zn–O4	2.326(3)			
	Zn–N1	2.100(3)			
	Zn–N2	2.099(2)			
CuAc ₂ Dpa·H ₂ O*	Cu–O1	2.505(3)	Бидентатная	Бидентатная	[120]
	Cu–O2	1.979(2)			
	Cu–O3	2.566(3)			
	Cu–O4	1.987(3)			
	Cu–N1	1.976(3)			
	Cu–N3	1.967(3)			
NiCtpy ₂ ·4H ₂ O**	Ni–N1	2.109	-	Триидентатная	[121]
	Ni–N2	1.996			
	Ni–N1	2.109			

* Dpa – 2,2'-дипиридиламин, ** Ctpy – 2,2':6',2''-терпиридин-4'-карбоксилат

Обращает на себя внимание различие в длине связей металл–азот при координации одного или двух терпиридиновых лигандов. Классическая координация металла с лигандом в этом случае приводит к образованию бистерпиридиновых кластеров [121]. При координации терпиридинового производного с акрилатом металла длины связей металл–азот уменьшаются, вероятно, ввиду снижения стерических затруднений, что может обуславливать повышение стабильности подобных структур.

Интересно отметить сходство пространственного окружения иона металла с аналогичными комплексами бипиридина с акрилатами никеля и меди, в которых ионы металла имеют шестикоординационную структуру, а анионы кислот координируются по-разному, в то время как ион цинка координирует оба аниона кислот бидентатно. Такую же двойную бидентатную координацию анионов акрилата демонстрирует и комплекс акрилата меди с 2,2-дипиридиламином. Таким образом, тип координации акрилатных фрагментов зависит как от металла, так и от хелатирующего лиганда.

Важно отметить, что значения длин М-О в комплексе никеля несколько больше, чем в комплексе меди, что связано с различным электронным строением центральных ионов. Увеличение длин связей Ni–O по сравнению с Cu–O свидетельствует о меньшей энергии координационного взаимодействия, что указывает на высокую кинетическую лабильность данных узлов. В структуре полимера это способствует более интенсивному протеканию процессов обмена связями, что может положительно сказаться на его способности к самозаживлению.

Рассчитанные по результатам элементного анализа составы полученных комплексов близки к теоретическим (Таблица 3.4). Наблюдаемые отклонения обусловлены наличием координационно-связанной и частично адсорбированной воды, что характерно для акрилатных комплексов переходных металлов.

Таблица 3.4 – Результаты элементного анализа акрилатных металлокомплексов фенилтерпиридина

Образец	Содержание элементов (эксп./теор.), %			
	С	Н	N	М
$\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3$	64,23/63,53	4,51/4,12	8,73/8,24	11,45/11,57
$\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3$	60,11/63,53	4,34/4,12	7,62/8,24	11,69/11,57
$\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3$	61,42/62,91	4,31/4,08	8,02/8,16	11,60/12,43

3.1.2 Инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопии поглощения

ИК-спектры комплексов $\text{CoAcr}_2\text{PhTru}$ и $\text{NiAcr}_2\text{PhTru}$ были использованы для сравнительного анализа строения и функциональных групп полученных соединений (Рисунок 3.2). Здесь и далее анализ основных характеристических ИК-полос проводился в соответствии с литературными данными [122].

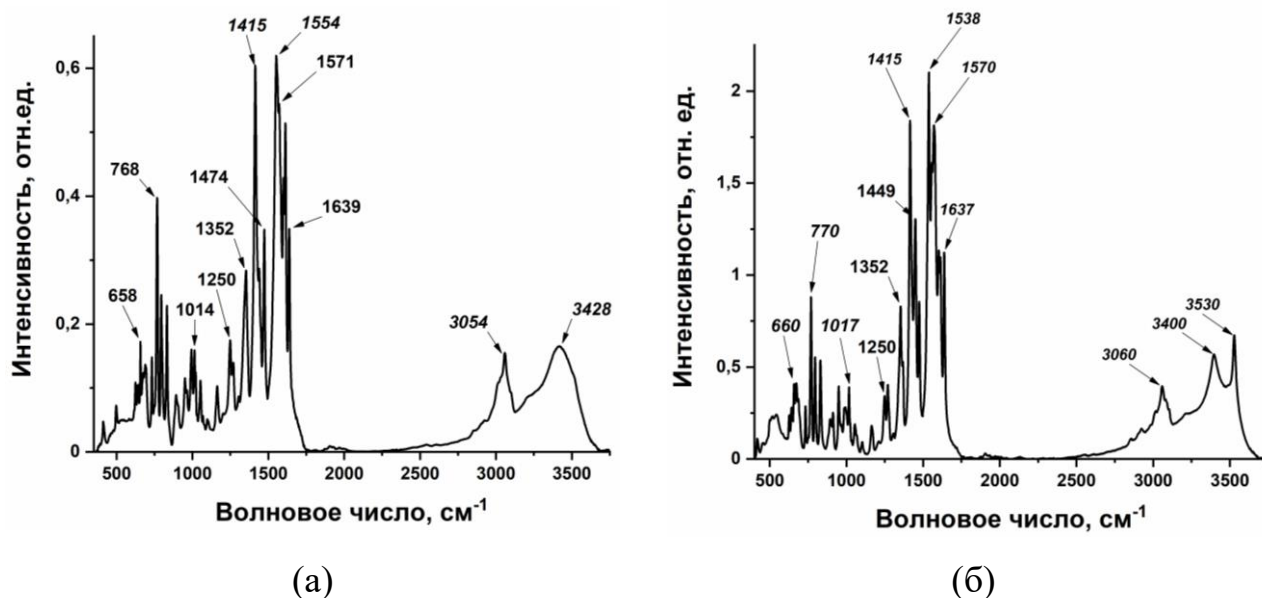


Рисунок 3.2 – ИК-спектры комплексов (а) $\text{CoAc}_2\text{PhTpy}$ и (б) $\text{NiAc}_2\text{PhTpy}$

Широкая полоса поглощения в области $3550\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, вероятно, связана с валентными колебаниями О-Н из-за наличия адсорбированной влаги, колебания в области $3050\text{--}3060\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям С-Н пиридиновых колец. Полоса поглощения $1637\text{--}1639\text{ см}^{-1}$ относится к связи С=С, а полосы $1555\text{--}1557$ и 1415 см^{-1} – к асимметричному и симметричному колебаниям иона COO^- акриловой кислоты, при этом из-за координации с терпиридином полоса симметричного колебания смещена в область более низких частот относительно колебания COO^- акрилата кобальта (1440 см^{-1}). Колебания С=С и С=N связей пиридиновых колец наблюдаются в области 1570 и $1603\text{--}1613\text{ см}^{-1}$ соответственно. Полосы при 1250 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связи С-N. Полоса деформационных колебаний =С-Н связи, характерная для монозамещенных бензолов, наблюдается при 770 см^{-1} [123]. Полосы в области $660\text{--}680\text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебаниям М-О. Важно отметить смещение полосы деформационных колебаний пиридиновых колец в свободном лиганде с 1040 до $1017\text{--}1014\text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о координации терпиридинового фрагмента по типу кислоты Льюиса [124, 125].

Рисунок 3.3 демонстрирует электронные спектры поглощения полученных металломономеров.

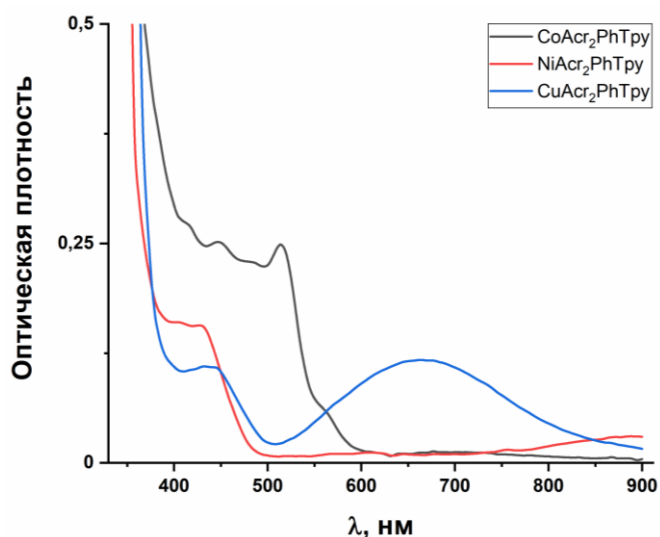


Рисунок 3.3 – Электронные спектры поглощения металломономеров

УФ-спектры поглощения синтезированных металломономеров характеризуются наличием двух типов электронных переходов, наблюдаемых в коротковолновой и длинноволновой частях спектра. В диапазоне 400–550 нм для всех комплексов фиксируются выраженные полосы, обусловленные переносом заряда металл-лиганд и внутрилигандными переходами фенилтерпиридина.

В области выше 600 нм проявляются полосы, соответствующие электронным переходам внутри d-оболочки ионов металлов, позволяющие судить об их координационной геометрии. Так, для комплекса меди наблюдается широкая полоса с максимумом при 650 нм, типичная для искаженной плоско-квадратной или пирамидальной координации иона. В спектре комплекса никеля фиксируется рост поглощения в области 800–900 нм, что характерно для октаэдрического окружения. Комплекс кобальта в данной области не имеет полос поглощения, что свидетельствует о смещении его d-d переходов в область перекрытия с интенсивными полосами переноса заряда. Таким образом, анализ УФ-спектров подтверждает успешную координацию металлов с фенилтерпиридином и формирование координационных узлов в составе акрилатных комплексов.

3.1.3 Исследование термических свойств и твердофазной полимеризации

Термические свойства комплексов были исследованы с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа (Рисунок 3.4, Рисунок 3.5, Таблица 3.5).

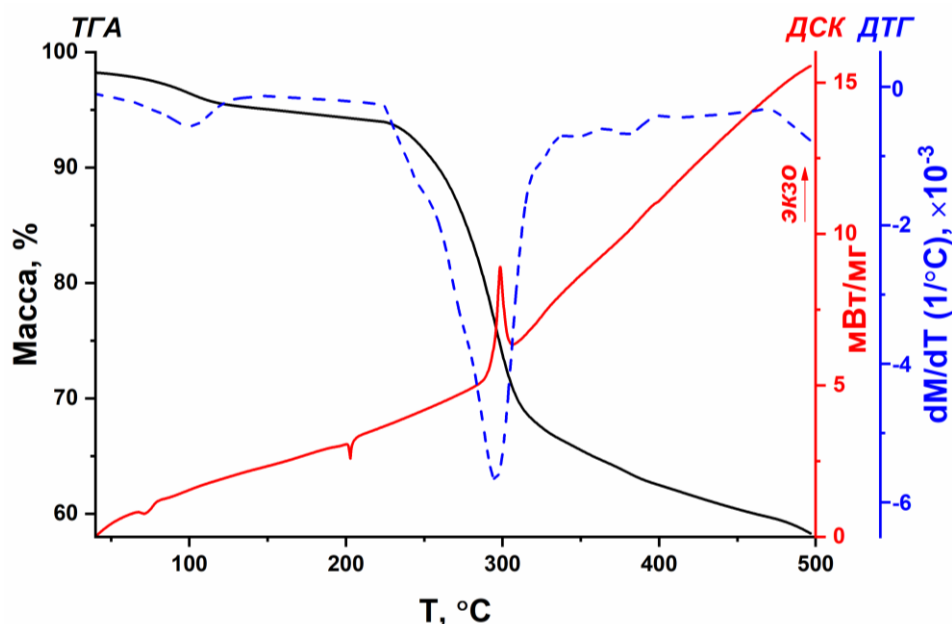


Рисунок 3.4 – Кривые ТГА (черные), ДСК (красные) и ДТГ (синие пунктирные) комплекса $\text{CoAc}_2\text{PhTru}$ (скорость нагрева - $10^\circ\text{C}/\text{мин}$)

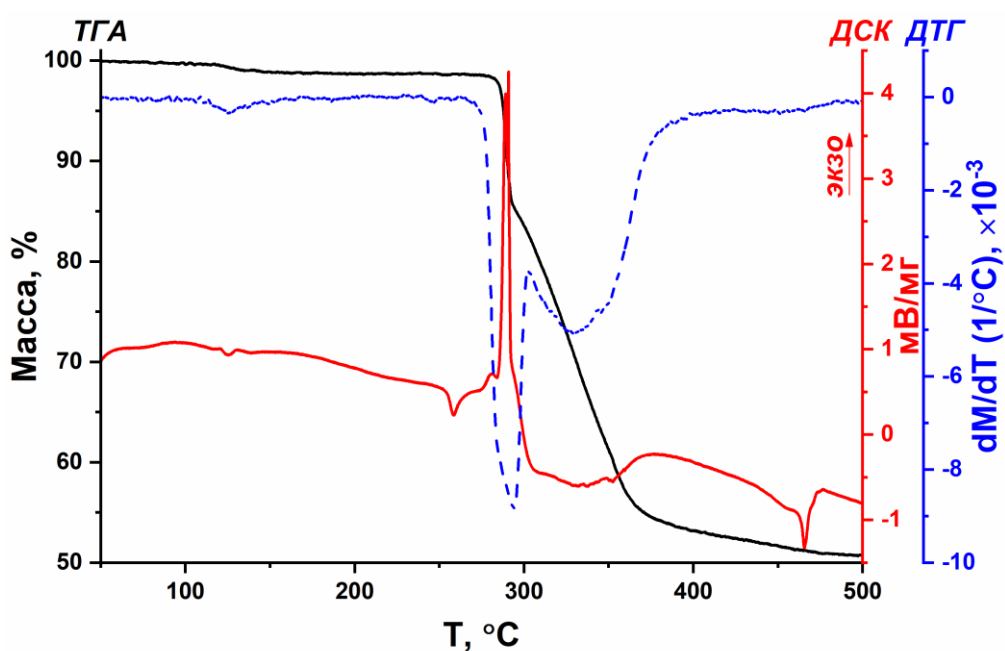


Рисунок 3.5 – Кривые ТГА (черные), ДСК (красные) и ДТГ (синие пунктирные) комплекса $\text{NiAc}_2\text{PhTru}$ (скорость нагрева - $10^\circ\text{C}/\text{мин}$)

Таблица 3.5 – Термические свойства акрилатных комплексов фенилтерпиридина

Образец	ТГА			ДСК		Остаток при 500°C, %
	Стадия	Температура, °C	Потеря массы, %	Пик, °C	Q, Дж/г	
CoAcr ₂ PhТру	1	30-250°C	11	295	117	59
	2	250-330°C	23			
	3	330-500°C	7			
NiAcr ₂ PhТру	1	30-275°C	2	289	133	51
	2	275-380°C	45			
	3	380-500°C	4			

Согласно кривым термогравиметрического анализа разложение комплексов происходит в 3 стадии. Первая стадия, протекающая при температуре до 250°C и 275°C для комплексов кобальта и никеля соответственно, может быть связана с удалением адсорбированной влаги и следовых количеств растворителя, а также с начальными термопревращениями акрилатных фрагментов. Вторая стадия протекает в диапазоне температур 250-330°C (CoAcr₂PhТру) и 275-380°C (NiAcr₂PhТру) и характеризуется наибольшей скоростью разложения и максимальным экзотермическим эффектом по ДСК (117 и 133 Дж/г), что указывает на твердофазную полимеризацию мономера, сопряженную с процессами декарбонирования. Потеря массы на второй стадии может быть связана как с выделением газов, так и с началом разложения фенилтерпиридина, что определяет бимодальный характер разложения на данном этапе потери массы. На последней третьей стадии наблюдается полное декарбонирование и разложение полученного металлополимера до металлсодержащей фазы.

Для уточнения механизма разложения металлокомплексов было проведено также исследование термического поведения фенилтерпиридина (Рисунок 3.6). На кривой ДСК наблюдается два эндотермических пика, первый из которых относится к процессу плавления (210 °C), а второй (350 °C) соответствует полному разложению согласно кривой ТГА.

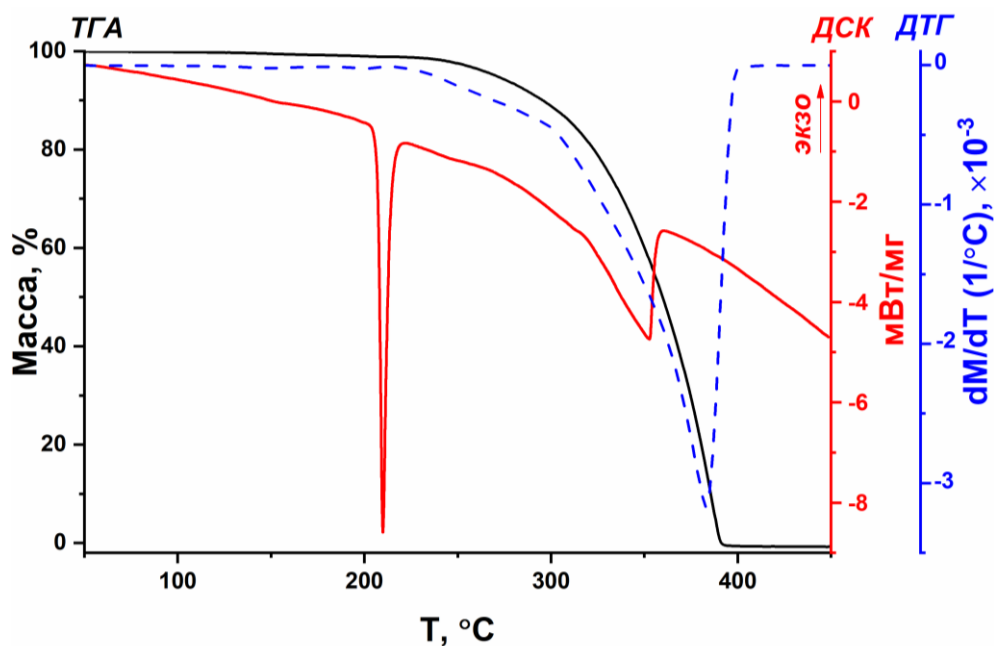


Рисунок 3.6 – Кривые ТГА (черные), ДСК (красные) и ДТГ (синие пунктирные) 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина

По-видимому, при температурах свыше 300 °С возрастает вклад термодеструкции органического каркаса, из-за чего на кривых ТГА металлокомплексов на второй стадии наблюдается бимодальный характер разложения.

Поскольку твердофазная полимеризация акрилатных металлокомплексов сопряжена с процессами декарбоксилирования и разрушением связи М-О, энергию активации твердофазной полимеризации можно использовать как количественный критерий термической стабильности исходных металломономеров и прочности связи М-Л. Это позволяет связать свойства мономеров с последующей способностью координационных узлов к перестройке в полимере.

ДСК-исследования металлокомплексов были проведены при различных скоростях нагрева (Рисунок 3.7, Рисунок 3.8, Рисунок 3.9). Зависимость логарифма скорости нагрева от температуры максимума экзотермического пика твердофазной полимеризации была построена в координатах $\ln\beta - 1/T$ в соответствии с ASTM E698 [104] и выражениями (2.6), (2.7).

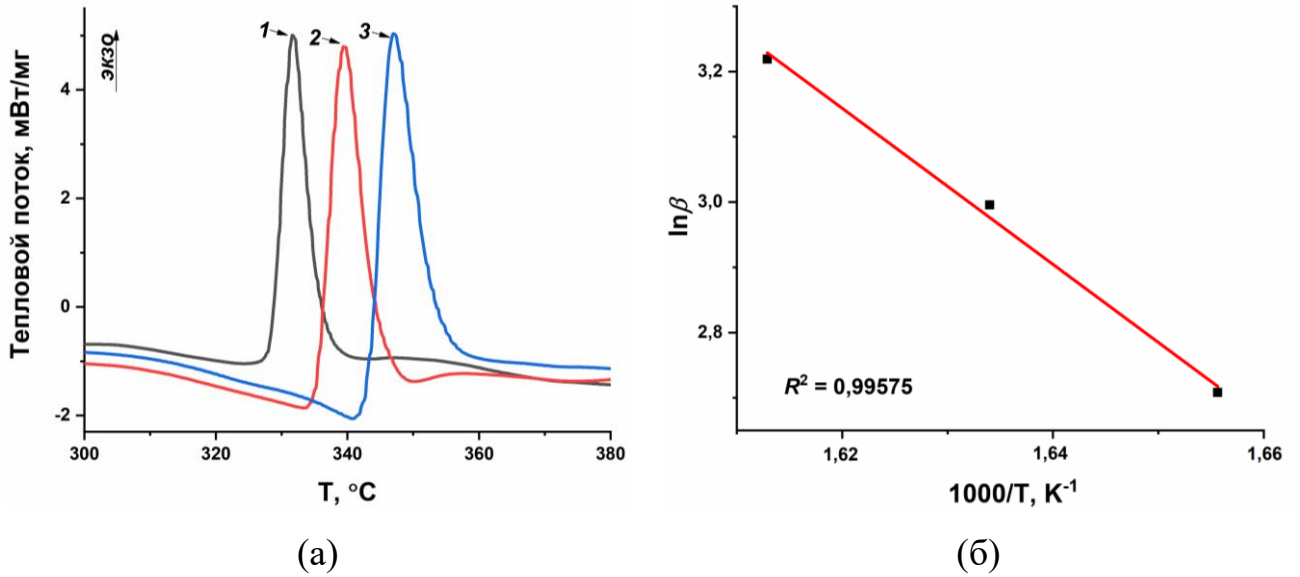


Рисунок 3.7 – (а) ДСК-кривые CoAc₂PhTru при различных скоростях нагрева (1 – 15°С/мин, 2 – 20 °С/мин, 3 – 25°С/мин) и (б) Аррениусовская зависимость логарифма скорости нагрева от обратной температуры

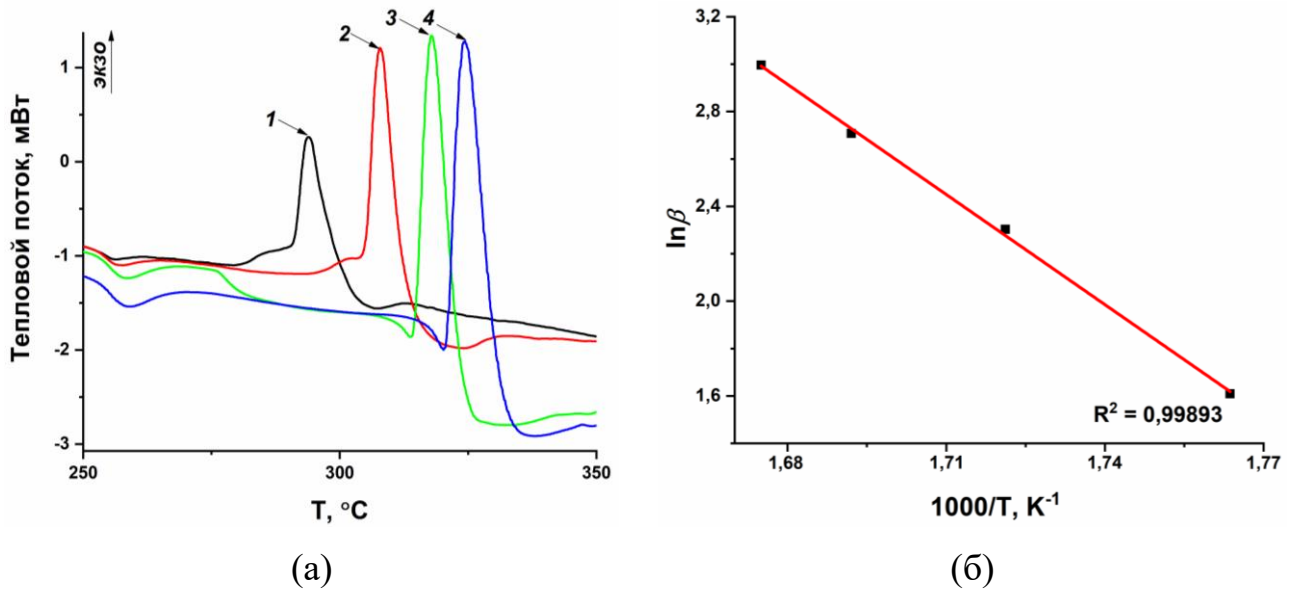


Рисунок 3.8 – (а) ДСК-кривые NiAc₂PhTru при различных скоростях нагрева (1 – 5°С/мин, 2 – 10°С/мин, 3 – 15°С/мин, 4 – 20°С/мин) и (б) Аррениусовская зависимость логарифма скорости нагрева от обратной температуры

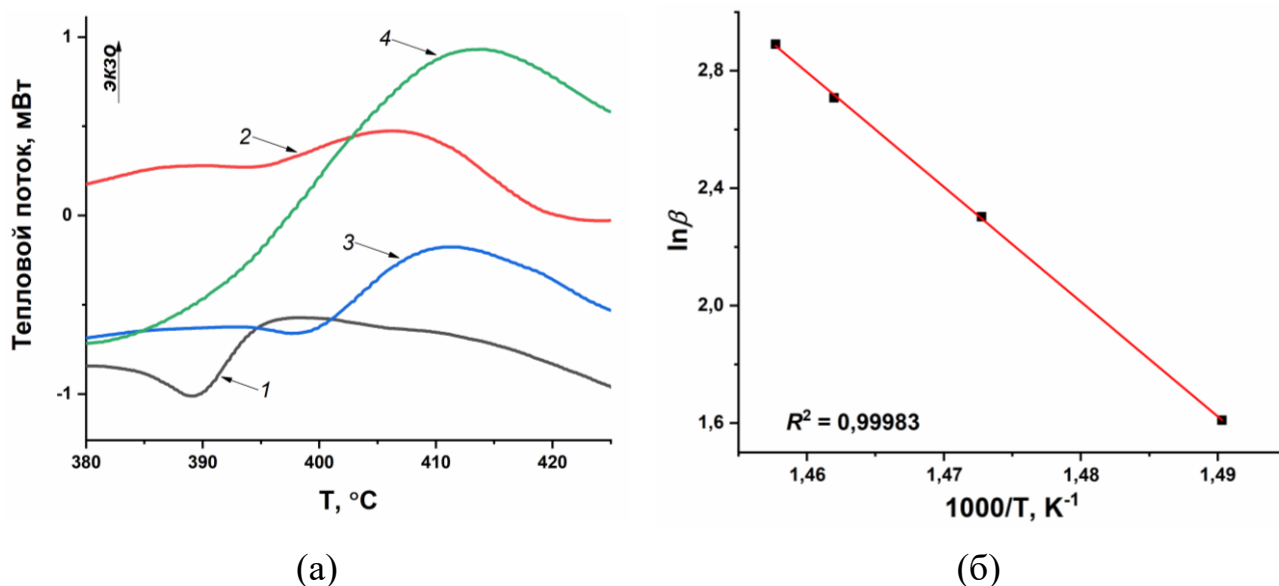


Рисунок 3.9 – (а) ДСК-кривые CuAc₂PhTru при различных скоростях нагрева (1 – 5°C/мин, 2 – 10°C/мин, 3 – 15°C/мин, 4 – 18°C/мин) и (б) Аррениусовская зависимость логарифма скорости нагрева от обратной температуры

Из коэффициентов наклонов прямых аррениусовских зависимостей в соответствии с выражением (2.7) были рассчитаны эффективные энергии активации твердофазной полимеризации для комплексов кобальта (Рисунок 3.7, б, $E_a = 99 \pm 6$ кДж/моль), никеля (Рисунок 3.8, б, $E_a = 129 \pm 2$ кДж/моль) и меди (Рисунок 3.9, б, $E_a = 324 \pm 3$ кДж/моль). Следовательно, энергии активации в ряду акрилатных комплексов фенилтерпиридина соответствуют стабильности комплексов в ряду Ирвинга-Уильямса: $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ (для ZnAc₂PhTru $E_a = 295 \pm 12$ кДж/моль [126]). Это объясняется тем фактом, что реакция твердофазной термической гомополимеризации инициируется реакциями декарбоксилирования, связанными с образованием первичных радикалов и разрушением связи М-О [127, 128]. Таким образом, предполагается, что наиболее лабильными координационными узлами будут обладать сополимеры, содержащие комплексы кобальта и никеля.

Выводы по разделу 3.1

Методом РСА установлена кристаллическая структура комплекса акрилата никеля и фенилтерпиридина. Координационная сфера образована тремя атомами

азота и тремя атомами кислорода, при этом реализуется смешанно-дентатная координация акрилатных фрагментов. Сравнительный структурный анализ комплексов акрилатов металлов с азотсодержащими лигандами показал, что тип координации карбоксилатных групп и значения длин связей M–O и M–N существенно зависят от природы металлоцентра и лигандного окружения. Это подтверждает, что в ряду исследованных систем возможно целенаправленно варьировать прочность связи M–L. ИК-спектроскопия также подтверждает успешное комплексообразование. Полученные металлохелатные мономеры демонстрируют многостадийный характер разложения, включающий десорбцию воды, область выраженного теплового эффекта и потери массы, соответствующей процессам декарбоксилирования с твердофазной радикальной полимеризацией, и последующую термодеструкцию органического каркаса с формированием металлсодержащего остатка. Установлено, что изменение эффективной энергии активации твердофазной полимеризации в ряду изученных комплексов согласуется с рядом стабильности Ирвинга-Уильямса. Подобная корреляция позволяет рассматривать энергию активации как косвенный показатель лабильности координационных металлоузлов, то есть их способность к структурной перестройке в полимере.

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

Для последующего исследования процесса заживления и его механизма была проведена комплексная характеристика полученных сополимеров, включающая подтверждение их состава и наличия координационных узлов, а также оценку особенностей структуры и термических свойств.

3.2.1 Элементный анализ и гель-проникающая хроматография

Из данных элементного анализа были рассчитаны составы полученных сополимеров (Таблица 3.6). По данным гель-проникающей хроматографии были определены параметры молекулярно-массового распределения (Таблица 3.7).

Таблица 3.6 – Состав полученных металлосополимеров

Образец	Содержание элементов, масс. %				Соотношение (%/%)	
	С	Н	N	M	AM/AK/MCM/Вода	AM/AK/MCM
Сополимер 2	41,9	7,2	7,9	0	39,0/41,7/0/19,3	48,3/51,7
Сополимер 3	43,5	6,7	2,7	0	13,3/70,9/0/15,8	15,8/84,2
СоА-Сополимер 2	42,9	6,9	8,2	0,024	41,0/43,3/0,1/15,5	48,6/51,3/0,1
СоА-Сополимер 3	44,7	6,5	2,3	0,026	11,4/75,2/0,1/13,3	13,1/86,8/0,1
Со-Сополимер 1	42,9	7,0	14,0	0,018	72,9/14,3/0,2/12,7	83,5/16,4/0,2
Со-Сополимер 2	44,6	6,7	8,8	0,021	44,5/44,1/0,2/11,2	50,1/49,7/0,2
Со-Сополимер 3	44,6	6,3	2,5	0,026	12,6/75,6/0,2/11,5	14,3/85,5/0,2
Ni-Сополимер 1	43,0	7,2	13,5	0,024	68,3/16,4/0,2/15,0	80,4/19,4/0,2
Ni-Сополимер 2	43,7	6,8	8,0	0,023	40,0/45,7/0,2/14,0	46,6/53,2/0,2
Ni-Сополимер 3	44,4	6,4	2,9	0,027	14,6/73,3/0,1/12,0	16,6/83,3/0,1
Cu-Сополимер 1	43,2	7,3	13,6	0,011	68,6/16,5/0,1/14,9	80,6/19,3/0,1
Cu-Сополимер 2	43,6	6,7	7,0	0,092	34,8/50,3/0,8/14,1	40,5/58,6/0,9
Cu-Сополимер 3	44,7	6,5	2,6	0,066	12,7/73,5/0,5/13,3	14,6/84,8/0,6

AM – звенья акриламида, АК – звенья акриловая кислоты, MCM – звенья металлосодержащего мономера

Таблица 3.7 – Молекулярно-массовые характеристики полученных металлосополимеров

Образец	M_n , Да	M_w , Да	PDI
Сополимер 2	–	–	–
Сополимер 3	35500	179370	5,1
СоА-Сополимер 2	32500	543000	16,7
СоА-Сополимер 3	59000	384000	6,5
Со-Сополимер 1	90820	842000	9,3
Со-Сополимер 2	77000	597000	7,7
Со-Сополимер 3	21000	124000	5,9
Ni-Сополимер 1	–	–	–
Ni-Сополимер 2	74500	348000	4,7
Ni-Сополимер 3	139000	1043000	7,5
Cu-Сополимер 1	–	–	–
Cu-Сополимер 2	123000	542000	4,4
Cu-Сополимер 3	152000	713000	4,7

Для расчета составов сополимеров по данным элементного анализа предполагалось, что избыточное содержание водорода обусловлено наличием

остаточного растворителя. Для модельных сополимеров содержание азота отнесено исключительно к звеньям акриламида. Для сополимеров, содержащих металлокомплексы фенилтерпиридина, из общего содержания С, N, H вычитались вклады С, N, H, принадлежащие металломономерам, содержание которых определялось по содержанию металла. Содержание звеньев акриловой кислоты определялось расчётным путём по разнице между общим содержанием углерода и суммой углеродных вкладов, приходящихся на акриламид и металлохелатный мономер. Наблюдаются незначительные отклонения рассчитанных содержаний металла от средних значений, связанные с низкой концентрацией ионов металла, находящейся на уровне предела чувствительности используемого метода спектроскопии.

Следует отметить, что гидрогели полученных модельных сополимеров, содержащих избыток акриламида (Сополимер 1, СоА-Сополимер 1, Таблица 2.3), не удалось растворить в воде для дальнейшего формирования пленок, в связи с чем в работе они не были использованы. Ограниченная растворимость сополимеров, содержащих избыток акриламидных звеньев (Сополимеры 1), может быть связана с наличием множественных водородных связей с растворителем. Ключевой особенностью является тот факт, что включение лиганда фенилтерпиридина оказывает положительное влияние на способность гидрогелей растворяться в воде, благодаря чему в случае сополимеризации с его акрилатными комплексами удастся растворить также и гидрогели с повышенным содержанием звеньев акриламида. Заметное улучшение растворимости сополимеров при координации металлоцентра фенилтерпиридином (Со-Сополимеры) по сравнению с сополимерами, содержащими только ионы кобальта (СоА-Сополимеры), можно связать с ограничением координационных позиций металла в случае его хелатирования, приводящим к повышению кинетической гибкости полимерных цепей из-за увеличения лабильности координационных узлов.

Большой интерес представляет улучшение растворимости М-Сополимеров по сравнению с модельными безметалльными Сополимерами, требующее дальнейшего исследования. Вероятно, введение стерически-затрудненного лиганда

фенилтерпиридина повышает долю свободного объема, что приводит к снижению плотности упаковки макромолекул и числа межмолекулярных водородных связей.

Результаты расчета состава сополимеров показывают, что с увеличением концентрации акриламида в системе увеличивается также и содержание остаточного количества растворителя в пленках. Это может быть вызвано более выраженным взаимодействием амидных групп с молекулами растворителя за счет образования водородных связей [129]. В среднем пленки содержат 10-15% остаточной влаги после сушки на воздухе. Вероятно, это может сказаться на стабильности их физико-механических характеристик, однако, это также способствует сегментальной подвижности полимерных цепей и облегчает процессы ионного обмена в местах соприкосновения контактирующих поверхностей [43], что потенциально будет облегчать процесс заживления.

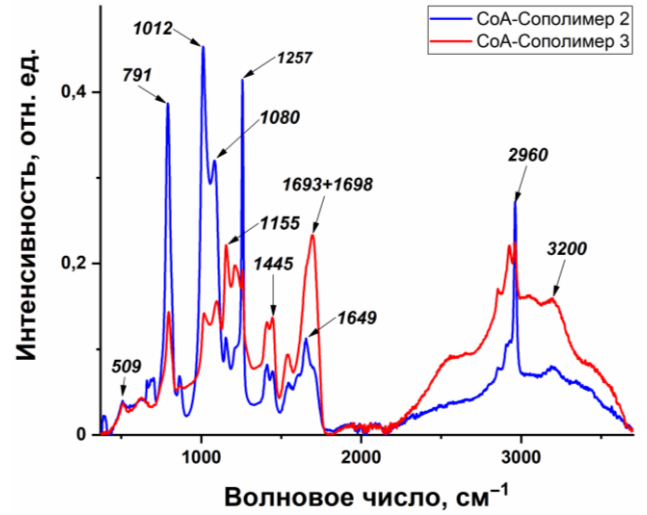
Молекулярно-массовые характеристики сополимеров были определены методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) их зольной фракции [130]. Кроме того, для образцов с избытком акриламида в некоторых случаях (Сополимер 2, Ni-Сополимер 1, Cu-Сополимер 1) выделение золь-фракции оказалось невозможным. В этом отношении полученные экспериментальные данные ГПХ (Таблица 3.7) не отражают истинных значений молекулярно-массовых характеристик этих сополимеров, однако могут использоваться как свидетельство образования высокомолекулярных продуктов. Для исследованных золь-фракций сополимеров характерны высокие значения M_w (10^5 - 10^6 Да) и широкие молекулярно-массовые распределения (PDI 4,4-16,7).

3.2.2 Инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия поглощения

ИК-спектры пленок модельных сополимеров (Рисунок 3.10) и сополимеров, содержащих комплексы кобальта (Рисунок 3.11), никеля (Рисунок 3.12) и меди (Рисунок 3.13), были получены в режиме НПВО.



(а)



(б)

Рисунок 3.10 – ИК-спектры модельных (а) сополимеров, не содержащих ионы металла и (б) сополимеров акрилата кобальта

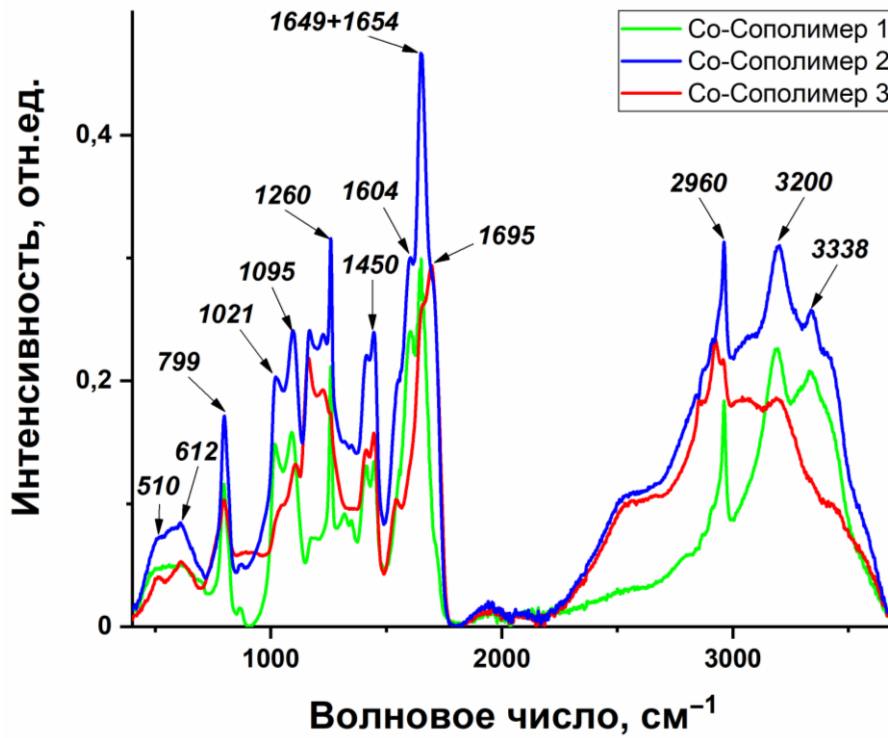


Рисунок 3.11 – ИК-спектры сополимеров, содержащих $\text{CoAc}_2\text{PhTru}$

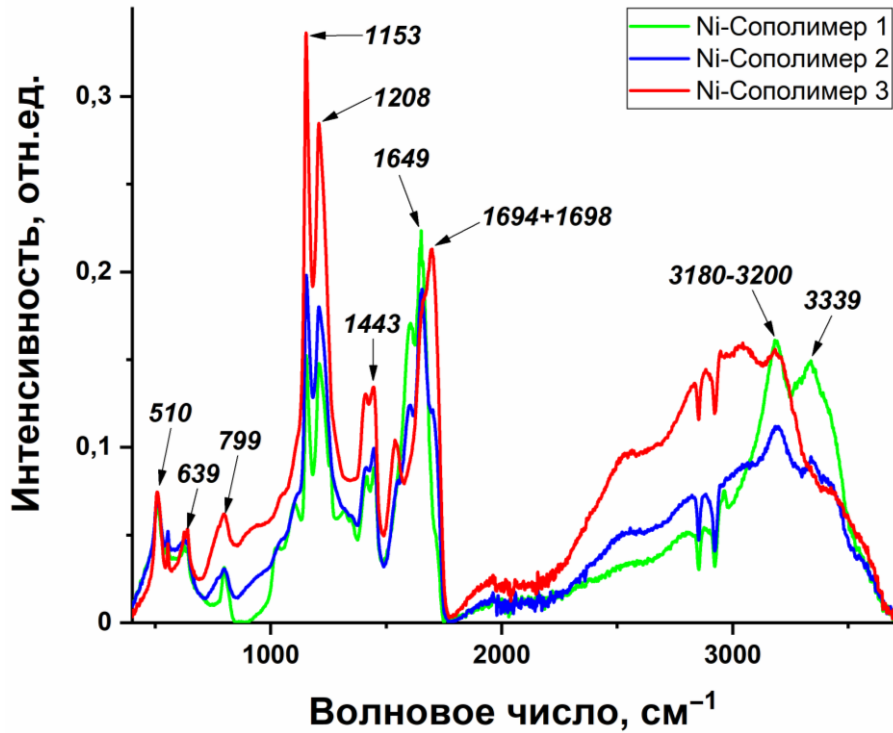


Рисунок 3.12 – ИК-спектры сополимеров, содержащих NiAc₂PhТру

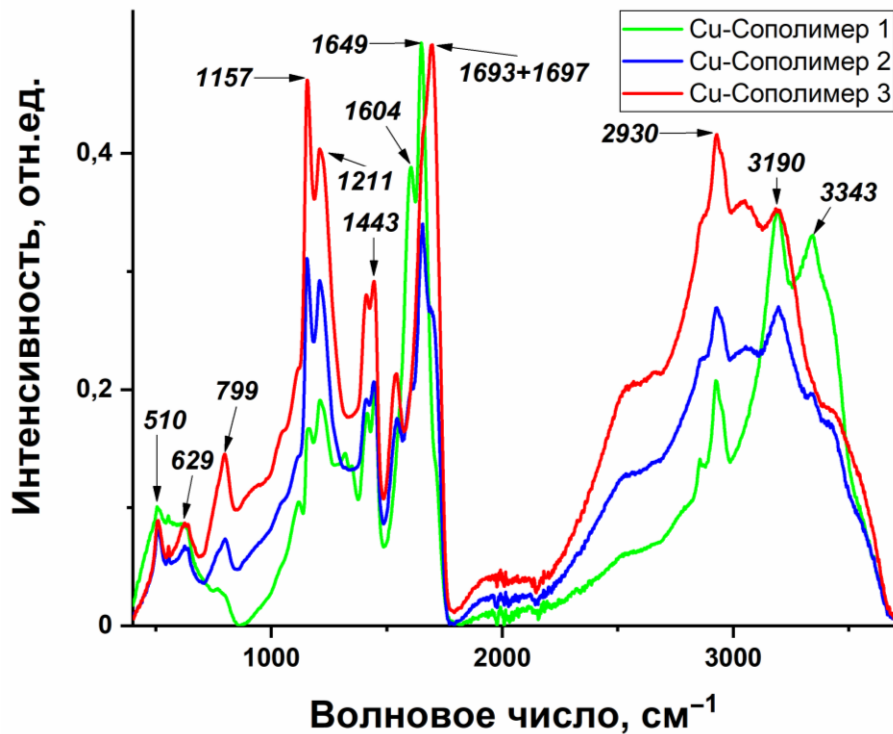


Рисунок 3.13 – ИК-спектры сополимеров, содержащих CuAc₂PhТру

Для всех образцов наблюдаются широкие полосы поглощения в области 2900-3600 см^{-1} , что обусловлено наличием внутри- и межмолекулярных

водородных связей. Полосы 3340 и 3200 см^{-1} связаны с асимметричными и симметричными валентными колебаниями NH_2 [131] и наблюдаются для всех серий образцов с избытком акриламида и эквимольным соотношением АМ/АК (все серии Сополимеров 1 и 2), за исключением модельных сополимеров, где полоса 3340 см^{-1} не наблюдается. Также в этом диапазоне для всех образцов наблюдаются пики в области 2960 и 2930 см^{-1} , относящиеся к валентным асимметричным и симметричным колебаниям алифатических групп CH_2 основной цепи полимера.

Пик в области 1698 см^{-1} , наблюдаемый во всех спектрах сополимеров с эквимольным соотношением и с избытком акриловой кислоты (все серии Сополимеров 2 и 3), относится к валентным колебаниям карбоксильных групп $\text{C}=\text{O}$. Наличие интенсивных сигналов (для всех серий Сополимеров 1 и 2) в области 1651 и 1602 см^{-1} относится к колебаниям амид I ($\nu\text{ C}=\text{O} + \nu\text{ C}-\text{N}$) и амид II ($\nu\text{ CN} + \delta\text{ N}-\text{H}$) соответственно [131, 132].

Полосы поглощения ~ 1450 и $\sim 1415\text{ см}^{-1}$, наблюдаемые в спектрах для всех серий образцов, относятся к деформационным колебаниям алифатических групп основной цепи, свободных и связанных с карбоксильной группой, соответственно. Наличие пиков при $\sim 1205\text{-}1210\text{ см}^{-1}$ и $1150\text{-}1160\text{ см}^{-1}$ для всех сополимеров может быть обусловлено взаимодействием колебаний изгиба связи OH в плоскости и колебаний растяжения $\text{C}-\text{O}$ в соседних карбоксильных группах [131, 133]. Полосы при $1010\text{-}1020$ и $1080\text{-}1090\text{ см}^{-1}$, скорее всего, обусловлены колебаниями $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, что указывает на формирование шестичленных кольцевых структур ангидридов кислот [134]. Полоса в области $1250\text{-}1260\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям амид III ($\nu\text{ CC} + \nu\text{ CN} + \delta\text{ NH}$). До 1000 см^{-1} наблюдается полоса скелетных колебаний связи $\text{C}-\text{C}$ в основной полимерной цепи при 799 см^{-1} . Полосы поглощения в области около 510 и 640 см^{-1} также характерны для всех образцов. Вероятно, эти пики связаны с деформационными внеплоскостными колебаниями OH -групп.

В целом во всех сериях спектральная картина определяется полосами функциональных групп сополимера [135, 136]. Введение металлокомплекса не приводит к появлению новых интенсивных полос. Возможные изменения

координационного окружения могут проявляться как малые сдвиги или уширения полос соответствующих функциональных групп, но, по всей видимости, возникающие изменения оказываются малы в сравнении с исходным уширением сигналов.

Рисунок 3.14 демонстрирует спектры поглощения пленок сополимеров.

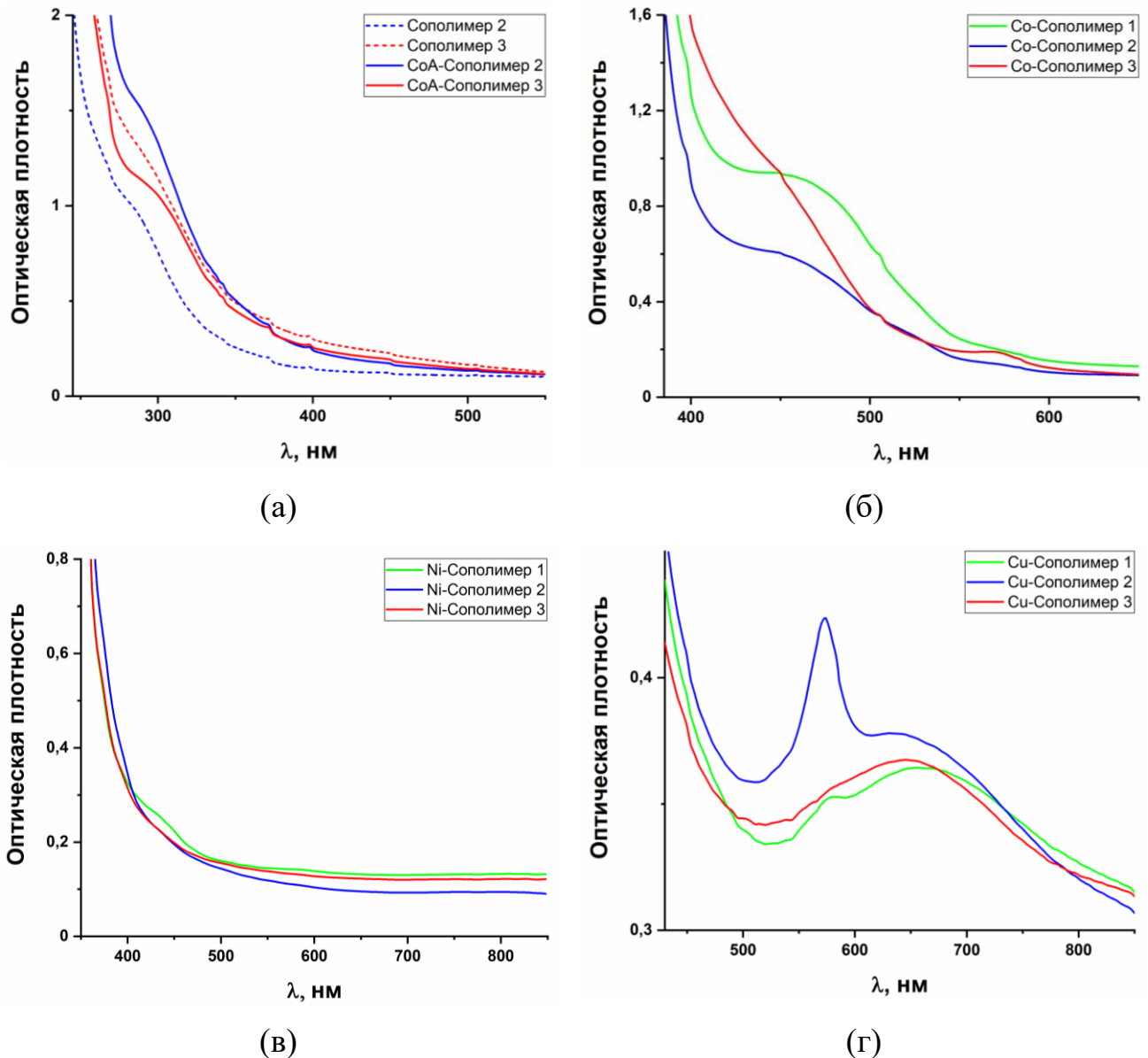


Рисунок 3.14 – Электронные спектры поглощения (а) модельных сополимеров, (б) Со-Сополимеров, (в) Ni-Сополимеров, (г) Cu-Сополимеров

Сополимеризация с акрилатом кобальта (II) не приводит к выраженным изменениям УФ-спектров по сравнению с безметалльными Сополимерами, что обусловлено наличием только слабых d-d переходов.

Для сополимеров, содержащих комплексы фенилтерпиридина, максимумы поглощения аналогичны максимумам поглощения соответствующих мономеров, что указывает на то, что координация иона металла с фенилтерпиридиновым лигандом сохраняется во время полимеризации.

На спектрах поглощения сополимеров, содержащих комплекс никеля (II) с фенилтерпиридином, не наблюдается характерной полосы поглощения, что может быть связано с низкими концентрацией и коэффициентом экстинкции, а также рассеянием в ближний ИК-области.

Выраженный максимум Cu-Сополимера в области 570-590 нм, вероятно, отражает изменение лигандного окружения Cu(II). Усиление данной полосы может указывать на более однородное координационное окружение металлоузлов при эквимольном соотношении AA/AM.

3.2.3 Рентгеновские исследования

Структурные исследования полученных металлополимеров были проведены с помощью мало- (Рисунок 3.16) и широкоуглового (Рисунок 3.17) рентгеновского рассеяния.

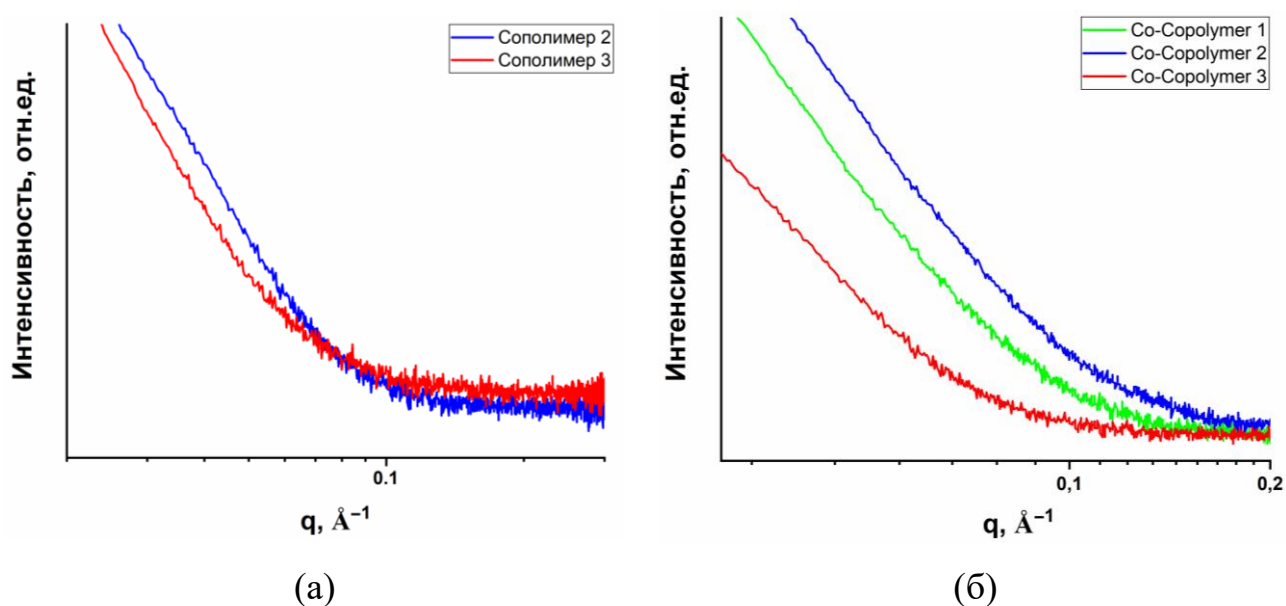


Рисунок 3.15 – Кривые SAXS (а) модельных сополимеров, (б) Со-Сополимеров

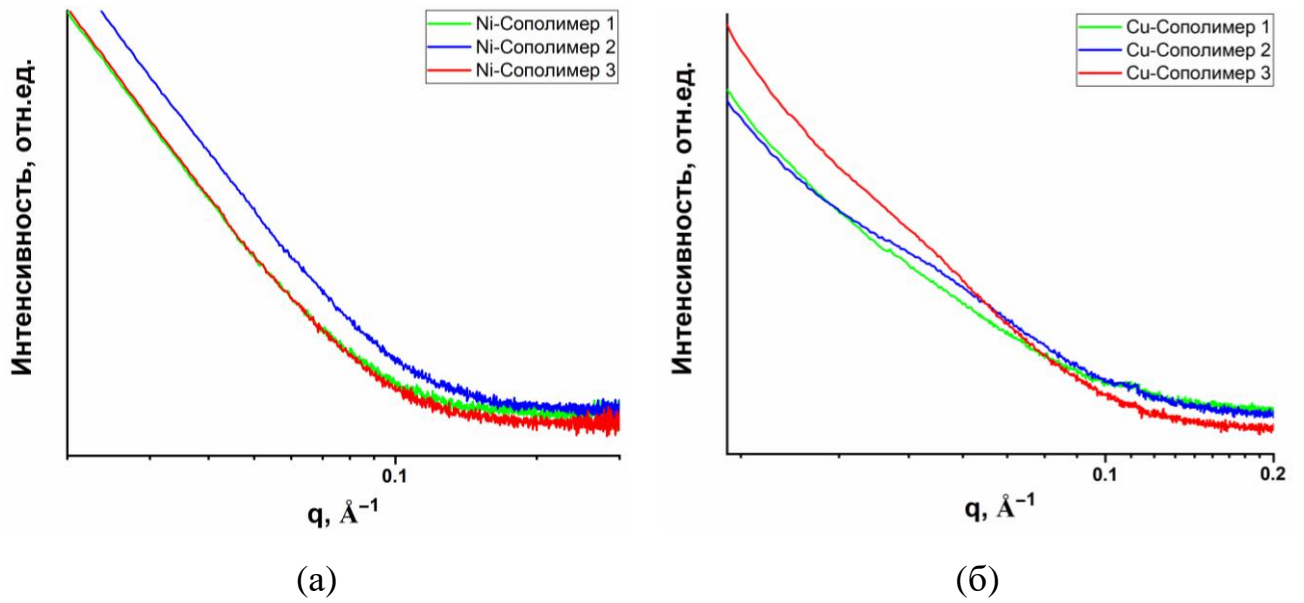


Рисунок 3.16 – Кривые SAXS (а) Ni-Сополимеров, (б) Cu-Сополимеров

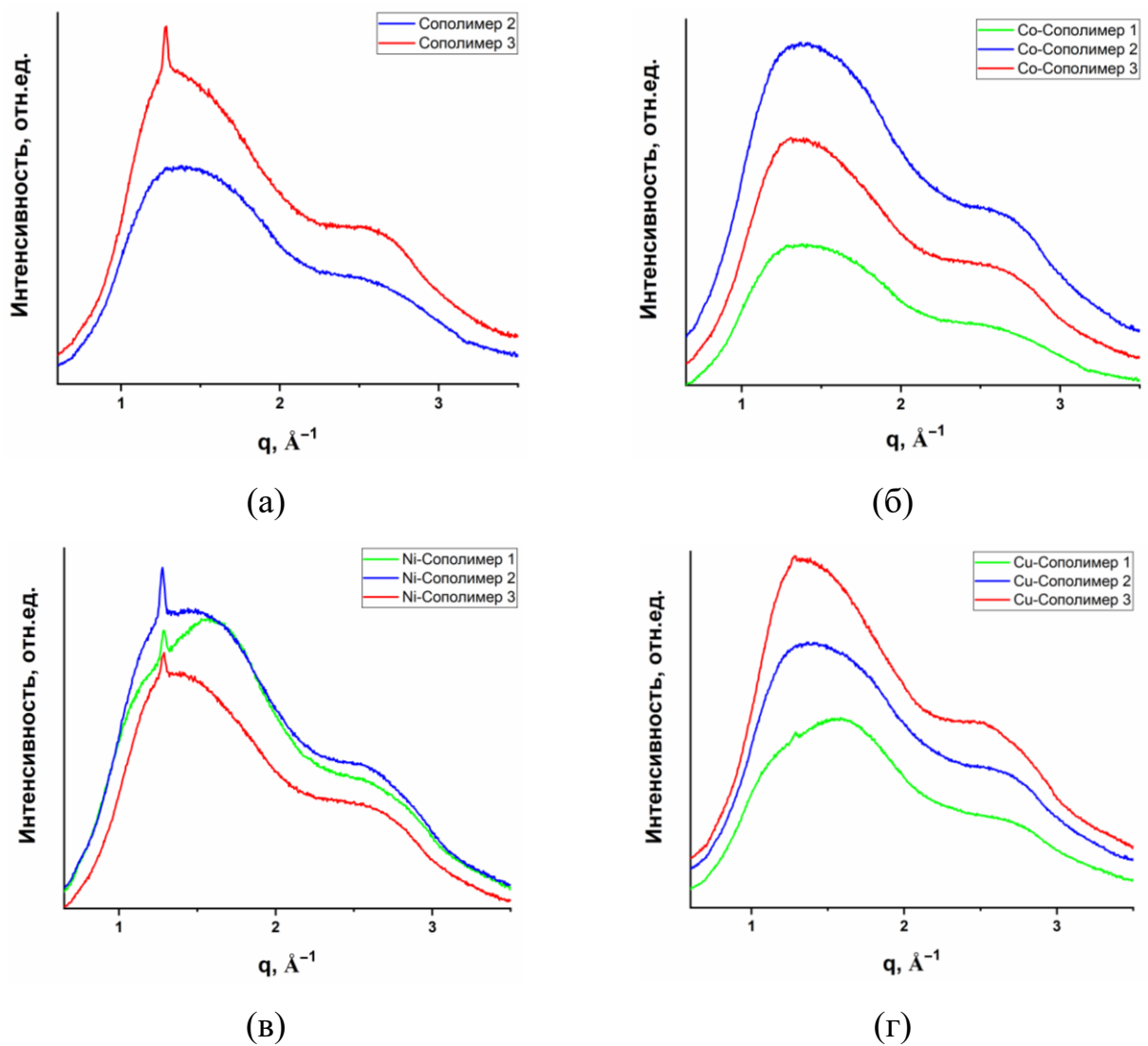


Рисунок 3.17 – Кривые WAXS (а) модельных сополимеров, (б) Co-Сополимеров, (в) Ni-Сополимеров, (г) Cu-Сополимеров

На кривых SAXS не обнаружены максимумы, что указывает 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 можно объяснить характерным расстоянием 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. Кроме того, кривые WAXS некоторых сополимеров демонстрируют узкое отражение при $q = 1,28 \text{ \AA}^{-1}$ ($d = 4,9 \text{ \AA}$), что может быть объяснено (001) отражением персульфата калия триклинной структуры [137].

3.2.4 Термические свойства

Результаты ДСК, ТГА и ДТГ для модельных сополимеров (Рисунок 3.18, Рисунок 3.19, Рисунок 3.20, Рисунок 3.21) и металлосополимеров, содержащих комплексы CoAcr2PhTru (Рисунок 3.22, Рисунок 3.23), NiAcr2PhTru (Рисунок 3.24, Рисунок 3.25) и CuAcr2PhTru (Рисунок 3.26, Рисунок 3.27), иллюстрируют термическое поведение полученных соединений.

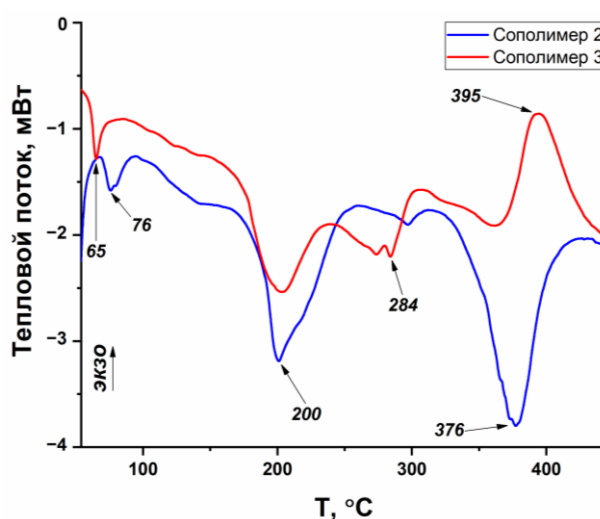


Рисунок 3.18 – Кривые ДСК модельных безметалльных сополимеров

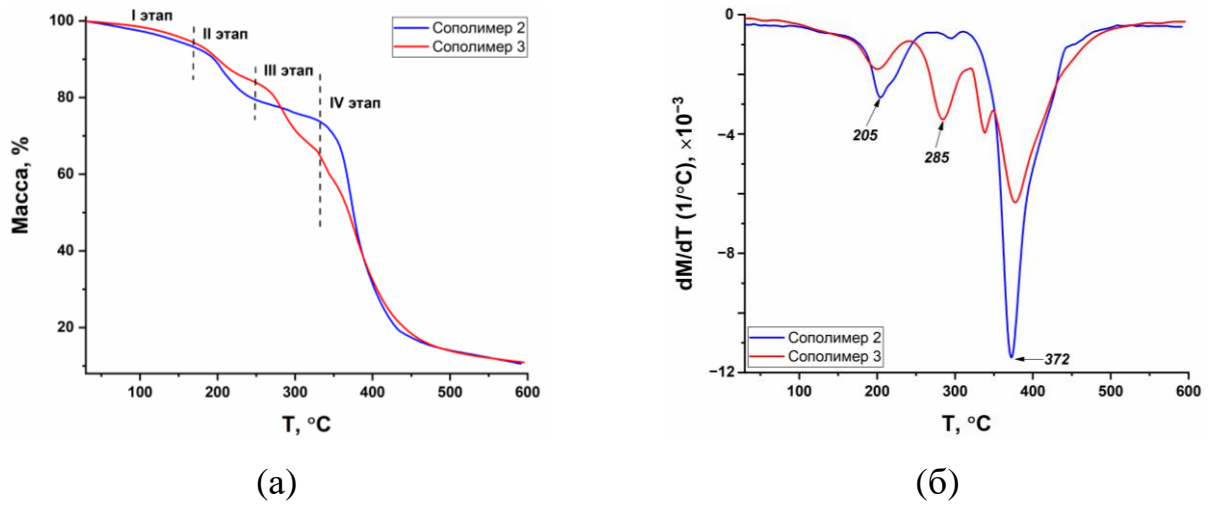


Рисунок 3.19 – Кривые (а) ТГА и (б) ДТГ модельных безметалльных сополимеров

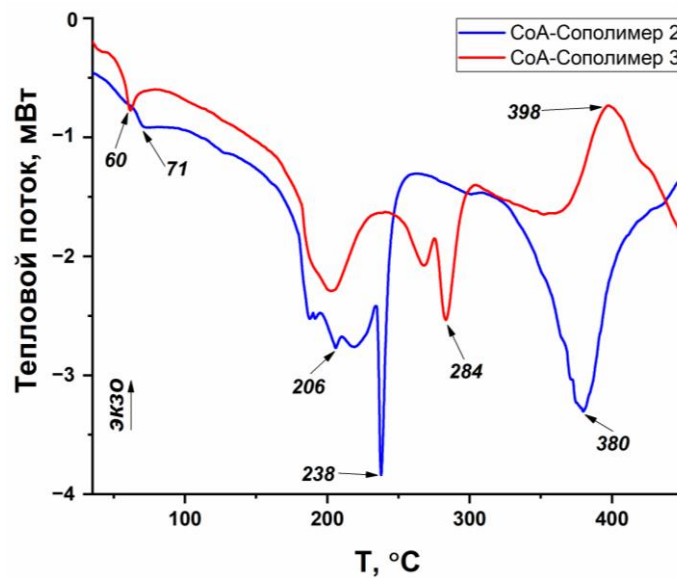


Рисунок 3.20 – Кривые ДСК модельных сополимеров акрилата кобальта

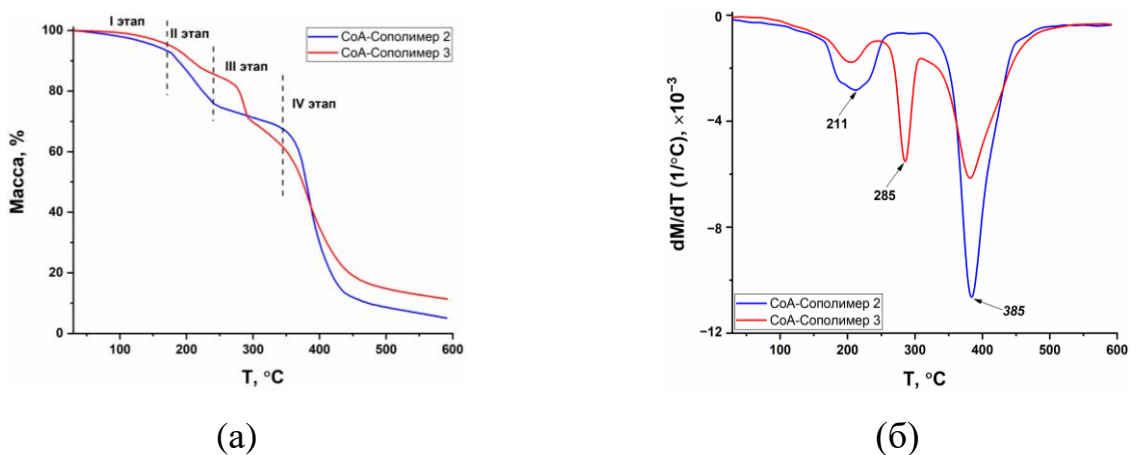


Рисунок 3.21 – Кривые (а) ТГА и (б) ДТГ модельных сополимеров акрилата кобальта

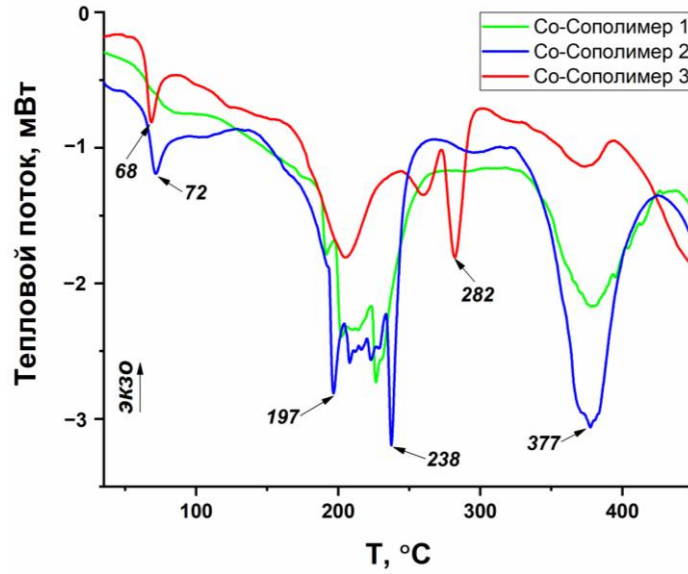


Рисунок 3.22 – Кривые ДСК сополимеров, содержащих $\text{CoAc}_2\text{PhTru}$

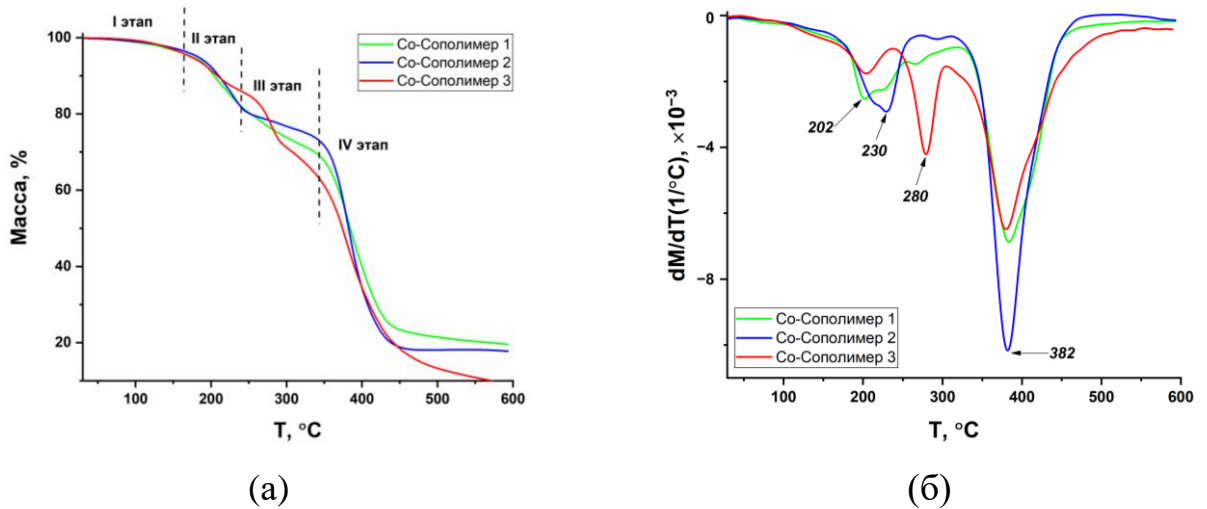


Рисунок 3.23 – Кривые (а) ТГА и (б) ДТГ сополимеров, содержащих $\text{CoAc}_2\text{PhTru}$

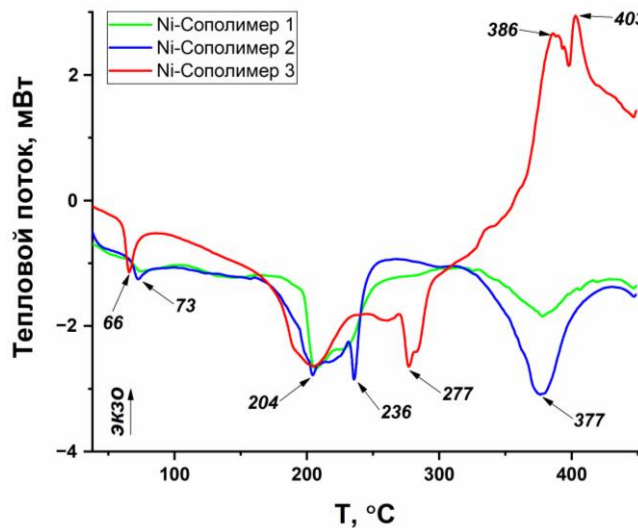


Рисунок 3.24 – Кривые ДСК сополимеров, содержащих $\text{NiAc}_2\text{PhTru}$

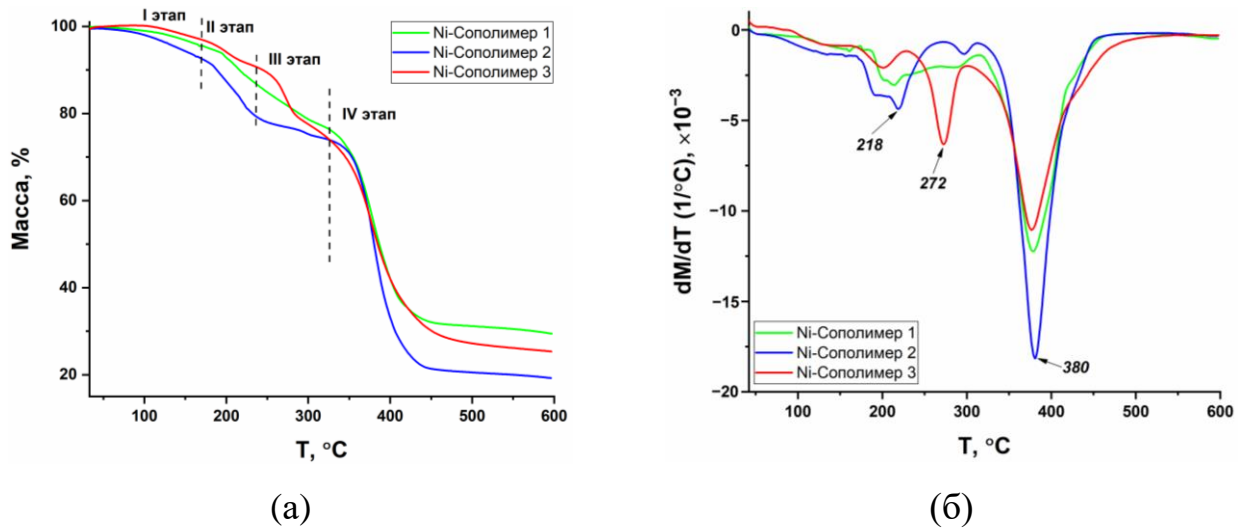


Рисунок 3.25 – Кривые (а) ТГА и (б) ДТГ сополимеров, содержащих $NiAc_2PhTru$

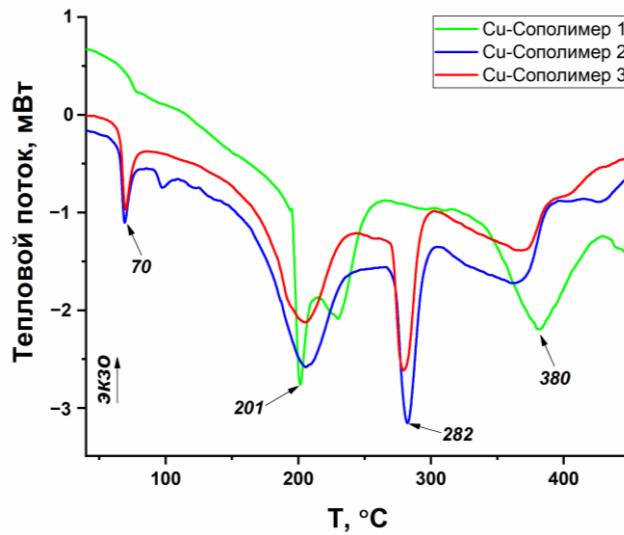


Рисунок 3.26 – Кривые ДСК сополимеров, содержащих $CuAc_2PhTru$

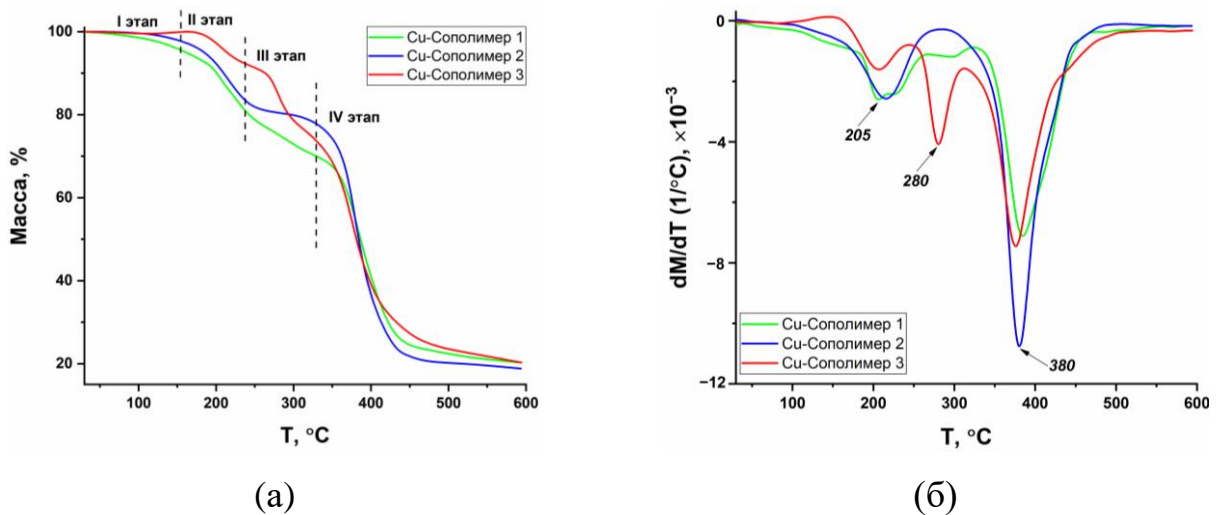


Рисунок 3.27 – Кривые (а) ТГА и (б) ДТГ сополимеров, содержащих $CuAc_2PhTru$

Разложение всех образцов можно разделить на четыре стадии. На первой стадии происходит частичная потеря растворителя при температурах до 150°C с незначительной массопотерей (до 5%). При этом наблюдаются эндотермические пики в диапазоне 60-70°C, отсутствующие на кривых сополимеров с избытком акриламида (серии Сополимеров 1). Вероятно, это связано с сильным межмолекулярным взаимодействием полимеров акриламида с молекулами растворителя, о котором упоминалось при обсуждении результатов элементного анализа [129].

Вторая и третья стадии протекают в среднем в диапазоне 150-230°C и 230-320°C соответственно. Согласно более высоким скоростям разложения (максимумы в области 200-230 °C на кривых ДТГ), вторая стадия более выражена для ряда сополимеров с эквимолярным соотношением и с избытком акриламида, в то время как третья стадия более выражена для ряда сополимеров, содержащих избыток звеньев акриловой кислоты (максимумы в области 270-285°C на кривых ДТГ). В связи с этим можно предположить, что эндотермический пик в области 200°C для серий Сополимеров 2 и Сополимеров 3 связан с процессом имидизации, который включает потерю массы из-за выделения NH₃, а эндотермический пик в области 284°C связан с образованием ангидридов кислот, сопровождающимся выделением H₂O [138]. Также для металлополимеров с эквимолярным соотношением и с избытком акриламида (серии Сополимеров 1 и Сополимеров 2) наблюдается пик в области 236-238°C на второй стадии разложения, но никаких дополнительных изменений на кривых ТГА не удастся обнаружить. По-видимому, этот эндотермический пик также связан с процессами имидизации координационно связанных амидных групп, в связи с чем он наблюдается при более высоких температурах (как известно, для защиты сополимеров акриламида от термической деструкции используются ионы различных металлов [129]).

Четвертая стадия разложения наблюдается при температурах свыше 320°C и связана с декарбоксилированием и разложением основной полимерной цепи. Следует обратить внимание на увеличение температур максимумов эндотермического эффекта и скорости разложения при включении металлоцентров

в сополимер, что может указывать на связывание карбоксильных групп ионами металлов. Интересной особенностью также является тот факт, что максимальная скорость разложения наблюдается для всех образцов, содержащих эквимолярное количество акриловой кислоты и акриламида. Поскольку для сополимеров с эквимолярным соотношением не наблюдается максимума при 285°C , можно предположить, что повышение термостабильности за счет водородных связей приводит к повышению температуры разложения акрилатных звеньев. Увеличение скорости потери массы в данной области обусловлено наложением этих двух процессов. Для модельных сополимеров и сополимера с комплексом никеля при избытке акриловой кислоты наблюдается экзотермический максимум в диапазоне $390\text{-}400^{\circ}\text{C}$, что может соответствовать разложению ранее образовавшегося ангидрида [138].

Низкая разрешающая способность метода ДСК при анализе фазовых переходов в исследуемых сополимерах обусловила необходимость привлечения динамического механического анализа, поэтому для уточнения T_g был проведен ДМА образцов сополимеров с комплексом кобальта (Рисунок 3.28, Рисунок 3.29, Рисунок 3.30). T_g для сравнения определялась двумя подходами: как экстраполированная температура начала α -перехода, определяемая точкой пересечения двух касательных к кривой модуля упругости (T_{g1}), и как температура точки перегиба на кривой модуля упругости в области стеклования (T_{g2}) (Таблица 3.8).

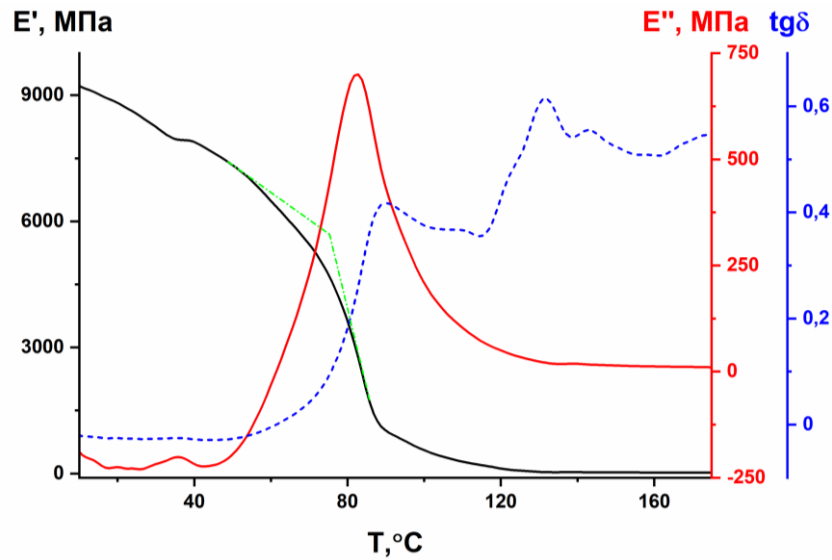


Рисунок 3.28 – Динамический механический анализ Со-Сополимера 1: черная линия – модуль упругости, красная линия – модуль потерь, синяя пунктирная линия – тангенс угла потерь, зеленая штрихпунктирная линия – касательные для определения температуры стеклования

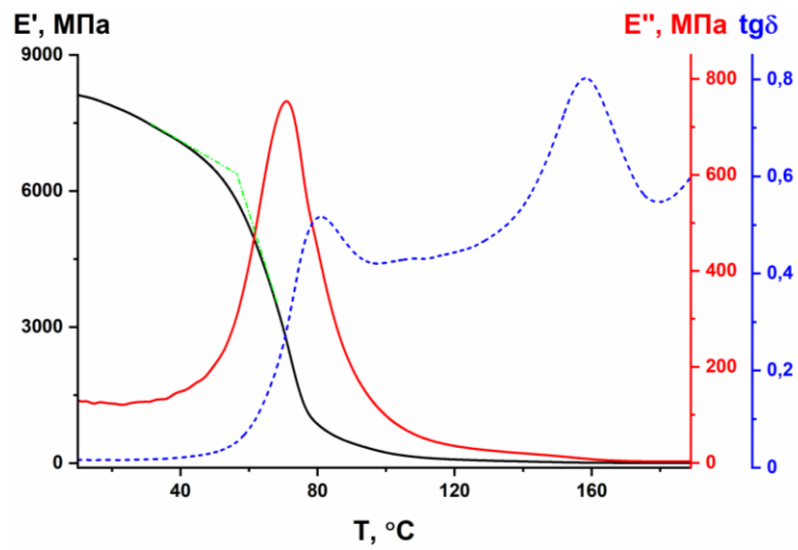


Рисунок 3.29 – Динамический механический анализ Со-Сополимера 2: черная линия – модуль упругости, красная линия – модуль потерь, синяя пунктирная линия – тангенс угла потерь, зеленая штрихпунктирная линия – касательные для определения температуры стеклования

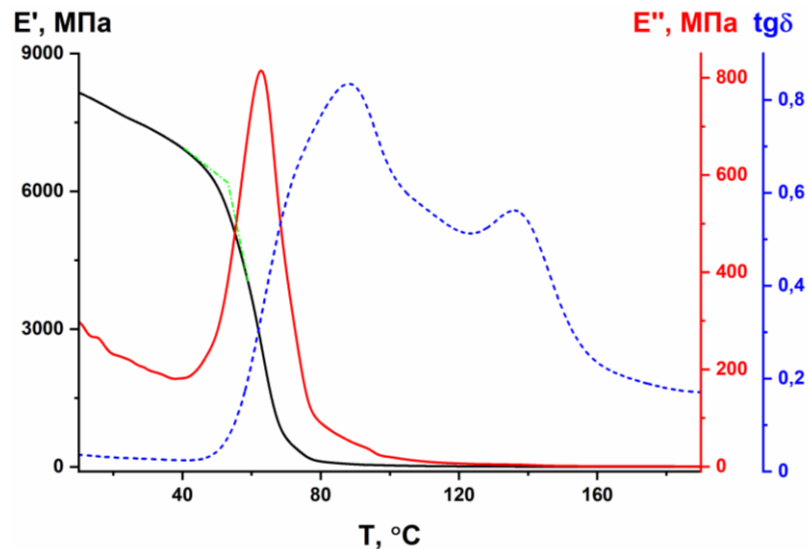


Рисунок 3.30 – Динамический механический анализ Co-Сополимера 3: черная линия – модуль упругости, красная линия – модуль потерь, синяя пунктирная линия – тангенс угла потерь, зеленая штрихпунктирная линия – касательные для определения температуры стеклования

Таблица 3.8 – Температуры стеклования образцов сополимеров, содержащих CoAc₂PhTpy

Температура стеклования*	Образец		
	Со-Сополимер 1	Со-Сополимер 2	Со-Сополимер 3
T _{g1} , °C	75	56	53
T _{g2} , °C	84	73	67

* T_{g1} – экстраполированная температура начала α-перехода, определяемая точкой пересечения двух касательных к кривой модуля упругости, T_{g2} – температура, определяемая как температура точки перегиба на кривой модуля упругости в области стеклования

Обычно температура стеклования сополимеров акриламида и акриловой кислоты варьируется от 100-105 °C, что соответствует T_g полиакриловой кислоты, до 160-180 °C, что соответствует T_g полиакриламида [139–141]. Увеличение T_g при увеличении содержания акриламидных звеньев согласуется с большими значениями T_g для полиакриламида по сравнению с полиакриловой кислотой. Обе оценки (T_{g1} и T_{g2}) демонстрируют более низкие температуры стеклования по сравнению с безметалльными сополимерами и гомополимерами. Наблюдаемое снижение температуры стеклования вызвано наличием остаточного растворителя [142]. Кроме того, увеличение объема боковых групп из-за включения фенилтерпиридина может приводить к увеличению доли свободного объема из-за уменьшения плотности упаковки макромолекул.

Интересно отметить, что температура стеклования близка к температуре, при которой на ДСК наблюдается эндотермический эффект. Поскольку небольшие массопотери, наблюдаемые на ТГА, связаны с частичной потерей воды, вероятно, наблюдаемый эффект в данной области обуславливается суперпозицией процессов перехода полимера в высокоэластичное состояние и удаления части растворителя.

Выводы по разделу 3.2

Выполнен комплексный физико-химический анализ состава, структуры и термических свойств сополимеров акриловой кислоты и акриламида, содержащих акрилаты металлов или их комплексы с фенилтерпиридином. Для образцов с повышенным содержанием акриламида наблюдается тенденция к снижению растворимости. Обнаружена зависимость растворимости гидрогелей от архитектуры координационных металлоузлов. По всей видимости, введение хелатирующего лиганда приводит к увеличению доли свободного объема, что приводит к снижению плотности упаковки макромолекул и числа межмолекулярных водородных связей. Рассчитанные из элементного анализа составы сополимеров близки к теоретическим. Охарактеризованные с помощью гель-проникающей хроматографии зольные части полученных сополимеров подтверждают образование высокомолекулярного продукта. Анализ ИК-спектров подтверждает наличие характерных функциональных групп, что согласуется с расчетным составом синтезированных сополимеров, УФ-спектроскопия демонстрирует сохранение полос переноса заряда металл-лиганд, характерных для мономеров. Согласно рентгеновским исследованиям, сополимеры обладают аморфной структурой, не проявляя надмолекулярной упорядоченной организации. Согласно термическому анализу, все сополимеры разлагаются в 4 стадии с потерей растворителя на первой стадии и термодеструкцией органической части на последующих. Температуры стеклования образцов сополимеров, содержащих металлокомплекс кобальта (II), значительно ниже для сополимеров и гомополимеров акриловой кислоты и акриламида, что связано с пластификацией остаточным количеством растворителя.

3.3 Исследование влияния хелатирующего лиганда фенилтерпиридина на кинетику образования сополимеров

В ходе синтеза полимеров наблюдалась высокая скорость образования сополимеров с фенилтерпиридиновыми металлокомплексами. Добавление персульфата калия в качестве инициатора к растворам-прекурсорам, содержащим комплекс акрилата кобальта и фенилтерпиридина, сопровождалось ранним гелеобразованием при комнатной температуре, которое отсутствовало при сополимеризации с акрилатом кобальта (без фенилтерпиридинового лиганда).

На сегодняшний день классическая свободнорадикальная полимеризация остается одним из наиболее широко используемых методов синтеза полимеров благодаря своей универсальности и простоте применения. Однако даже следовые количества переходных металлов могут оказывать значительное влияние на кинетику и эффективность процесса полимеризации, замедляя или полностью ингибируя распространение цепи в результате необратимой гибели радикалов [143, 144].

В частности, ионы меди (II) уже давно известны как ингибиторы свободнорадикальной полимеризации благодаря способности участвовать в процессах переноса электрона, приводящих к гибели растущих макрорадикалов и снижающих как скорость полимеризации, так и конечную конверсию мономера [145]. Комплексы меди (I) с полидентатными азотсодержащими лигандами могут выступать редокс-медиаторами между активными и «спящими» цепями при радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) за счет обратимого окисления-восстановления меди [146]. Соответственно, большинство исследований в этой области было сосредоточено на системах на основе галогенидов меди в сочетании со специально подобранными под данную задачу лигандами. Гораздо меньше внимания уделялось системам, в которых медь присутствует в альтернативных координационных окружениях, не предназначенных для контролируемой полимеризации, но все же способных существенно влиять на кинетику процесса.

Например, хелатирующие полиидентатные лиганды, такие как фенилтерпиридин, могут существенно изменять окислительно-восстановительный потенциал пары Cu(II)/Cu(I) [147], что в принципе может сделать одноэлектронное окисление радикалов термодинамически неблагоприятным. В таких условиях ингибирующее действие меди (II) подавляется. Соответственно, систематическое исследование влияния координационного окружения меди на радикальную полимеризацию вне рамок полимеризации с переносом атома представляет собой важную и на сегодняшний день недостаточно изученную проблему. Такие исследования имеют как фундаментальное значение для понимания взаимодействия радикалов с переходными металлами, так и практическую значимость для разработки полимеризационных систем, устойчивых к примесям металлов и функциональным добавкам.

В связи с этим особый интерес представляло изучение влияния бифункционального металломономера и лиганда 4'-фенила-2,2':6',2"-терпиридинового в отдельности на кинетику сополимеризации акриловой кислоты и акриламида.

Ввиду наибольшей энергии активации раскрытия двойной связи в качестве исследуемой системы были выбраны растворы-прекурсоры, содержащие медный комплекс фенилтерпиридина (Таблица 2.2, серия Cu-Сополимеры). Кроме того, данный выбор был обусловлен широкой изученностью влияния аналогичных комплексов на кинетику полимеризации. Для оценки влияния лиганда фенилтерпиридина на кинетику образования сополимеров были также исследованы модельные системы, содержащие акрилат меди без лиганда фенилтерпиридина (Таблица 2.3, серия CuA-Сополимеры).

Важно отметить, что существенное различие концентрации акриловой кислоты с акриламидом и металломономера позволяет в расчетах пренебречь тепловым эффектом раскрытия двойной связи акрилата меди или его комплекса. Согласно выражениям (2.2)-(2.5) были получены зависимости приведенной к текущей концентрации двойных связей скорости полимеризации от конверсии и зависимости конверсии от времени при 60 °C (Рисунок 3.31, Рисунок 3.32, Рисунок

3.33). Таблица 3.9 демонстрирует основные результаты кинетических исследований.

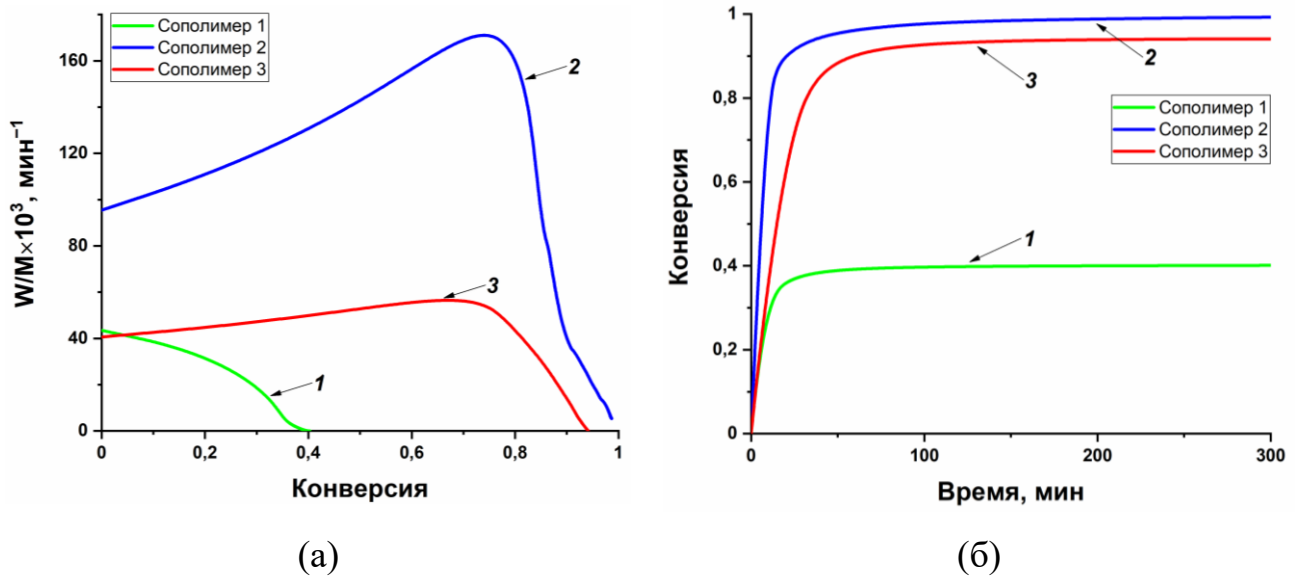


Рисунок 3.31 – (а) Зависимость приведенной скорости от конверсии и (б) зависимость конверсии от времени полимеризации акриловой кислоты и акриламида

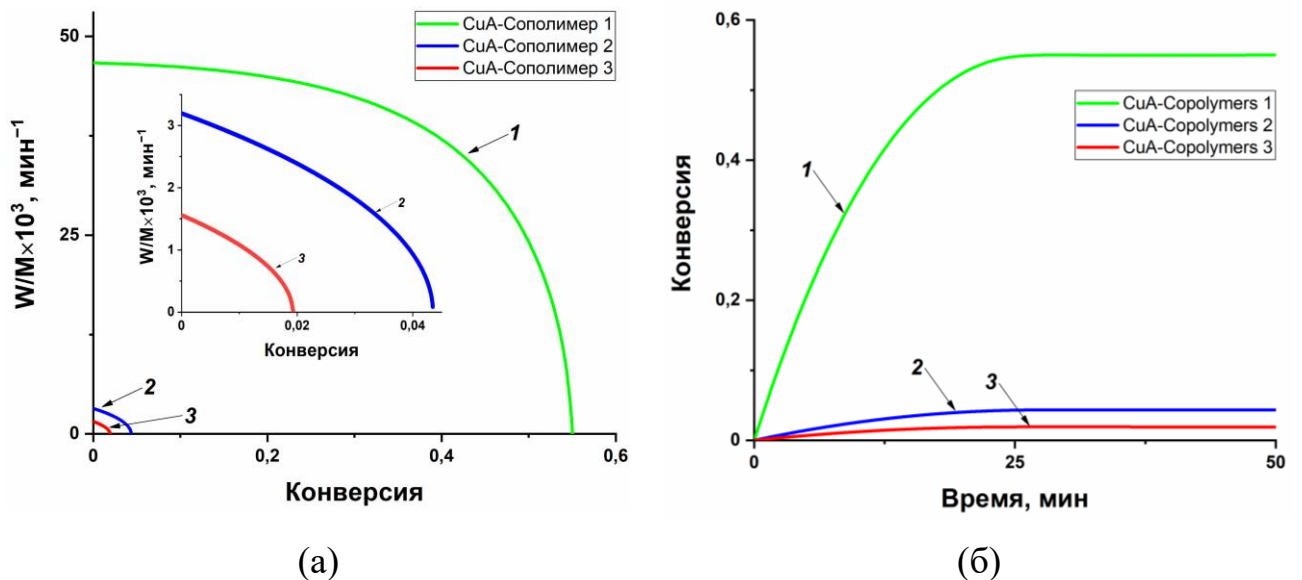


Рисунок 3.32 – (а) Зависимость приведенной скорости от конверсии и (б) зависимость конверсии от времени полимеризации акриловой кислоты, акриламида и акрилата меди

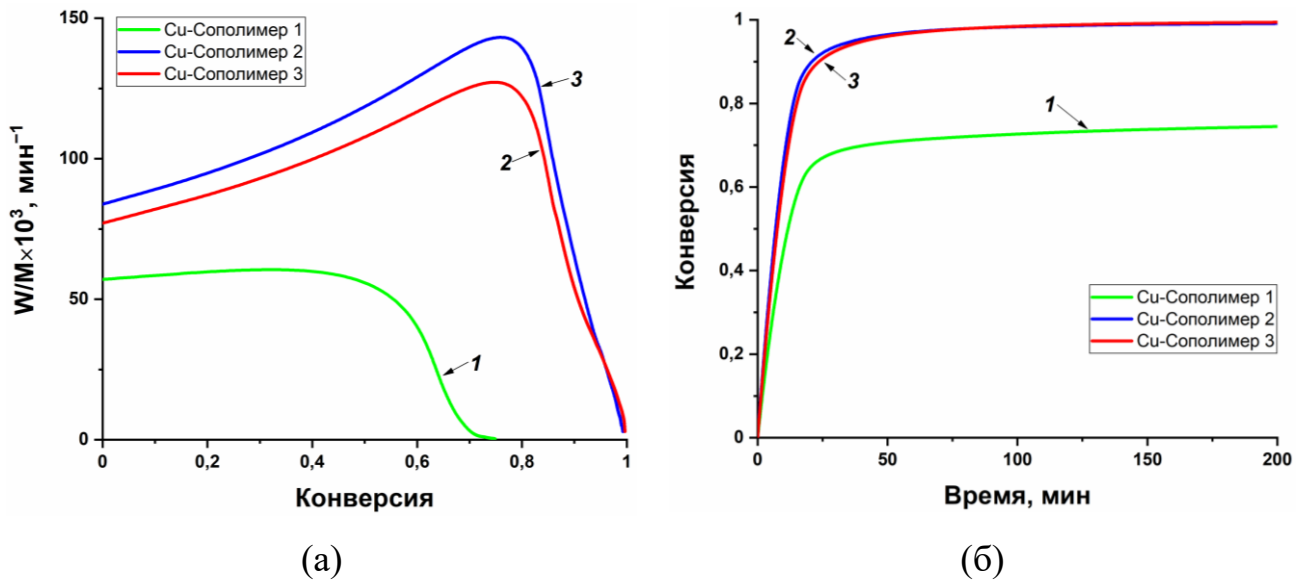


Рисунок 3.33 – (а) Зависимость приведенной скорости от конверсии и (б) зависимость конверсии от времени полимеризации акриловой кислоты, акриламида и комплекса акрилата меди с фенилтерпиридином

Таблица 3.9 – Конверсия двойных связей и начальные скорости полимеризации акриловой кислоты, акриламида и металломономеров акрилата меди(II)

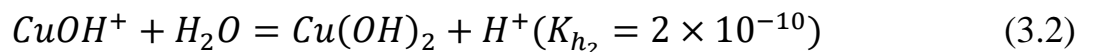
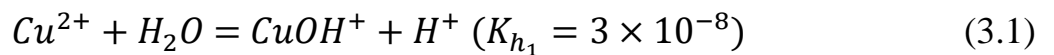
Образец	$W_0/M \times 10^3, \text{min}^{-1}$	Конверсия, %	Время, мин
Сополимер 1	43	41	50
Сополимер 2	95	98	75
Сополимер 3	41	94	100
CuA-Сополимер 1	46	55	25
CuA- Сополимер 2	3	4	25
CuA- Сополимер 3	1	2	25
Cu-Сополимер 1	58	75	50
Cu-Сополимер 2	84	99	50
Cu-Сополимер 3	77	99	50

Низкая относительная активность акриламида при $\text{pH} < 3$ (при $\text{pH} = 2,7$ для АМ $r_1 = 0,69$, для АК $r_2 = 1,34$; при $\text{pH} = 1,8$ для АМ $r_1 = 0,54$, для АК $r_2 = 1,48$ [148]) в случае сополимеризации с избытком акриламида (Рисунок 3.31, Сополимер 1) приводит к его накоплению в реакционной смеси. Вероятно, это подавляет гомополимеризацию акриламида при данных значениях pH , что отражается в низкой конверсии двойных связей. Увеличение содержания акриловой кислоты приводит к снижению pH до значения ниже 2,2, что существенно подавляет диссоциацию карбоксильных групп (как отмечено в работах [148, 149], более 99%

АК нейтральны при рН ниже 2,2). При сополимеризации эквимольной реакционной смеси (Рисунок 3.31, Сополимер 2) увеличивается доля более активных звеньев акриловой кислоты, что приводит к повышению диффузионного контроля реакции квадратичного обрыва цепи, и её константа скорости уменьшается. Это явление способствует увеличению приведенной скорости полимеризации. При избытке акриловой кислоты сополимеризация протекает при рН = 1,9, при этом АМ сосуществует с его протонированной формой [148]. Электростатическое отталкивание между протонированными фрагментами акриламида в мономере и в растущей полимерной цепи приводит к снижению скорости полимеризации.

При эквимольном соотношении и избытке акриловой кислоты полимеризация в присутствии акрилата меди(II) (Рисунок 3.32, CuA-Сополимер 2 и CuA-Сополимер 3) практически не протекает (конверсия менее 5%).

Для интерпретации экспериментальных данных было необходимо оценить соотношение различных ионных форм меди в исходных растворах. Процесс гидролиза ионов Cu^{2+} состоит из двух последовательных стадий:



где константы гидролиза (K_h) можно выразить:

$$K_{h_1} = \frac{[\text{CuOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (3.3)$$

$$K_{h_2} = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_2][\text{H}^+]}{[\text{CuOH}^+]} \quad (3.4)$$

С учетом выражений (3.3) и (3.4) можно рассчитать степень гидролиза (α) для каждой стадии:

$$\alpha_1 = \frac{[\text{CuOH}^+]}{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{K_{h_1}}{[\text{H}^+]} \quad (3.5)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_2]}{[\text{CuOH}^+]} = \frac{K_{h_2}}{[\text{H}^+]} \quad (3.6)$$

Результаты расчётов равновесных концентраций согласно выражениям (3.1)-(3.6) демонстрируют подавление гидролиза акрилата меди в присутствии избытка

акриловой кислоты, в результате чего вклад гидролиза при данных рН следует считать минимальным (Таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Расчетные значения равновесных концентраций ионов меди

Образец	рН	$[\text{H}^+] \times 10^3$	α_1	α_2	$[\text{Cu}^{2+}]$	$[\text{CuOH}^+]$	$[\text{Cu}(\text{OH})_2]$
СуА-Сополимер 1	2.48	3.31	9×10^{-6}	6×10^{-8}	3.89×10^{-3}	4×10^{-8}	0
СуА-Сополимер 2	2.11	7.76	4×10^{-6}	3×10^{-8}	3.89×10^{-3}	2×10^{-8}	0
СуА-Сополимер 3	1.89	12.88	2×10^{-6}	2×10^{-8}	3.89×10^{-3}	8×10^{-9}	0

В таком случае значительное снижение скорости полимеризации и конверсии объясняется выраженным влиянием ионов Cu^{2+} , находящихся в непосредственной близости от активного центра радикала [127, 150]. Как известно, взаимодействие переходных металлов с первичными и макрорадикалами приводит к их дезактивации, сопровождающейся изменением степени окисления ионов меди [151], и, как следствие, падению скорости и конверсии. В то же время увеличение содержания акриламида (Рисунок 3.32, СуА-Сополимер 1) эффективно нивелирует негативное влияние акрилата меди на процессы роста полимерных цепей. Это явление, вероятнее всего, связано с известной способностью акриламида образовывать комплексы с переходными металлами [152–154].

Наиболее интересной особенностью является отсутствие существенного снижения скорости полимеризации и конверсии в присутствии комплекса акрилата меди(II) с фенилтерпиридином (Рисунок 3.33) [155]. Это может быть обусловлено неспособностью меди реагировать с радикалами вследствие её комплексообразования с терпиридиновым лигандом. Кроме того, для неэквивалентных образцов (Рисунок 3.33, Су-Сополимер 1 и Су-Сополимер 3) наблюдается увеличение начальных приведённых скоростей полимеризации и конверсий, что может указывать на более раннее микрогелеобразование вследствие наличия бифункционального мономера, что снижает скорость обрыва цепей.

Выраженное различие в кинетике полимеризации систем, содержащих акрилат меди (II) и его фенилтерпиридиновый комплекс, обусловлено различной способностью соответствующих металлоцентров участвовать в реакциях переноса электронов с растущими макрорадикалами (Рисунок 3.34).

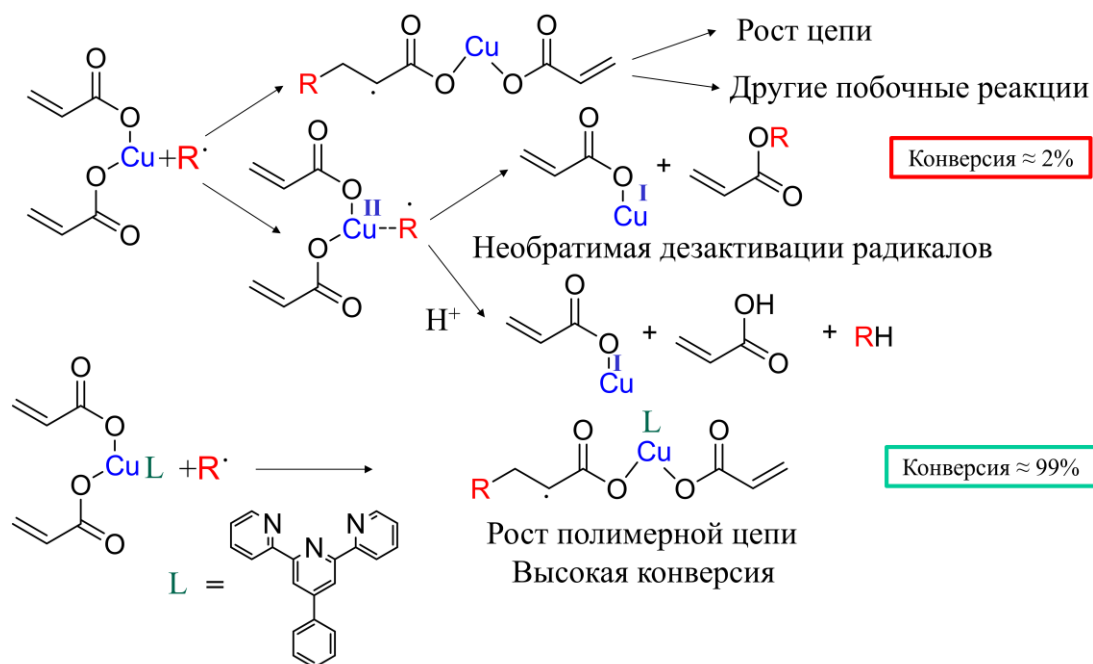


Рисунок 3.34 – Влияние координационного окружения Cu(II) на кинетику радикальной сополимеризации

Когда медь координируется исключительно акрилатными лигандами, окислительно-восстановительный потенциал Cu(II)/Cu(I) смещается к более положительным значениям [156], тем самым термодинамически благоприятствуя реакциям, которые приводят к необратимой дезактивации радикалов и сопутствующему снижению как скорости полимеризации, так и общей конверсии мономера [145].

Координация тридентатного хелатирующего фенилтерпиридинового лиганда с акрилатом меди приводит к смещению окислительно-восстановительного потенциала в сторону более отрицательных значений [157], причем величина потенциала превышает величину, наблюдаемую в системах радикальной полимеризации с переносом атомов [146]. В таких условиях как

необратимые (ингибирующие), так и обратимые (типа ATRP) процессы переноса электронов становятся термодинамически неблагоприятными. Это приводит к кинетике, характерной для обычной свободнорадикальной полимеризации, несмотря на присутствие ионов меди (II), что подтверждается высокими значениями молекулярной массы и дисперсности, полученными для этих сополимеров (Таблица 3.7).

Выводы по разделу 3.3

Продемонстрировано, что кинетика радикальной сополимеризации акриловой кислоты и акриламида в присутствии металлосодержащих мономеров определяется зависимой от лигандного окружения металлоцентра способностью Cu(II) взаимодействовать с растущими радикалами и изменять скорость их обрыва. Координация ионов меди с фенилтерпиридином устраняет ингибирующее влияние акрилата металла, позволяя проводить сополимеризацию в стандартном свободнорадикальном режиме. Установлено, что в карбоксилатном окружении ионы Cu(II) проявляют высокую окислительную способность по отношению к макрорадикалам, что приводит к ингибированию роста полимерных цепей. Введение сильного хелатирующего полидентатного лиганда изменяет редокс-потенциал Cu(II)/Cu(I) и координационную доступность металлоцентра, практически полностью подавляя его ингибирующее действие. Полученные результаты предлагают способ модификации металлосодержащих мономеров, пригодных для использования в классической радикальной полимеризации.

3.4 Исследование самозаживляющихся свойств и механических характеристик полученных сополимеров

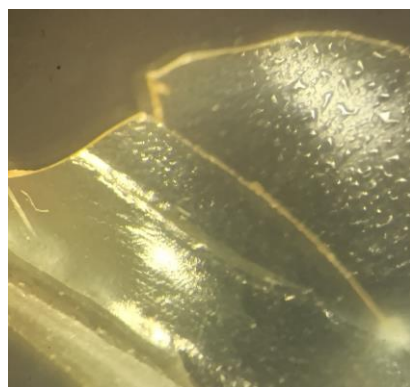
Самозаживление полимеров проявляется как восстановление целостности и/или механических свойств после повреждения и может быть реализовано как в мягких условиях, так и при наличии внешнего стимула. Поэтому в данном разделе исследовано заживление полученных высокопрочных сополимеров в двух режимах: автономном (во влажной атмосфере) и pH-инициируемом (после разрыва образца при контакте поверхности с кислой средой). Количественно

эффективность заживления оценивали по восстановлению физико-механических характеристик, что позволило сопоставить сополимеры, содержащие комплексы фенилтерпиридина, с модельными сополимерами.

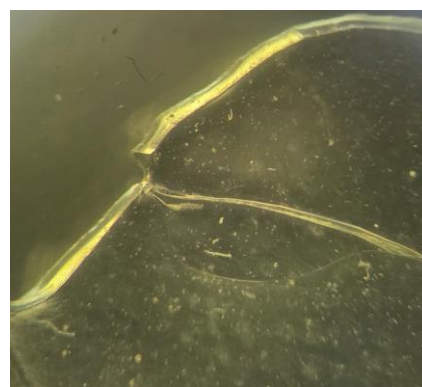
3.4.1 Автономное внутреннее заживление

Несмотря на известную способность самозаживления гидрогелей сополимеров акриловой кислоты и акриламида, при переходе к высокопрочным плёночным образцам наличие самозаживления требует отдельного экспериментального подтверждения.

Для проверки эффекта автономного самовосстановления в пленке был сделан сквозной надрез таким образом, чтобы общая целостность образца не была нарушена. Такой подход позволяет привести две части образца в соприкосновение максимально плотно, возвращая его в исходное положение, что практически невозможно реализовать при полном разрыве образца на две части. Поврежденные полимерные пленки помещали в эксикатор с небольшим количеством воды без контакта с растворителем. Образцы выдерживали при комнатной температуре во влажной атмосфере в течение трех дней. Все образцы были исследованы как до, так и после процесса заживления с помощью оптического микроскопа, а целостность поверхности пленок металлосополимеров после заживления была подтверждена с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа. Результаты процесса автономного заживления оценивали по морфологическим критериям, таким как исчезновение раскрытия надреза по данным оптической микроскопии и восстановление непрерывности и топографии поверхности по данным конфокальной микроскопии. Результаты оптических исследований поверхностей пленок представлены далее (Рисунок 3.35, Рисунок 3.36, Рисунок 3.37, Рисунок 3.38, Рисунок 3.39, Рисунок 3.40, Рисунок 3.41, Рисунок 3.42, Рисунок 3.43, Рисунок 3.44, Рисунок 3.45, Рисунок 3.46).



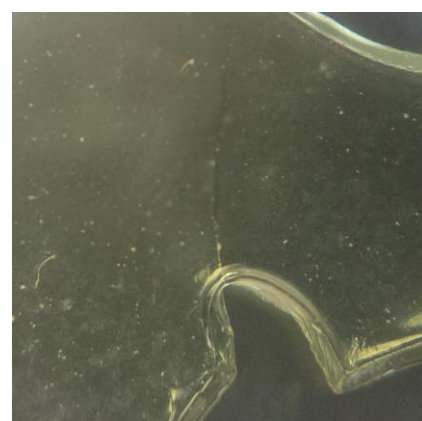
(a)



(б)

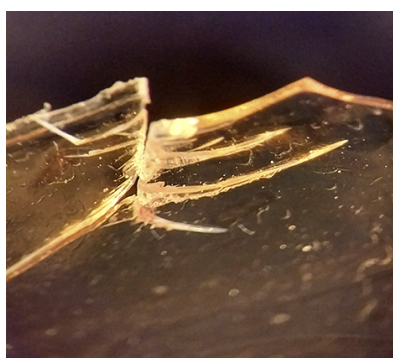


(в)



(г)

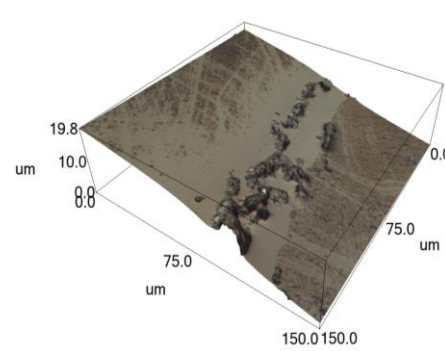
Рисунок 3.35 – Автономное внутреннее заживление модельных безметалльных образцов: изображения, полученные с помощью оптического микроскопа (а) до и (б) после заживления Сополимера 2, (в) до и (г) после заживления Сополимера 3



(a)

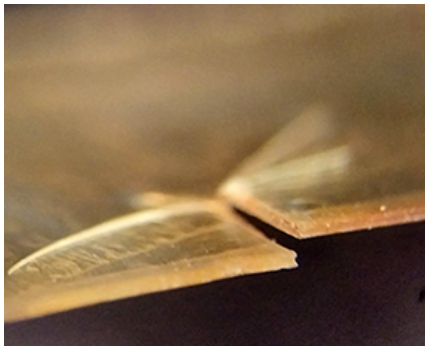


(б)

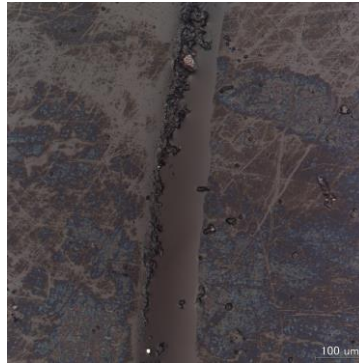


(в)

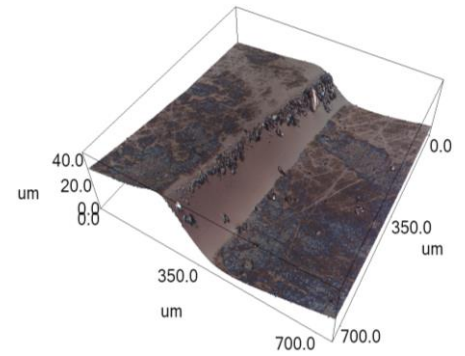
Рисунок 3.36 – Автономное внутреннее заживление CoA-Сополимера 2: изображения, полученные с помощью оптического микроскопа (а) до заживления, (б) изображение области трещины после заживления, полученное с помощью лазерного сканирующего микроскопа, и (в) конфокальное изображение ее поверхности



(a)

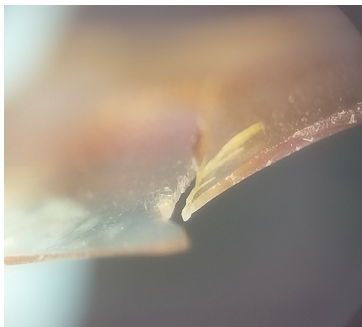


(б)

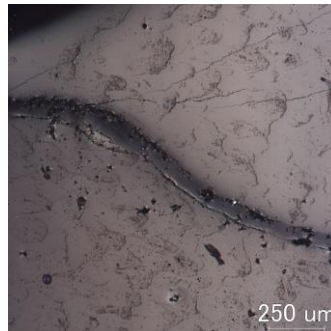


(в)

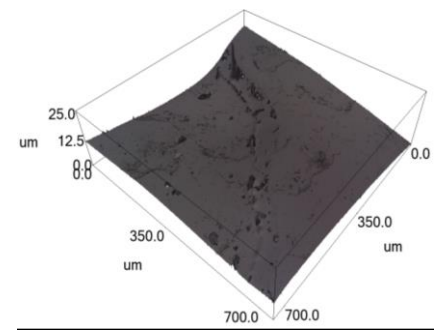
Рисунок 3.37 – Автономное внутреннее заживление CoA-Сополимера 3: изображения, полученные с помощью оптического микроскопа (а) до заживления, (б) изображение области трещины после заживления, полученное с помощью лазерного сканирующего микроскопа, и (в) конфокальное изображение ее поверхности



(a)



(б)



(в)

Рисунок 3.38 – Автономное внутреннее заживление Co-Сополимера 1: изображения, полученные с помощью оптического микроскопа (а) до заживления, (б) изображение области трещины после заживления, полученное с помощью лазерного сканирующего микроскопа, и (в) конфокальное изображение ее поверхности

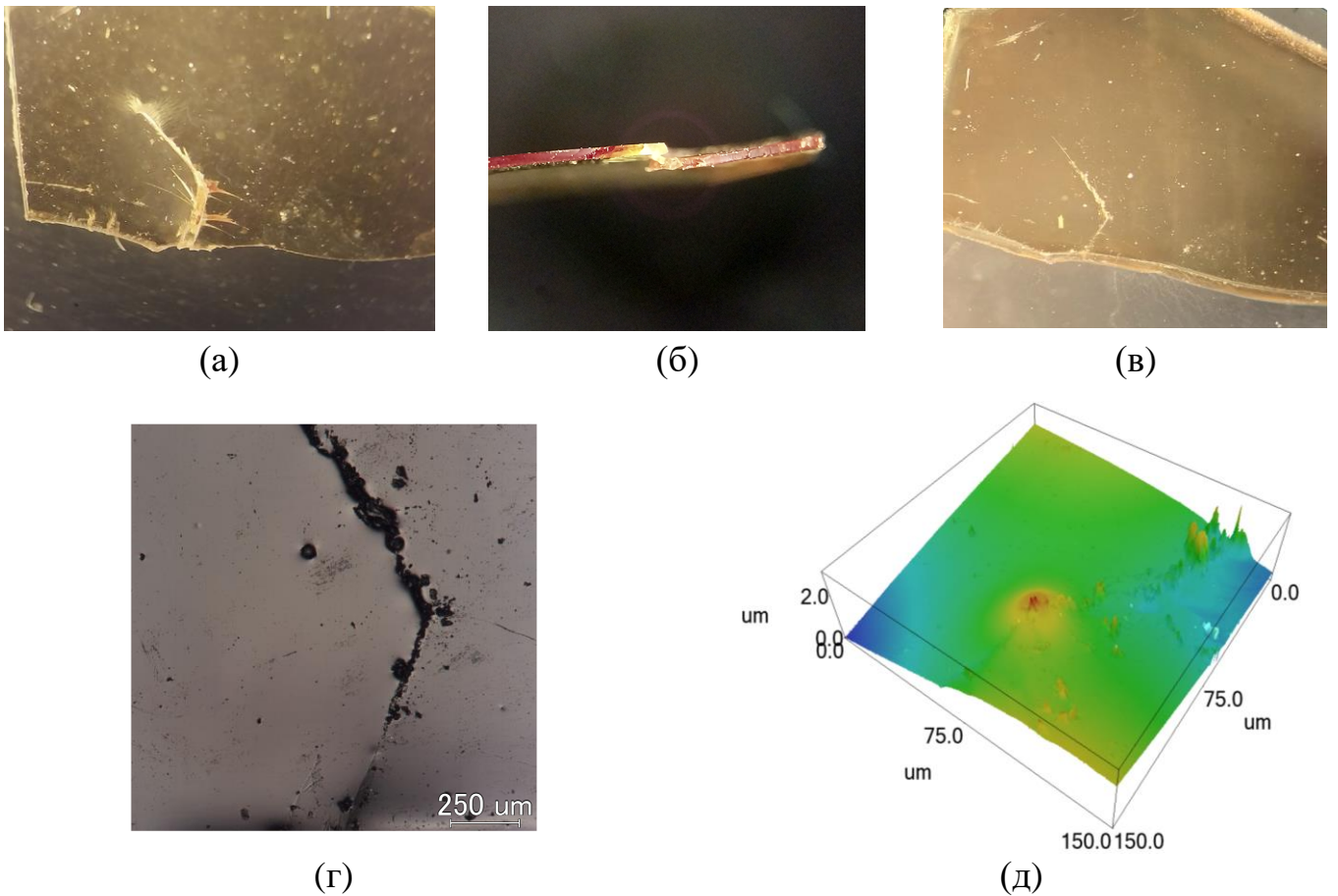


Рисунок 3.39 – Автономное внутреннее заживление Co-Сополимера 2: изображения, полученные с помощью оптического микроскопа (а-б) до и (в) после заживления, (г) изображение области трещины после заживления, полученное с помощью лазерного сканирующего микроскопа, и (д) конфокальное изображение ее поверхности

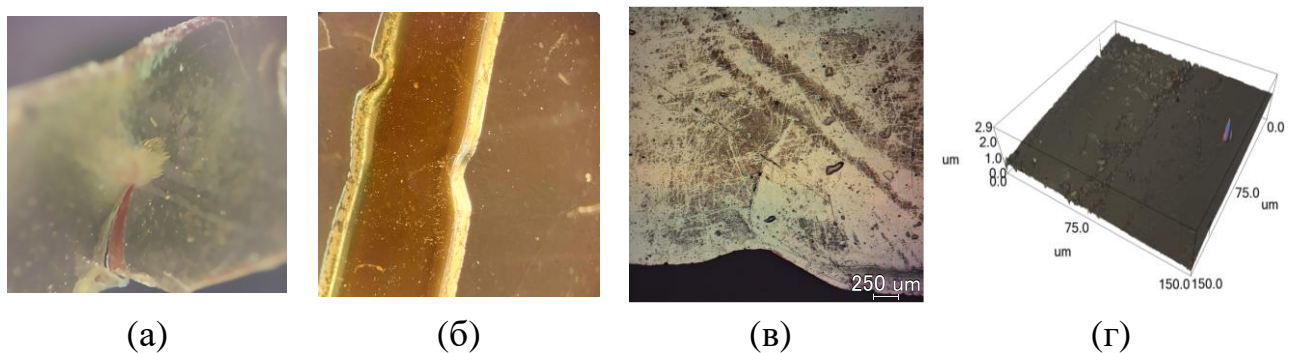


Рисунок 3.40 – Автономное внутреннее заживление Co-Сополимера 3: изображения, полученные с помощью оптического микроскопа (а) до и (б) после заживления, (в) изображение области трещины после заживления, полученное с помощью лазерного сканирующего микроскопа, и (г) конфокальное изображение ее поверхности

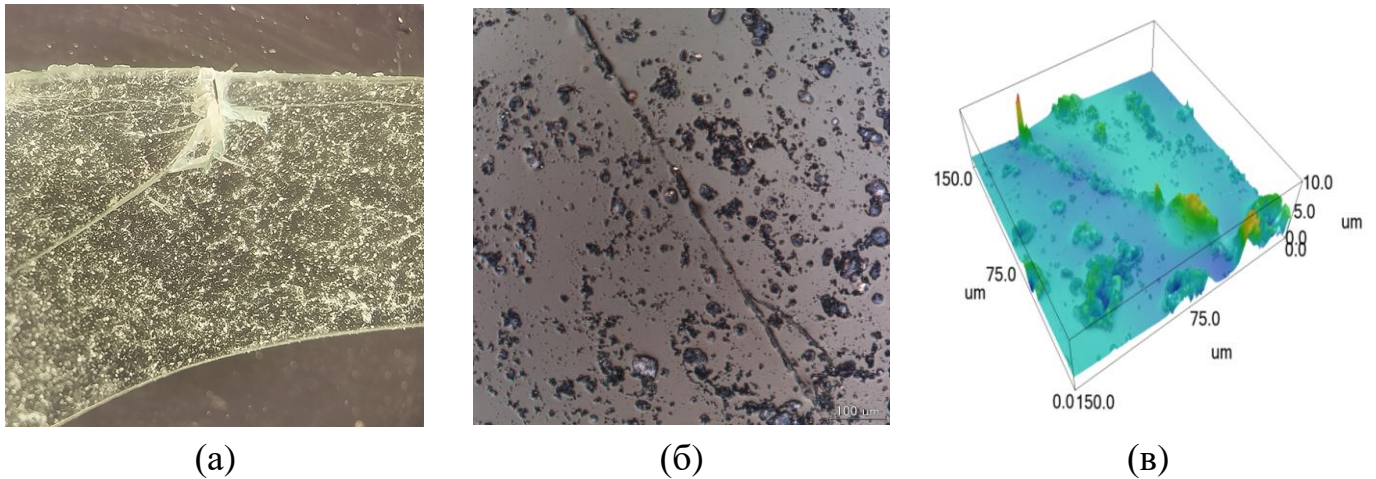


Рисунок 3.41 – Автономное внутреннее заживление Cu-Сополимера 1: изображения, полученные с помощью оптического микроскопа (а) до заживления, (б) изображение области трещины после заживления, полученное с помощью лазерного сканирующего микроскопа, и (в) конфокальное изображение ее поверхности

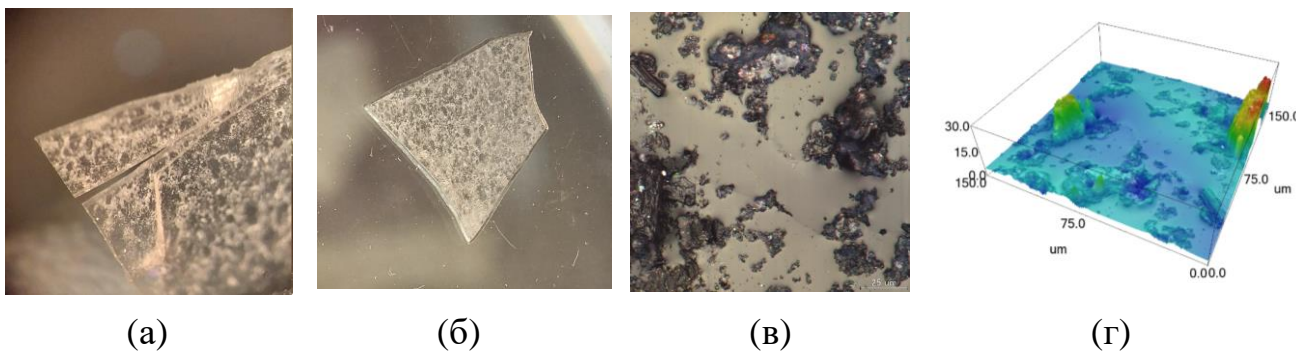
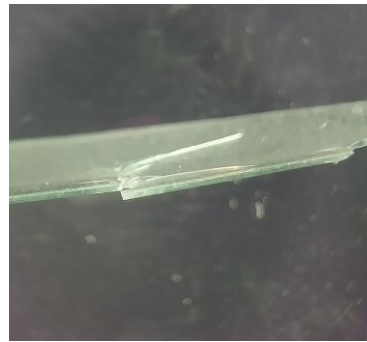


Рисунок 3.42 – Автономное внутреннее заживление Cu-Сополимера 2: изображения, полученные с помощью оптического микроскопа (а) до и (б) после заживления, (в) изображение области трещины после заживления, полученное с помощью лазерного сканирующего микроскопа, и (г) конфокальное изображение ее поверхности



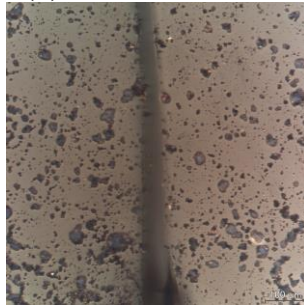
(a)



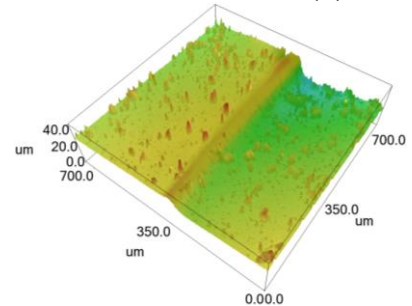
(б)



(в)



(г)

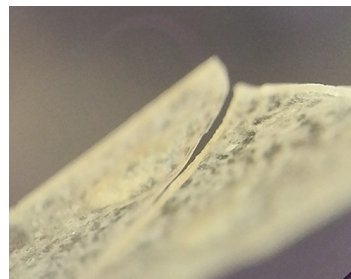


(д)

Рисунок 3.43 – Автономное внутреннее заживление Cu-Сополимера 3: изображения, полученные с помощью оптического микроскопа (а-б) до и (в) после заживления, (г) изображение области трещины после заживления, полученное с помощью лазерного сканирующего микроскопа, и (д) конфокальное изображение ее поверхности



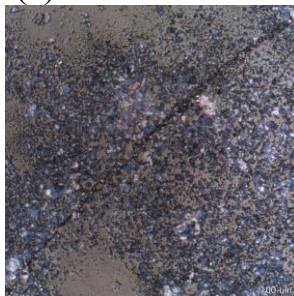
(a)



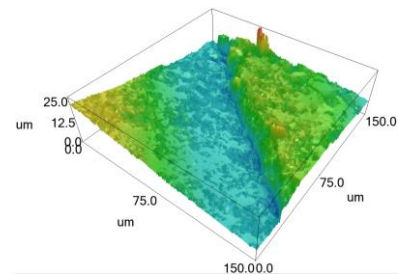
(б)



(в)



(г)



(д)

Рисунок 3.44 – Автономное внутреннее заживление Ni-Сополимера 1: изображения, полученные с помощью оптического микроскопа (а-б) до и (в) после заживления, (г) изображение области трещины после заживления, полученное с помощью лазерного сканирующего микроскопа, и (д) конфокальное изображение ее поверхности

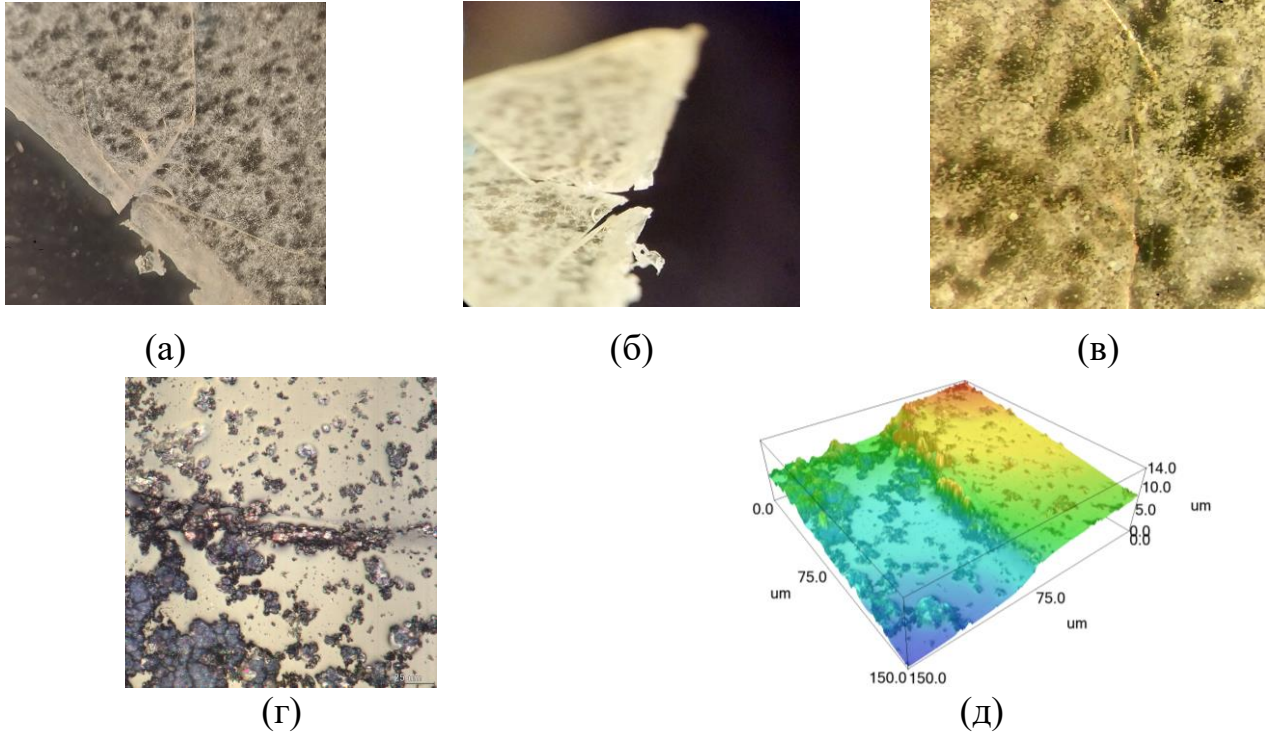


Рисунок 3.45 – Автономное внутреннее заживление Ni-Сополимера 2: изображения, полученные с помощью оптического микроскопа (а-б) до и (в) после заживления, (г) изображение области трещины после заживления, полученное с помощью лазерного сканирующего микроскопа, и (д) конфокальное изображение ее поверхности

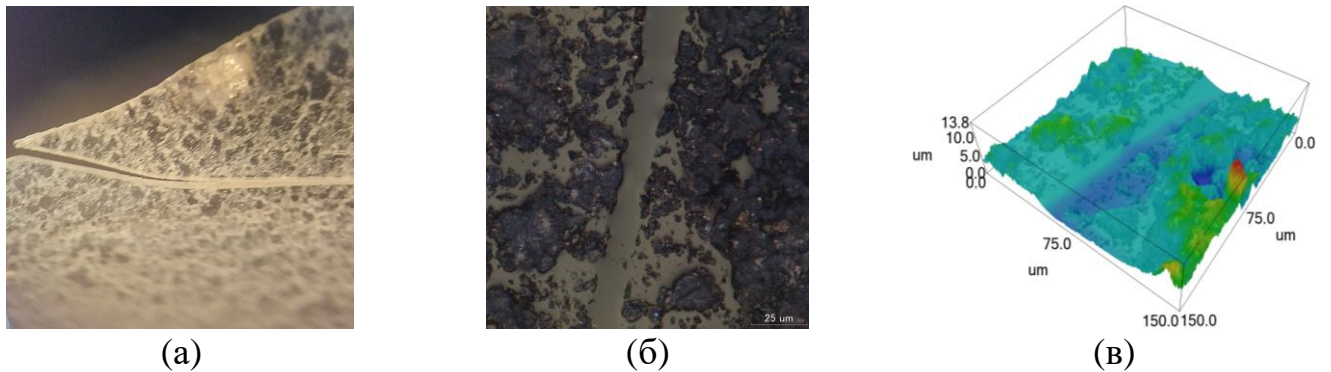


Рисунок 3.46 – Автономное внутреннее заживление Ni-Сополимера 3: изображения, полученные с помощью оптического микроскопа (а) до заживления, (б) изображение области трещины после заживления, полученное с помощью лазерного сканирующего микроскопа, и (в) конфокальное изображение ее поверхности

Как видно из результатов оптических исследований, для всех образцов трещина затягивается за трое суток, практически не оставляя видимых следов. Конфокальные изображения этой области также подтверждают восстановление непрерывности поверхности.

3.4.2 Механические характеристики и рН-иницируемое заживление

Одним из традиционных методов количественной оценки эффективности самовосстановления является сравнение значений максимальной прочности и модуля упругости зажившего образца (σ_h , E_h) с соответствующими значениями для исходного образца (σ_0 , E_0). Процесс заживления ускорился с помощью 1М раствора HCl. Смачивание области разрыва HCl приводит к протонированию функциональных групп [158], а также изменению координационного окружения металлоузлов, тем самым ускоряя перестройку обратимых связей на границе раздела.

После испытаний на разрыв две части образца приводились в контакт, а область разрыва смачивалась 1М раствором HCl (Рисунок 3.47).

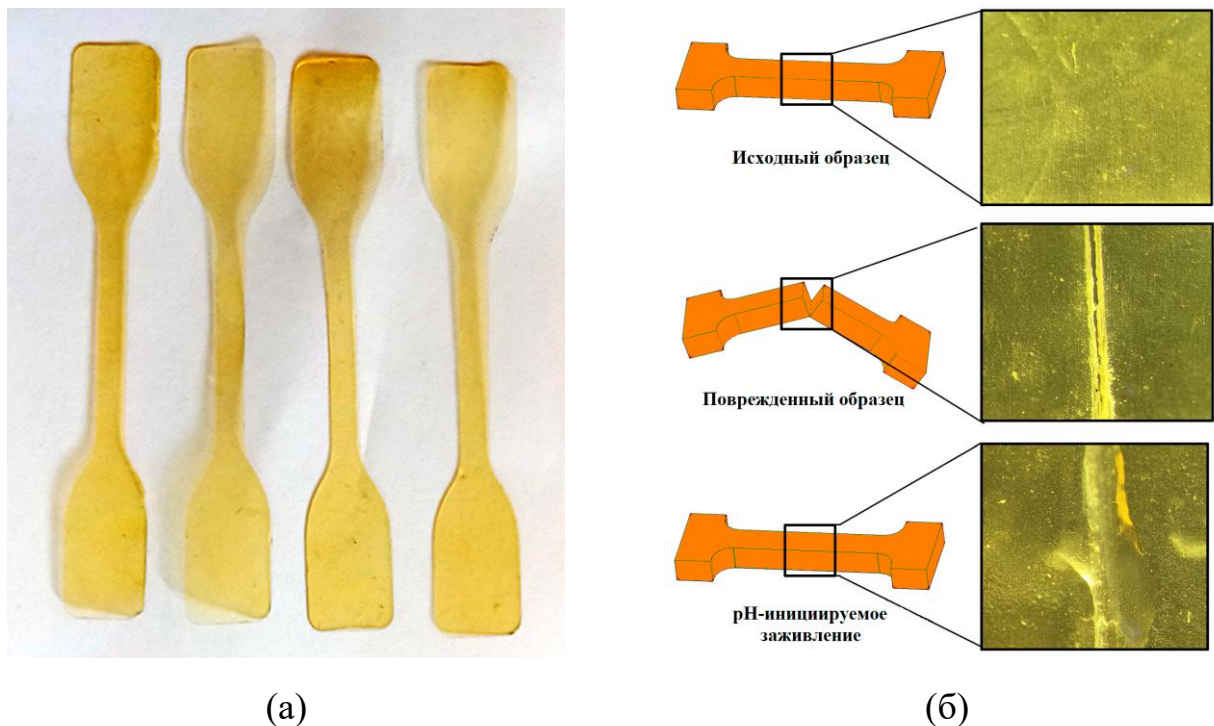


Рисунок 3.47 – (а) Образцы для разрывных испытаний, (б) рН-иницируемое заживление

Ввиду высокой чувствительности модуля упругости к пластифицирующему действию влаги в сравнении с прочностью на разрыв, количественная оценка эффективности заживления проводилась только по сохранению максимальной

прочности образцов в соответствии с выражением (2.1). В целом для оценки эффективности процесса заживления с точки зрения восстановления исходной структуры необходимо сравнивать именно предел прочности на разрыв (или максимальную прочность), чтобы определить их устойчивость к критическим напряжениям и возможность практического применения. Это объясняется тем, что прочность в первом приближении определяется сшивкой образца, а модуль упругости – кинетической гибкостью цепей [159].

Таблица 3.11 демонстрирует физико-механические характеристики полученных сополимеров, а также эффективности заживления. Результаты испытаний свидетельствуют о том, что все металлополимерные образцы обладают высокими прочностными характеристиками и способностью к рН-инициируемому заживлению.

Таблица 3.11 – Результаты испытаний на растяжение и эффективность самозаживления

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

Как видно из результатов испытаний на растяжение, эффективность заживления сополимеров с комплексами кобальта (Со-Сополимер 2, Со-Сополимер 3) превосходит эффективность соответствующих модельных сополимеров, содержащих только ионы кобальта в цепи (СоА-Сополимер 2 и СоА-Сополимер 3). Более того, «исходные» модельные сополимеры демонстрируют еще более низкую эффективность заживления, чем металлополимеры СоА-Сополимер 2 и СоА-Сополимер 3 (без фенилтерпиридинового лиганда).

Согласно данным оценки эффективности заживления, пленки сополимеров акриловой кислоты и акриламида способны к частичному восстановлению разрыва за счёт гидратации, водородных и ионных взаимодействий, однако при отсутствии динамических узлов сшивки образование связей вдоль границы трещины остается довольно ограниченным. Существенное увеличение эффективности восстановления в сериях металлополимеров указывает на появление дополнительного механизма, повышающего вероятность формирования большего количества межцепных связей в зоне контакта после повреждения.

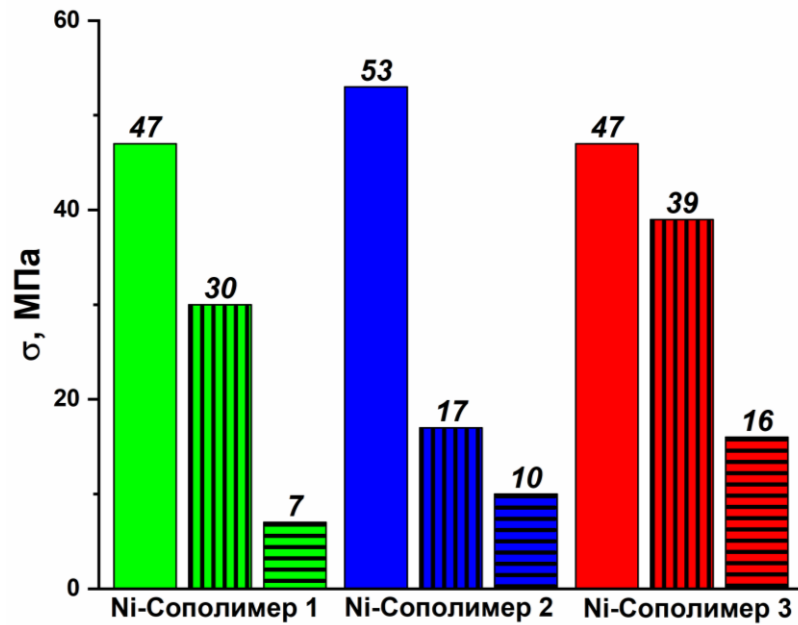
Ключевой особенностью данных систем является тот факт, что включение фенилтерпиридиновых металлокомплексов в полимерные цепи позволяет повысить эффективность процесса заживления до двух раз по сравнению с металлополимерами, не содержащими лиганда фенилтерпиридина (Таблица 3.11, Со-Сополимер 3 и СоА-Сополимер 3). Это указывает на принципиальную важность не только наличия координационного узла в системе, но и его архитектуры. Таким образом, координация металлоцентра фенилтерпиридином, вероятно, как и упоминалось ранее, приводит к повышению лабильности узла обратимой сшивки, что будет благоприятствовать процессам образования межцепных связей при контакте поверхностей после повреждения. Дополнительно следует отметить, что введение лиганда фенилтерпиридина, как было продемонстрировано в разделе 3.3, устраняет ингибирующее влияние переходного металла на свободнорадикальную полимеризацию и обеспечивает более высокие конверсии. В этом смысле координация узла фенилтерпиридином сочетает в себе два преимущества. На стадии получения сополимера она стабилизирует протекание процессов в

классическом свободнорадикальном режиме без реакций одноэлектронного гашения радикалов, а в конечном продукте – повышает эффективность заживления, что согласуется с общим влиянием координационной архитектуры узла на локальные взаимодействия и однородность формируемой структуры.

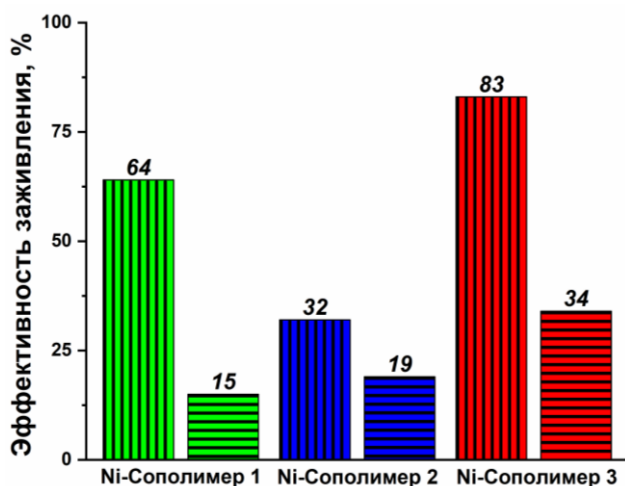
В целом результаты разрывных испытаний демонстрируют классический баланс, при котором эффективность восстановления возрастает с уменьшением прочностных характеристик. Однако следует отметить, что даже серия сополимеров, демонстрирующих максимальные прочностные характеристики (Cu-Сополимеры, свыше 110 МПа), обладает автономным внутренним восстановлением при комнатной температуре во влажной среде.

Серия сополимеров с комплексом никеля (Ni-Сополимеры) характеризуется меньшей исходной прочностью по сравнению как с безметалльными сополимерами, так и с другими металлосополимерами, однако демонстрирует наибольшую эффективность восстановления после рН-инициируемого заживления. Это указывает на различие факторов, определяющих прочность образца и эффективность его заживления. Прочность таких образцов, предположительно, обусловлена долей наиболее стабильных координационных узлов, в то время как эффективность заживления, напротив, определяется их лабильностью, то есть способностью к обратимому формированию связей на границе раздела в зоне трещины. Координационные металлоузлы Ni-Сополимеров, вероятнее всего, обладают наиболее благоприятным балансом устойчивости и способности к реорганизации.

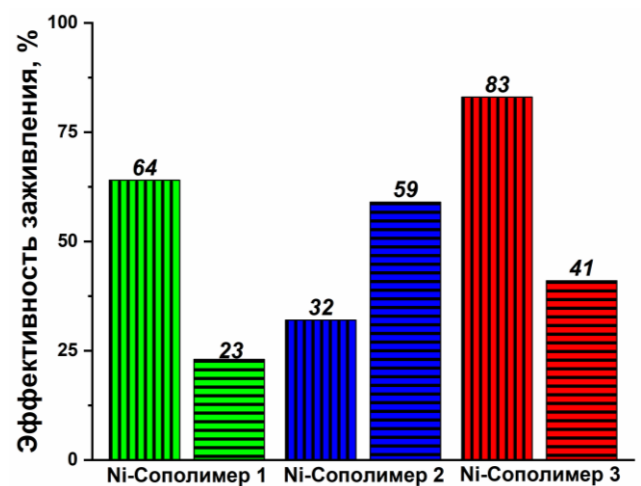
Для серии Ni-Сополимеров была оценена эффективность повторного рН-инициируемого заживления, поскольку одним из основных преимуществ внутреннего заживления перед внешним является возможность многократного восстановления (Рисунок 3.48). Повторные разрывы образцов происходили на месте первоначальной трещины. Образцы продемонстрировали способность к повторному заживлению с восстановлением до 34% от первоначальной прочности после второго разрыва.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3.48 – (а) Прочность на разрыв сополимеров, содержащих комплекс никеля (Ni-Сополимеры), (б) эффективность заживления относительно прочности исходного образца и (в) относительная эффективность после каждого заживления (отсутствие штрихов соответствует исходному образцу, вертикальная штриховка соответствует заживлению после первого разрыва, горизонтальная штриховка соответствует заживлению после второго разрыва)

Кроме того, необходимо отметить наибольшую эффективность рН-инициируемого заживления сополимеров с избытком звеньев акриловой кислоты для каждой серии (все серии Сополимеров 3). Это может быть обусловлено тем, что координация металлоцентров именно с карбоксильными группами является

более вероятной. При увеличении доли звеньев акриловой кислоты возрастает и их концентрация в области трещины, что повышает вероятность образования межцепных связей через координационные металлоузлы и тем самым эффективность заживления (Рисунок 3.49).

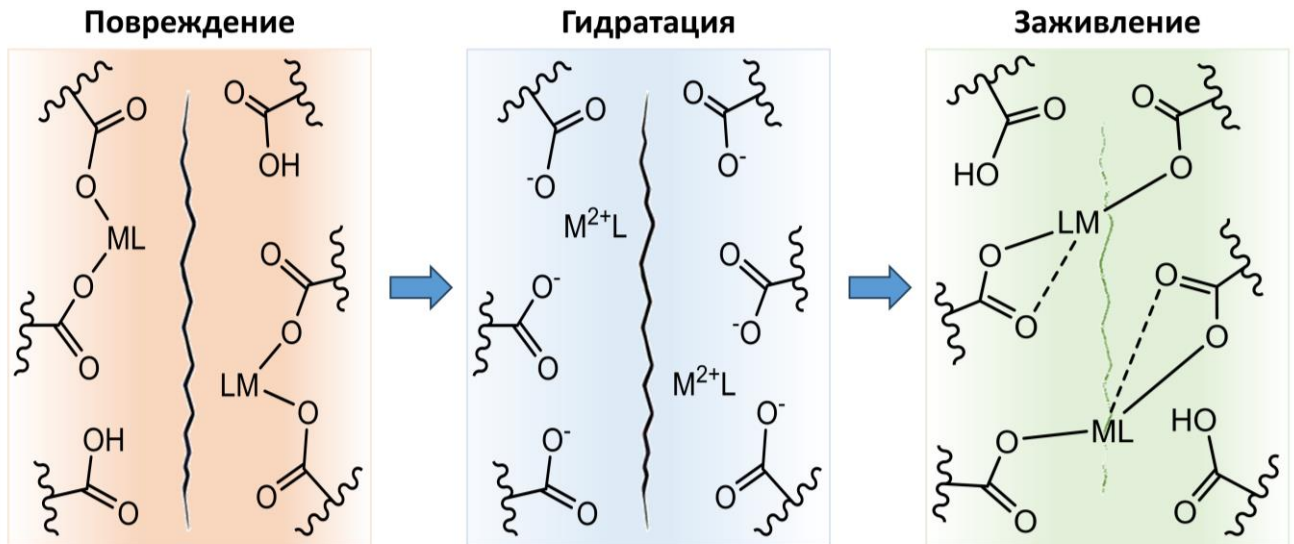


Рисунок 3.49 – Обратимое связывание металлоцентров с функциональными группами сополимера

Важно также подчеркнуть, что pH-иницируемое заживление обладает рядом отличительных особенностей в контексте металлополимеров. В данном случае оно будет сопровождаться не только протонированием функциональных групп полимера, но и изменением координационного окружения металлоузлов. В кислой среде протекает частичная диссоциация металл-карбоксилатных связей и перестройка координационного окружения ионов металлов. Это приводит к росту локальной сегментальной подвижности цепей и облегчает реорганизацию межцепных взаимодействий на поверхности трещины. Нельзя исключать также и образование в зоне повреждения и смачивания соляной кислотой ионных форм металла, взаимодействующих с функциональными группами полимера. Однако, в отличие от подходов, связанных с импрегнированием полимеров солями различных переходных металлов, введение металлоцентра в полимерные цепи на стадии синтеза обеспечивает их более равномерное распределение в конечном

продукте, что повышает вероятность участия координационных узлов в процессах заживления на границах трещины.

Следует добавить, что метод оценки самовосстановления посредством разрывных испытаний, хотя и является показательным, имеет недостаток, заключающийся в частичной потере исходной геометрии образца в зоне разрыва. Это явление приводит к заниженным результатам эффективности восстановления исходных прочностных характеристик. Тем не менее, образцы продемонстрировали хорошую эффективность рН-инициируемого заживления с рекордными значениями исходной прочности на разрыв (более 100 МПа).

Выводы по разделу 3.4

Продemonстрировано, что модельные системы и металлосополимеры, содержащие комплексы фенилтерпиридина, обладают автономным внутренним заживлением. Образцы затягивают сквозную трещину во влажной атмосфере при комнатной температуре с восстановлением непрерывности поверхности по данным оптической и конфокальной микроскопии. Количественная оценка эффективности рН-инициируемого заживления была проведена путем сравнения максимальной прочности исходного образца с заживленным. Полученные металлополимерные образцы обладают высокими прочностными характеристиками, при этом многие из них демонстрируют рекордные значения прочности на разрыв среди известных систем, обладающих самовосстановлением. Установлено последовательное повышение эффективности заживления как при введении металлоцентра в полимерные цепи, так и при его координации с фенилтерпиридином. Наиболее высокие значения эффективности заживления достигаются для Ni-Сополимеров (до 83%), которые при этом обладают наименьшими показателями прочности. Это указывает на принципиальное различие факторов, определяющих прочностные характеристики и способность к обратимому разрыву и образованию новых связей в области трещины. Также для образцов Ni-Сополимеров экспериментально подтверждена возможность повторного восстановления (до 34% от исходной прочности после второго цикла). Общая тенденция повышения эффективности

заживления в каждой из серий связана с увеличением доли звеньев акриловой кислоты (серии Сополимеров 3), что согласуется с повышением вероятности участия карбоксильных групп в формировании обратимых взаимодействий с металлоцентрами в области повреждения. Совокупность полученных экспериментальных результатов подтверждает, что архитектура обратимого координационного металлоузла и состав сополимеров являются ключевыми параметрами, позволяющими совместить высокую исходную прочность плёнок со способностью к самозаживлению.

3.5 Исследование механизма самозаживления

В предыдущем подразделе была установлена зависимость эффективности заживления от природы металлоцентра, состава сополимера и архитектуры металлоузла. В частности, наибольшие значения эффективности восстановления прочности наблюдались для сополимеров, содержащих комплекс никеля, а координация металлоцентра фенилтерпиридином приводила к заметному росту эффективности заживления по сравнению с аналогичными сополимерами, содержащими только акрилатные металлоузлы. Кроме того, более высокая эффективность восстановления была характерна для сополимеров, содержащих избыток акрилатных звеньев, что указывает на существенную роль карбоксильных функциональных групп в процессах заживления. Примечательна также и способность к лучшему растворению получаемых гидрогелей сополимеров, содержащих фенилтерпиридин, по сравнению с модельными системами.

Данный раздел был посвящен выявлению физико-химических факторов, определяющих взаимосвязь структуры координационных металлоузлов и самозаживляющихся свойств. Для этого были получены и охарактеризованы различными физико-химическими методами сополимеры, содержащие до 7 масс. % комплекса акрилата никеля с фенилтерпиридином ($\text{NiAcr}_2\text{PhTry}$). В ходе работы были определены дзета-потенциал, гидродинамический радиус и вязкость сополимеров в водных растворах, а также изучены энергетическое состояние поверхности и гигроскопичность пленок. Совокупность полученных

экспериментальных данных позволила предложить механизм заживления исследуемых металлополимерных систем.

3.5.1 Физико-химическая характеристика металлосополимеров с повышенным содержанием комплекса фенилтерпиридина

Увеличение содержания комплекса акрилата никеля с фенилтерпиридином в реакционной смеси приводит к образованию более развитой сети обратимых координационных металлоузлов. Несмотря на рост содержания металлокомплекса до 7 масс. %, сохранялась способность гидрогелей переходить в водную фазу благодаря динамическому характеру сшивок. Помимо этого, сополимер, содержащий избыток акриловой кислоты и 3 масс.% комплекса никеля (Ni3-Сополимер 3), растворялся быстрее безметалльного аналога (Рисунок 3.50, а, б). Помутнение растворов при 5–7 масс. % комплекса (Рисунок 3.50, в) может быть обусловлено появлением заметной доли рассеивающих надмолекулярных доменов, тогда как их осветление после удаления растворителя при получении пленки (Рисунок 3.50, г) указывает на частичную перестройку вторичных структур при изменении состава водной фазы. Таблица 3.12 и Таблица 3.13 демонстрируют результаты элементного анализа и гель-проникающей хроматографии полученных сополимеров с варьируемым содержанием металлокомплекса NiAcr₂PhTpy. Согласно рассчитанным по данным элементного анализа составам, увеличение содержания комплекса до 7 масс. % в сополимерах с избытком звеньев акриловой кислоты сопровождается немонотонным изменением доли остаточного растворителя в плёнках. При введении 1 масс. % комплекса (Ni-Сополимер 3) количество остаточной воды заметно снижается по сравнению с безметалльным Сополимером 3, что можно связать увеличением плотности сшивки. При дальнейшем увеличении содержания комплекса количество остаточного растворителя возрастает и становится сопоставимым с образцом Сополимера 3, что, вероятно, связано с увеличением количества локально связанной воды вследствие возникновения множественных координационных центров.



(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 3.50 – (а) Раствор модельного безметалльного Сополимера 3 спустя сутки, (б) раствор Ni3-Сополимера 3 спустя сутки, (в) растворы сополимеров с повышенным содержанием комплекса акрилата никеля с фенилтерпиридином (слева направо: Ni3-Сополимер 3, Ni4-Сополимер 3, Ni5-Сополимер 3, Ni7-Сополимер 3), (г) полученные сушкой на воздухе пленки

Таблица 3.12 – Состав металлосополимеров с варьируемым содержанием комплекса акрилата никеля и фенилтерпиридина

Образец	Содержание элементов, масс. %				Соотношение (%/%)	
	C	H	N	Ni	AM/AK/MCM/Вода	AM/AK/MCM
Сополимер 3*	43,5	6,7	2,7	0	13,3/70,9/0/15,8	15,8/84,2/0
Ni-Сополимер 3*	44,4	6,4	2,9	0,027	14,6/73,3/0,1/12,0	16,6/83,3/0,1
Ni3-Сополимер 3	43,6	6,4	2,6	0,081	13,0/72,5/0,7/13,8	15,1/84,1/0,8
Ni4-Сополимер 3	44,3	6,6	2,7	0,101	13,2/71,1/0,8/14,9	15,6/83,5/1,0
Ni5-Сополимер 3	43,5	6,6	2,8	0,137	13,5/69,3/1,1/16,1	16,1/82,6/1,3
Ni7-Сополимер 3	44,1	6,6	2,8	0,195	13,2/69,6/1,6/15,5	15,7/82,4/1,9

AM – звенья акриламида, АК – звенья акриловая кислоты, MCM – звенья металлосоодержащего мономера

*данные из таблицы 3.6.

Таблица 3.13 – Молекулярно-массовые характеристики сополимеров с повышенным содержанием комплекса акрилата никеля и фенилтерпиридина

Образец	M_n , Да	M_w , Да	PDI
Ni3-Сополимер 3	20000	164000	8,2
Ni4-Сополимер 3	30000	180000	6,1
Ni5-Сополимер 3	21000	190000	9,0
Ni7-Сополимер 3	26000	271000	10,4

Результаты гель-проникающей хроматографии зольной части также демонстрируют образование высокомолекулярных продуктов. При этом значения среднечисловых молекулярных масс для данной серии образцов лежат в достаточно небольшом диапазоне (160-190 кДа).

ИК-спектры для образцов пленок полимеров с варьируемым содержанием металлокомплекса были получены в режиме НПВО (Рисунок 3.51). На всех спектрах можно отметить наличие тех же характеристических полос поглощения, которые наблюдаются и на спектрах Ni-Сополимера 3 (Рисунок 3.12), увеличение количества металлокомплекса в сополимере не приводит к смещению полос, однако полосы амид I (ν C=O + ν C-N) и амид II (ν CN + δ N-H) становятся менее выраженными из-за снижения относительного количества акриламидных звеньев в системе.

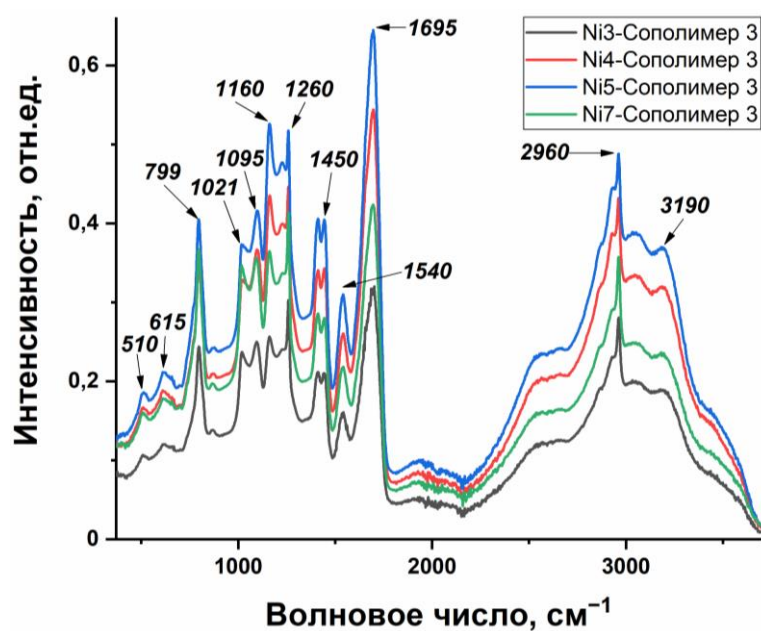


Рисунок 3.51 – ИК-спектры сополимеров с варьируемым содержанием комплекса NiAc₂PhTru

Рисунок 3.52 демонстрирует спектры поглощения пленок сополимеров с варьируемым содержанием металлокомплекса.

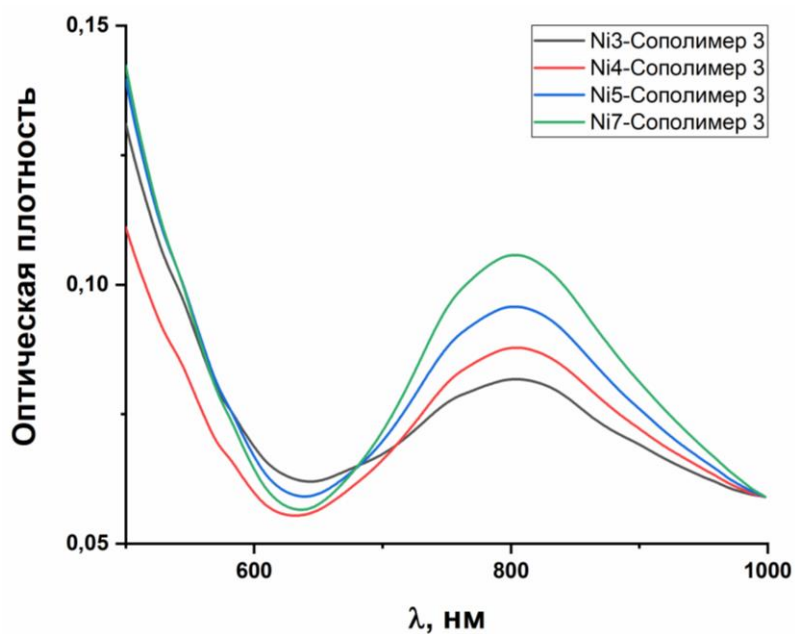


Рисунок 3.52 – Электронные спектры поглощения сополимеров с варьируемым содержанием комплекса NiAc₂PhTru

На спектрах поглощения наблюдается увеличение интенсивности полосы в области 800 нм при повышении содержания комплекса в сополимере. Данная полоса связана с электронными переходами координационного узла никеля(II), а рост её оптической плотности отражает увеличение концентрации металлокомплекса в плёнке.

Термические исследования сополимеров с варьируемым содержанием металлокомплекса акрилата никеля и фенилтерпиридина были проведены с помощью методов ДСК и ТГА (Рисунок 3.53, Рисунок 3.54).

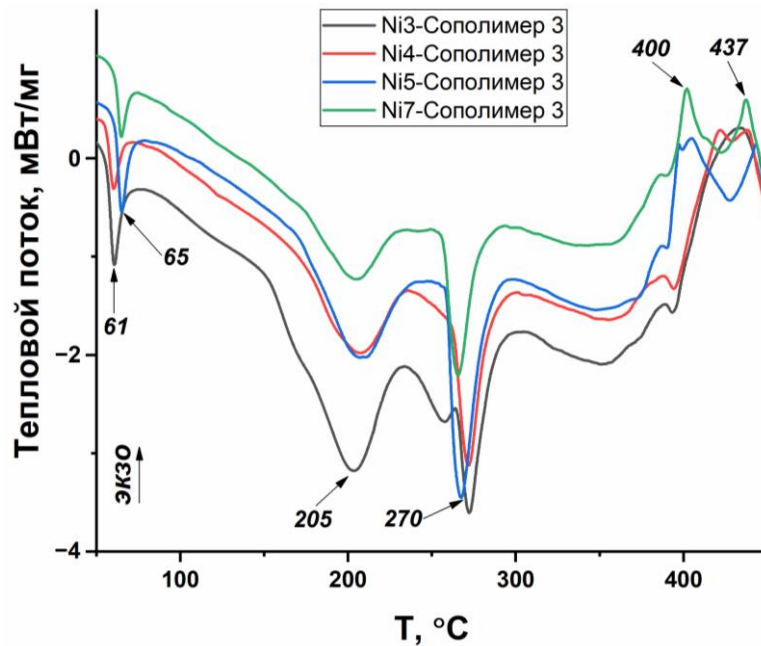


Рисунок 3.53 – Кривые ДСК сополимеров с варьируемым содержанием комплекса $\text{NiAcr}_2\text{PhTru}$

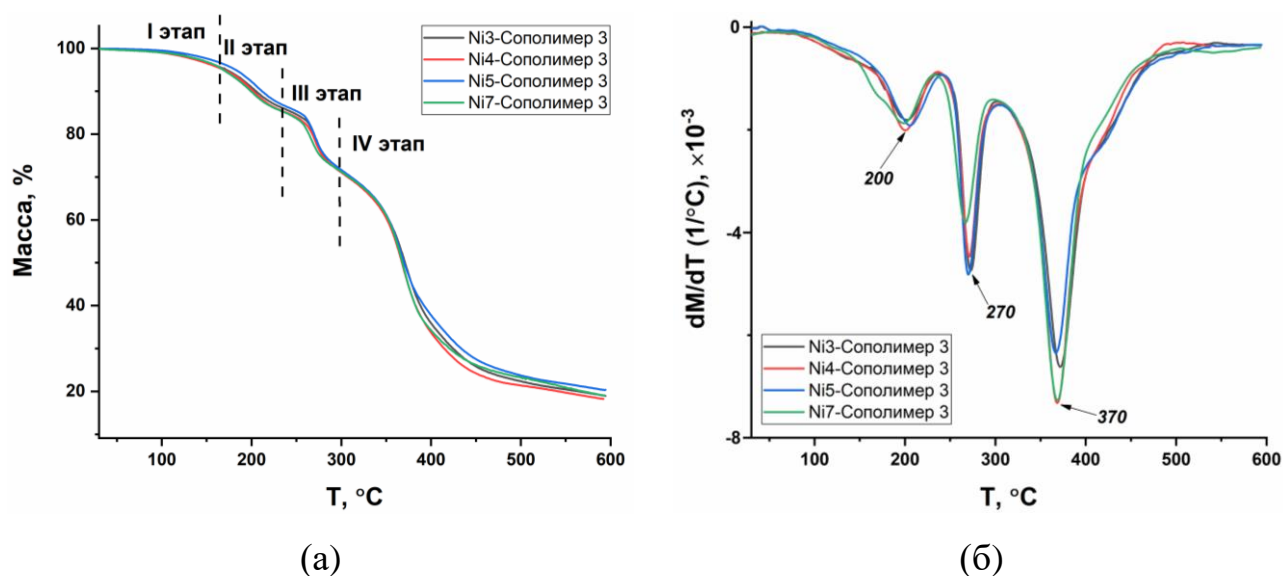


Рисунок 3.54 – Кривые (а) ТГА и (б) ДТГ сополимеров с варьируемым содержанием комплекса $\text{NiAc}_2\text{PhTru}$

Разложение образцов сополимеров также проходит в четыре стадии, связанные с частичной потерей растворителя на первой (до 150 °C), процессами имидизации на второй (до 230 °C с эндотермическим пиком 200 °C), процессами образования ангидридов кислот (до 310 °C с эндотермическим пиком 270 °C) на третьей и декарбоксилированием и разложением основной полимерной цепи на четвертой стадиях. Как и для Ni-Сополимера 3 (Рисунок 3.24), на кривых ДСК наблюдаются экзотермические максимумы свыше 400 °C, что может соответствовать разложению ранее образовавшегося ангидрида. Увеличение содержания карбоксильных групп приводит к смещениям эндотермического пика при 272 °C для Ni3-Сополимера 3 до 265 °C для Ni7-Сополимера 3 и эндотермического пика при 61 °C для Ni3-Сополимера 3 до 65 °C для Ni7-Сополимера 3.

3.5.2 Исследование свойств растворов металлосополимеров

Для понимания механизма самозаживления растворы сополимеров были проанализированы с помощью методов электрофоретического и динамического рассеяния света и вискозиметрии.

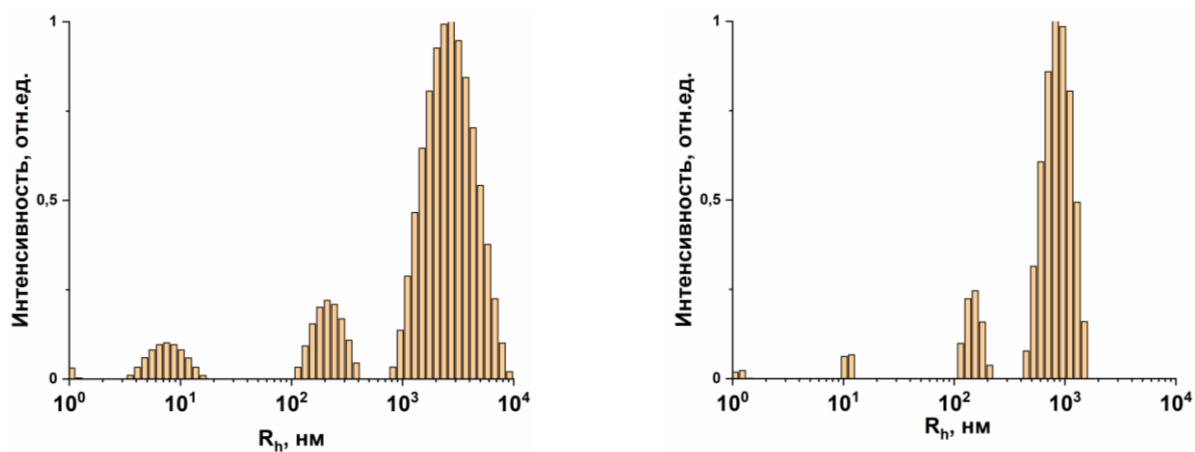
Для оценки влияния включения металлокомплексов на заряд макромолекул в водной среде растворы Со-Сополимера 3 и его модельных аналогов были исследованы с помощью электрофоретического рассеяния света (Таблица 3.14).

Таблица 3.14 – Дзета-потенциалы растворов сополимеров

Образец	Дзета-потенциал, мВ
Сополимер 3	-35,5
СоА-Сополимер 3	-28,0
Со-Сополимер 3	-17,6

Раствор безметалльного Сополимера 3 обладает наибольшим (по модулю) значением дзета-потенциала (-35,5 мВ) благодаря частичной диссоциации карбоксильных групп. Введение ионов Co^{2+} в полимерные цепи посредством сополимеризации с акрилатом кобальта приводит к экранированию отрицательного заряда и уменьшению дзета-потенциала по его величине до – 28,0 мВ. Такое снижение электрофоретической подвижности может быть связано с координацией ионов металла с карбоксильными группами. Интересно отметить дальнейшее снижение величины дзета-потенциала при введении лиганда фенилтерпиридина. Вероятно, координация металлоузлов фенилтерпиридином может менять распределение противоионов и положение плоскости скольжения за счёт локально поляризованного металлоцентра и иной гидратации координационного окружения.

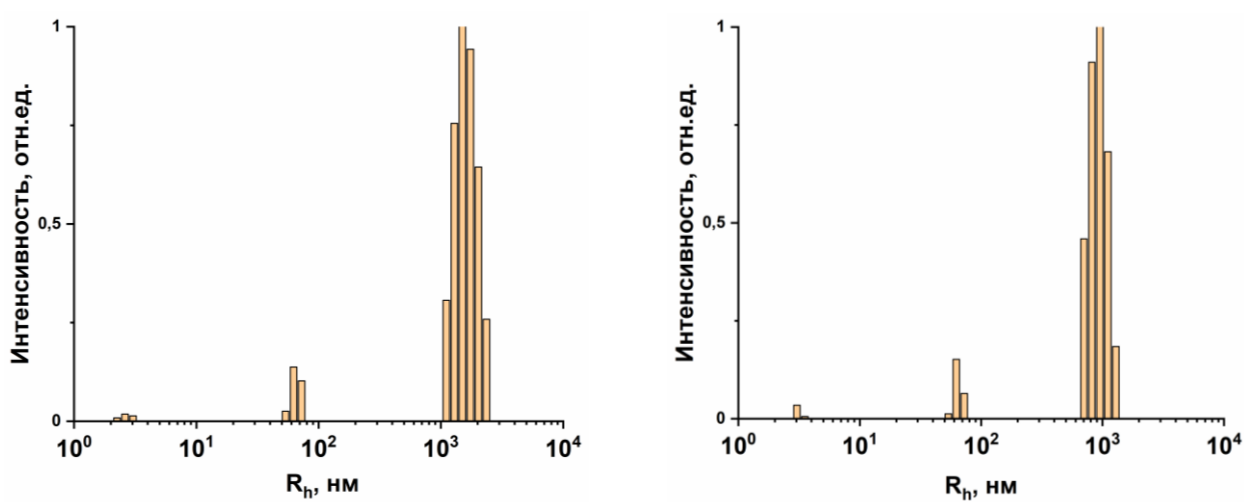
Методом динамического рассеяния света исследовали влияние введения металлокомплексов на гидродинамические характеристики сополимеров в водных растворах. Для оценки влияния архитектуры металлоузла и содержания металлокомплекса на гидродинамический радиус (R_h) макромолекул были исследованы растворы образцов Сополимера 3, СоА-Сополимера 3, Со-Сополимера 3 и образцов Ni-Сополимера 3, Ni3-Сополимера 3, Ni5-Сополимера 3, Ni7-Сополимера 3 (Рисунок 3.55, Рисунок 3.56).



(а)

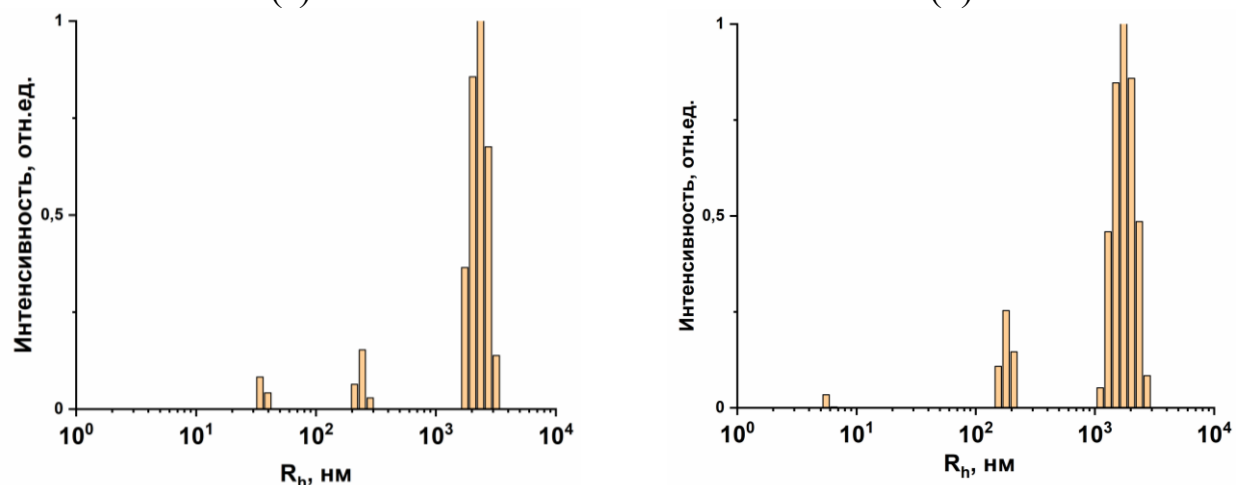
(б)

Рисунок 3.55 – ДРС растворов (а) СоА-Сополимера 3 и (б) Со-Сополимера 3



(а)

(б)



(в)

(г)

Рисунок 3.56 – ДРС растворов (а) Ni-Сополимера 3, (б) Ni3-Сополимера 3, (в) Ni5-Сополимера 3 и (г) Ni7-Сополимера 3

Полученная автокорреляционная функция для Сополимера 3 демонстрировала значительные отклонения от экспоненциального характера и высокий уровень шума, что может быть обусловлено присутствием в системе крупных, медленно-релаксирующих фракций, отражающих высокую степень гетерогенности раствора.

Включение ионов кобальта в полимерные цепи приводит к повышению гомогенности растворов (Рисунок 3.55, а), 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.

В то же время сополимеризация с металлокомплексом фенилтерпиридина сопровождается существенным сужением распределения гидродинамических радиусов (Рисунок 3.55, б), что может быть связано с ограничением межцепного координационного связывания при формировании металлоузлов, содержащих фенилтерпиридин. Данный эффект согласуется с дальнейшим снижением модуля ζ -потенциала, отражающим изменение эффективного электрокинетического состояния макромолекул при введении PhТру.

В целом для исследованных образцов наблюдается три характерных значения гидродинамических радиусов (Таблица 3.15).

Таблица 3.15 – Результаты ДРС-исследований растворов сополимеров

Образец	Rh₁, нм	Rh₂, нм	Rh₃, нм
CoA-Сополимер 3	8,122	226,4	2900
Co-Сополимер 3	12,79	167,3	900
Ni-Сополимер 3	2,817	67,51	1600
Ni3-Сополимер 3	3,277	67,50	1000
Ni5-Сополимер 3	36,86	263,4	2500
Ni7-Сополимер 3	6,002	194,6	1900

Увеличение размеров частиц приводит к большему рассеянию света, из-за чего наибольшей интенсивностью обладают супрамолекулярные макроструктуры с радиусом более 1000 нм. Наличие таких значений R_h для всех исследуемых образцов отражает появление крупноразмерной фракции надмолекулярных структур.

Улучшение автокорреляционной функции и возможность получить распределение гидродинамических радиусов для CoA-Сополимера 3 свидетельствуют о переходе макромолекул в более компактное, глобулоподобное состояние благодаря координационному связыванию цепей с помощью ионов Co^{2+} .

Гидродинамические радиусы порядка 160-230 нм могут соответствовать ассоциатам нескольких полимерных цепей, а радиусы 2-10 нм – одиночным макромолекулам.

Ключевой особенностью здесь является роль лиганда фенилтерпиридина в процессах структурообразования макромолекулы металлополимера. При включении лиганда фенилтерпиридина происходит усиление эффекта компактизации (Рисунок 3.55, Таблица 3.15). 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 CoA-Сополимера 3 к Со-Сополимеру 3.

Также интересно отметить и увеличение гидродинамического радиуса в области микронных значений при увеличении содержания металлокомплекса до 5-7 масс. %, что, скорее всего, связано с формированием укрупненных надмолекулярных объектов вследствие возрастания вероятности межцепных обратимых сшивок ионами металлов. Это согласуется с помутнением растворов

Ni5-Сополимера 3 и Ni7-Сополимера 3 (Рисунок 3.50), вызываемым в таком случае частичным осаждением таких структур.

Для оценки влияния включения иона металла в полимерные цепи на способность к диссоциации и набуханию макромолекулы были исследованы с помощью вискозиметрии растворы модельных сополимеров, содержащих избыток акриловой кислоты (Сополимер 3 и СоА-Сополимер 3), серии сополимеров с комплексом кобальта (Со-Сополимеры 1-3), а также серии сополимеров с избытком акриловой кислоты и с комплексом никеля (Ni-Сополимер 3 – Ni7-Сополимер 3). Провести вискозиметрические исследования растворов Сополимера 2 и СоА-Сополимера 2 не удалось ввиду его плохой растворимости и неомогенности.

Согласно выражениям (2.8)-(2.10), по данным времени истечения растворов различной концентрации рассчитывалась удельная вязкость, после чего строилась зависимость отношения концентрации к удельной вязкости ($c/\eta_{уд}$) от квадратного корня из концентрации раствора. Отрезок на оси ординат, отсекаемый данной прямой, соответствует значению A_{FS} , из которого можно найти меру полиэлектролитного набухания макромолекулы $1/A_{FS}$ [106].

Таблица 3.16 и Рисунок 3.57 демонстрируют подобные вычисления и зависимость, полученные для Ni-Сополимера 3, Таблица 3.17 – результаты вискозиметрических исследований для вышеуказанных образцов.

Таблица 3.16 – Результаты вискозиметрических исследований образца Ni-Сополимера 3

c, г/дл	t, с	$\eta_{уд}$	$c/\eta_{уд}$, г/дл	\sqrt{C}
0,062	324	3,44	0,018	0,25
0,031	221	2,03	0,015	0,18
0,015	160	1,19	0,013	0,12
0,010	135	0,85	0,012	0,10
0,007	117	0,60	0,011	0,08

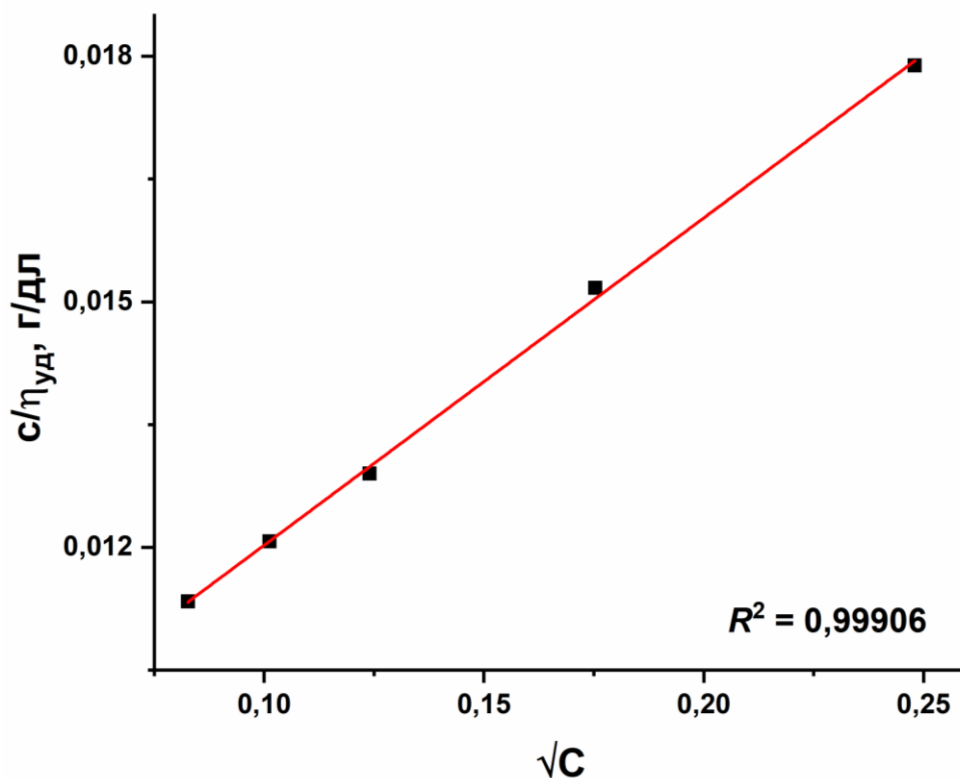


Рисунок 3.57 – Зависимость отношения концентрации к удельной вязкости от квадратного корня из концентрации раствора образца Ni-Сополимера 3

Таблица 3.17 – Результаты расчетов меры полиэлектролитного набухания $1/A_{FS}$

Образец	$1/A_{FS}, \text{ дл/г}$	Образец	$1/A_{FS}, \text{ дл/г}$
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

Результаты демонстрируют существенный рост меры набухания (оцениваемой через обратную константу уравнения Фуосса–Штрауса $1/A_{FS}$) исходной макромолекулы (Сополимер 3) при включении в полимерную цепь ионов кобальта, координированных с фенилтерпиридином (Со-Сополимер 3). При этом содержащий только ионы кобальта СоА-Сополимер 3 обладает аналогичной с исходным Сополимером 3 мерой набухания. Увеличение меры полиэлектролитного набухания $1/A_{FS}$ наблюдается также и в случае

сополимеризации с комплексом акрилата никеля и фенилтерпиридина до 3 масс. % (Ni-Сополимер 3, NiЗ-Сополимер 3). Это 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 дальнейшем увеличении содержания комплекса до 5–7% мера набухания снижается, приближаясь к значениям безметалльного полимера, вероятно, из-за чрезмерного уплотнения и включения пространственно-затрудненного лиганда фенилтерпиридина, который может ограничивать кинетическую гибкость цепей и уменьшать эффективное взаимодействие с растворителем.

Вискозиметрические результаты основываются на сопротивлении раствора полимера течению, что делает их чувствительными к их размеру, электростатическим взаимодействиям функциональных групп, взаимодействию с растворителем. Таким образом, мера полиэлектролитного набухания $1/A_{FS}$, полученная с помощью вискозиметрических исследований, отражает общий сольватационно-электростатический отклик системы. Существенный рост $1/A_{FS}$ при введении PhТру-содержащих металлоузлов (в отличие от СоА-Сополимера 3), может быть связан с двойным влиянием фенилтерпиридинового лиганда. С одной стороны, координация металлоцентра фенилтерпиридином ограничивает его координационную доступность и может ослаблять жёсткое межцепное связывание функциональных групп полимера через М-О связи. С другой стороны, модификация металлоузла лигандом PhТру формирует поляризованное координационное окружение, что может усиливать взаимодействие металлоузла с водной средой. В совокупности это способствует более выраженному полиэлектролитному отклику раствора и сопровождается возрастанием величины меры полиэлектролитного набухания $1/A_{FS}$.

При увеличении металлокомплекса от 3 до 5 масс. % концентрационный фактор начинает превалировать. Несмотря на лабильность узлов, их количество возрастает до такой степени, что система переходит в режим формирования

надмолекулярных объектов, что приводит к росту наблюдаемого R_h . При этом гидратированные фрагменты оказываются частично вовлечены во внутреннюю структуру таких ассоциатов, поэтому их вклад в полиэлектролитное набухание уменьшается, и значение $1/A_{FS}$ здесь и далее снижается. При увеличении содержания металлокомплекса до 7 масс. %, R_h уменьшается, что, как и указывалось выше, может быть связано с уплотнением образовавшихся вторичных супрамолекулярных доменов. При этом существование максимума меры полиэлектролитного набухания при 3 масс. % можно объяснить с точки зрения динамического порога надмолекулярной перколяции, при котором плотность обратимых координационных узлов становится достаточной для создания супрамолекулярной сети, охватывающей всю систему [160, 161].

3.5.3 Исследование свойств пленок металлосополимеров

Исследования растворов полученных металлосополимеров хоть и обеспечивают довольно подробное представление о геометрии макромолекул и о присутствующих в них супрамолекулярных взаимодействиях, но не описывают поведение полимерных цепей на границах раздела фаз, что имеет решающее значение для самовосстановления пленок. Эффективность заживления будет напрямую зависеть от возможностей межфазной реорганизации координационных динамических узлов. В связи с чем были проведены исследования степени набухания и поверхностной энергии пленок металлополимеров.

Были проведены эксперименты по оценке влияния наличия ионов металлов и лиганда фенилтерпиридина на процессы поглощения влаги из воздуха при комнатной температуре. Образцы одновременно были помещены в эксикатор с водой без контакта с растворителем на трое суток (Таблица 3.18)

Согласно результатам эксперимента, все образцы металлосополимеров поглощают влагу из воздуха в меньшей степени, чем безметалльные Сополимеры 2 и 3. Такая особенность, наряду с кратно-увеличивающейся эффективностью заживления при включении металлокомплекса, явно указывает на то, что объемное

набухание и растворение исследуемых металлополимеров не является ключевым фактором механизма самовосстановления.

Увеличение содержания комплекса акрилата никеля с фенилтерпиридином в сополимере от 1 масс. % (Ni-Сополимер 3) до 7 масс. % (Ni7-Сополимер 3) приводит к снижению степени набухания пленки во влажной среде, что является подтверждением образования динамической сети сшивок ввиду корреляции с увеличением количества образующихся обратимых взаимодействий между ионами металла и функциональными группами сополимера [19]. Увеличение содержания акриламида в каждой из серий приводит к увеличению степени набухания, что может быть связано с высокой гидрофильностью амидных групп и их способностью формировать разветвлённую систему водородных связей с молекулами воды и соседними фрагментами полимерных цепей.

Таблица 3.18 – Степень набухания сополимеров

Образец	Степень набухания α, %	Образец	Степень набухания α, %
Сополимер 2	118	Ni-Сополимер 1	83
Сополимер 3	85	Ni-Сополимер 2	67
СоА-Сополимер 2	93	Ni-Сополимер 3	50
СоА-Сополимер 3	78	Ni3-Сополимер 3	53
Со-Сополимер 1	100	Ni4-Сополимер 3	46
Со-Сополимер 2	89	Ni5-Сополимер 3	44
Со-Сополимер 3	68	Ni7-Сополимер 3	44
Си-Сополимер 1	100		
Си-Сополимер 2	72		
Си-Сополимер 3	64		

Кроме того, необходимо отметить также и последовательное уменьшение степени набухания как при включении акрилата кобальта, так и при дальнейшем включении лиганда фенилтерпиридина (Рисунок 3.58).

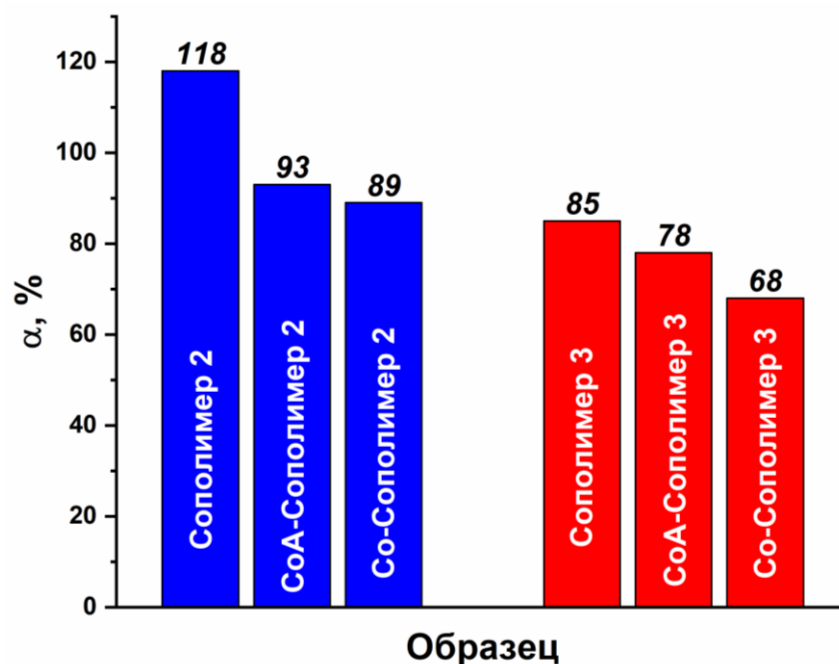


Рисунок 3.58 – Изменение степени набухания образцов при включении в полимерные цепи ионов металла и лиганда фенилтерпиридина

Такое снижение степени набухания при координации металлоцентра фенилтерпиридином может быть обусловлено ограничением диффузии растворителя вследствие введения стерически-затрудненного жесткого лиганда.

Таким образом, 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.

Исходя из экспериментальных значений углов натекания воды и дийодметана (Таблица 3.19), в соответствии с выражением (2.12) были рассчитаны поверхностные энергии и полярность поверхности пленок (Таблица 3.20).

Таблица 3.19 – Экспериментальные значения углов натекания и оттекания

Образец	Краевые углы, °			
	θ_a (вода)	θ_a (CH ₂ I ₂)	θ_r (вода)	$\Delta\theta$
Сополимер 3	82	53	18	64
СоА-Сополимер 3	93	61	18	75
Со-Сополимер 1	63	35	30	33
Со-Сополимер 2	74	49	28	46
Со-Сополимер 3	63	54	21	42
Сu-Сополимер 3	45	3	32	13
Ni-Сополимер 3	52	42	20	32
Ni3-Сополимер 3	53	45	19	34
Ni7-Сополимер 3	50	43	32	18

Таблица 3.20 – Поверхностная энергия и полярность поверхности

Образец	Пов. энергия, мДж/м ²			Полярность, %
	$\gamma^{d_{sv}}$	$\gamma^{p_{sv}}$	γ^{sv}	
Сополимер 3	29	5	34	15
СоА-Сополимер 3	26	2	28	7
Со-Сополимер 1	34	13	47	28
Со-Сополимер 2	29	9	38	24
Со-Сополимер 3	24	18	42	43
Сu-Сополимер 3	29	27	56	48
Ni-Сополимер 3	28	22	50	44
Ni3-Сополимер 3	27	23	50	46
Ni7-Сополимер 3	27	24	51	47

Поверхность пленки безметалльного Сополимера 3 обладает умеренной гидрофобностью и высоким гистерезисом. Наряду с малой долей полярной составляющей поверхностной энергии, эти данные свидетельствуют о том, что в большей своей части карбоксильные и амидные группы связаны водородными

связями в объеме пленки, что приводит к небольшим значениям полярности поверхности пленки (15%).

При включении не скоординированного фенилтерпиридином металлоцентра в полимерные цепи происходит множественная координация функциональных групп полимера, что приводит к увеличению краевого угла смачивания водой и гистерезиса смачивания и снижению полярной составляющей поверхностной энергии. Вероятно, такие узлы в большей степени участвуют в межцепном связывании в объеме пленки, что может снижать доступность полярных фрагментов на поверхности и приводить к уменьшению полярной составляющей поверхностной энергии.

Включение в полимерные цепи всего 1 масс. % металлокомплекса фенилтерпиридина приводит к значительному увеличению полярности поверхности. Координация металлоцентра тридентатным лигандом фенилтерпиридина приводит к поляризации связи металл-азот, в результате чего такой динамический узел сшивки приобретает выраженный дипольный момент. Наличие таких локальных полярных координационных узлов может усиливать взаимодействия с водой и тем самым объяснять рост полярной составляющей поверхностной энергии.

Согласно результатам квантово-химических расчетов, дипольные моменты акрилатных металлокомплексов составляют 6-7 D (вакуум). Переход к насыщенным моделям, имитирующим включение металлокомплекса в полимерную цепь, сохраняет аналогичные значения дипольного момента для вакуума, тогда как учет влияния растворителя приводит к увеличению значения дипольного момента до 10-11 D. Таким образом, металлоузлы, содержащие фенилтерпиридин, представляют собой локальные высокополярные центры, способные значительно повышать полярную составляющую поверхности и способствовать гидратации области трещины.

Разумеется, вышеописанная картина положительно влияет на процессы реорганизации поверхностного слоя после повреждения. 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 3.59), что согласуется с результатами количественной оценки эффективности заживления (Таблица 3.11).

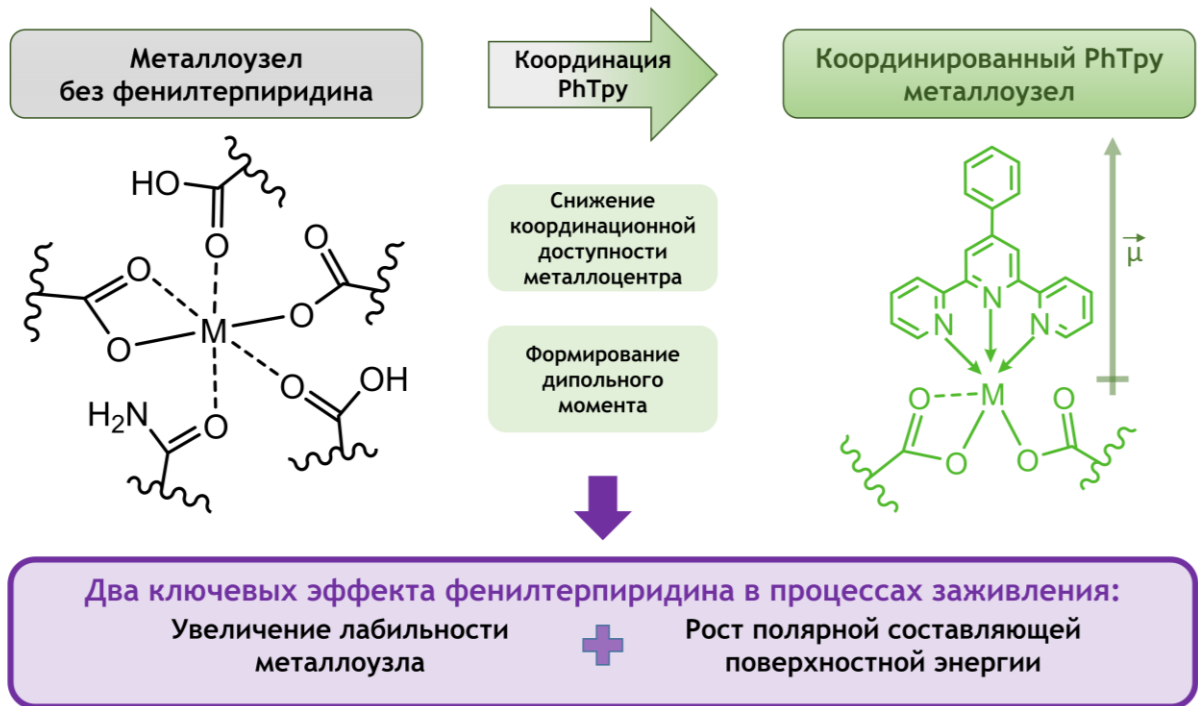


Рисунок 3.59 – Роль 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина в процессах заживления

Реологические характеристики и временные масштабы релаксации можно использовать для прогнозирования способности полимера к заживлению [95], хотя в целом подобная связь не является универсальной и зависит от конкретной системы и механизма заживления. Самозаживление исследуемых металлосополимеров основано на реорганизации динамических координационных узлов, в связи с чем реологические измерения были использованы для оценки вязкоупругого отклика и характерных времён релаксации макромолекулярной сети в частично гидратированном состоянии. Для исследований использовались образцы Со-Сополимеров, выдержанные во влажной среде при комнатной температуре в течение 24 часов. Такой подход позволяет охарактеризовать способность динамической сети к релаксации и перестройкам, а также сопоставить

эти параметры со значениями эффективности заживления. Рисунок 3.60, Рисунок 3.61, Рисунок 3.62 и Таблица 3.21 демонстрируют результаты исследования реологического поведения Со-Сополимеров.

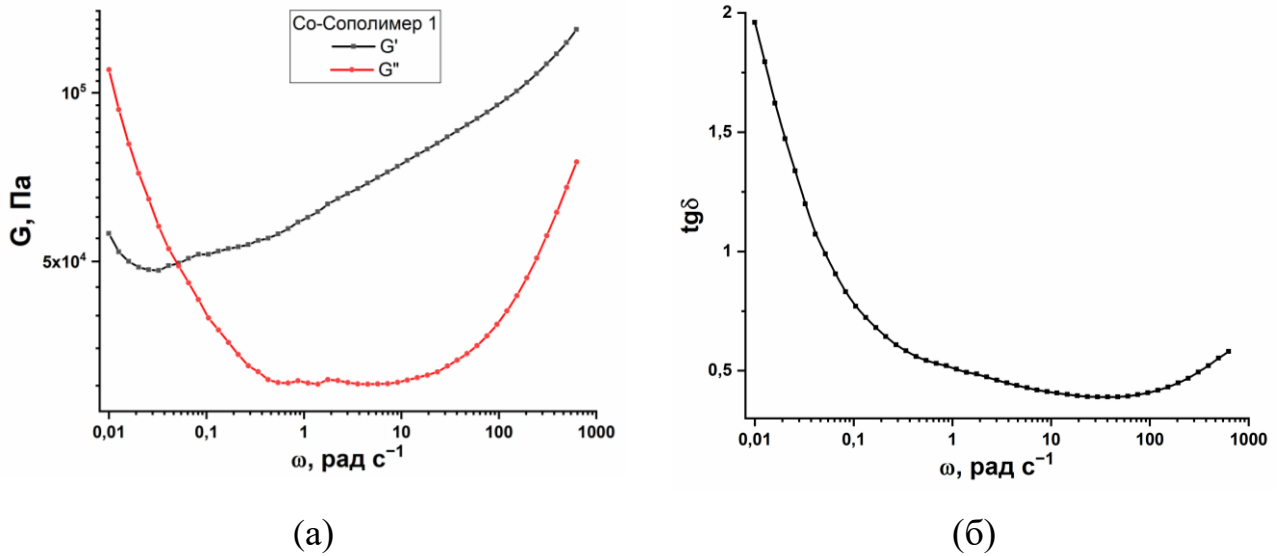


Рисунок 3.60 – Зависимости (а) модуля накопления (G' , черная кривая), модуля потерь (G'' , красная кривая) и (б) тангенса угла механических потерь ($\text{tg} \delta$) от угловой частоты для образца Со-Сополимера 1

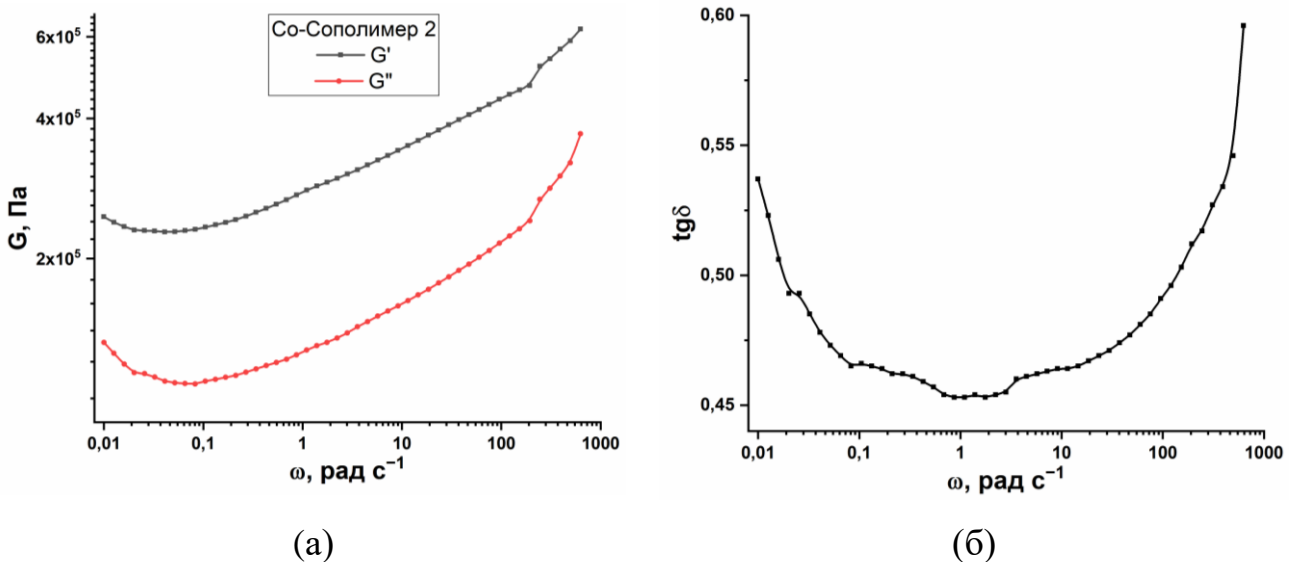


Рисунок 3.61 – Зависимости (а) модуля накопления (G' , черная кривая), модуля потерь (G'' , красная кривая) и (б) тангенса угла механических потерь ($\text{tg} \delta$) от угловой частоты для образца Со-Сополимера 2

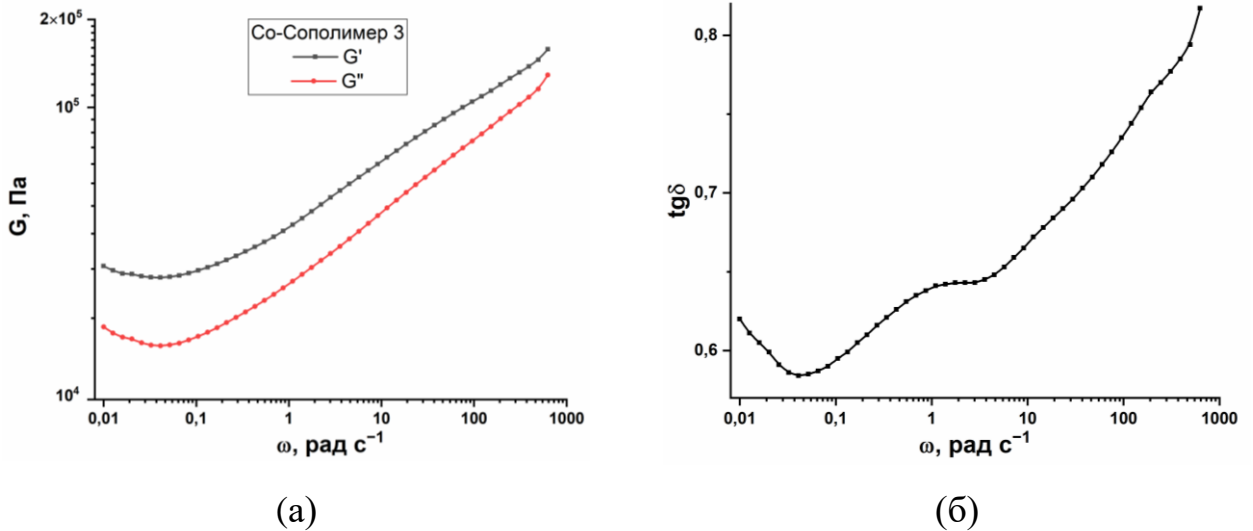


Рисунок 3.62 – Зависимости (а) модуля накопления (G' , черная кривая), модуля потерь (G'' , красная кривая) и (б) тангенса угла механических потерь ($\text{tg} \delta$) от угловой частоты для образца Со-Сополимера 3

Таблица 3.21 – Реологические характеристики Со-Сополимеров

Образец	G' , Па	G'' , Па	$\text{tg} \delta$	Кроссовер	$\omega_{\text{кр}}$, рад \cdot с $^{-1}$	τ , с
Со-Copolymer 1	$6,0 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^4$	0,50	Есть	0,05	20
Со-Copolymer 2	$2,8 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	0,46	Нет	–	>100
Со-Copolymer 3	$3,9 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$	0,64	Нет	–	>100

Для Со-Сополимера 1, содержащего избыток акриламидных звеньев, наблюдается пересечение кривых $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ при $\omega_{\text{кр}} = 0,05$ рад \cdot с $^{-1}$, что соответствует времени релаксации сети порядка $\tau \approx 20$ с. При этом для Со-Сополимеров 2 и 3 доминирования вязкой составляющей над упругой не наблюдается, что позволяет оценить их времена релаксации лишь как $\tau > 100$ с.

Наибольшим модулем накопления обладает Со-Сополимер 2, что свидетельствует о максимальной среди исследуемых сополимеров плотности физической сетки водородных связей и электростатических взаимодействий между АМ и АК в частично гидратированном состоянии [162]. По-видимому, именно при таком составе реализуется оптимальная организация супрамолекулярной сети, когда содержания карбоксильных групп достаточно для формирования множественных обратимых Со-О связей, при этом наличие большого количества

амидных фрагментов дает дополнительную стабилизацию за счет взаимодействия водородных связей.

Сополимер 3 в гидратированном состоянии характеризуется минимальными значениями модуля накопления при максимальном значении тангенса угла потерь, что указывает на более выраженный вклад диссипативных процессов. То есть увеличение доли акриловой кислоты приводит не просто к росту или снижению жёсткости сети, а к изменению способности к локальной перестройке и диссипации энергии.

Таким образом, наблюдаемая для всех серий зависимость эффективности заживления от состава (Сополимеры 3 > Сополимеры 1 > Сополимеры 2) представляется закономерной (Рисунок 3.63).

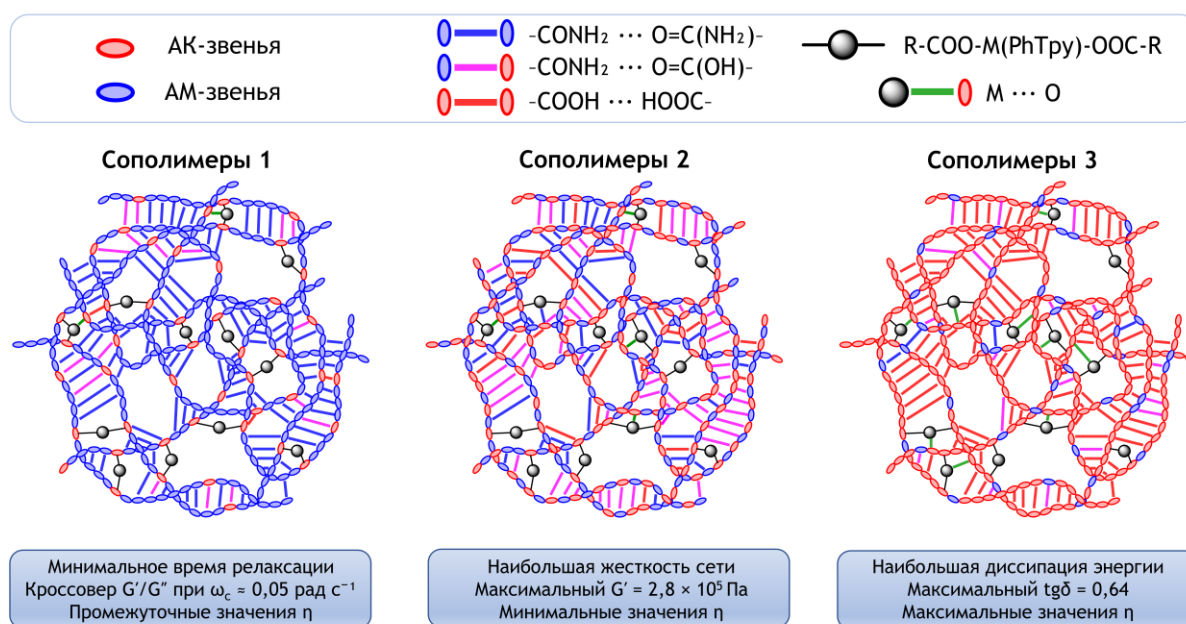


Рисунок 3.63 – Связь состава, реологических характеристик и эффективности заживления металлосополимеров

Наименее эффективное заживление среди Со-Сополимеров наблюдается для Со-Сополимера 2, демонстрирующего наибольшие значения G' . Следовательно, эквимолярное соотношение акриловой кислоты и акриламида создает наиболее структурированную супрамолекулярную сеть в частично гидратированном

состоянии, которая, по всей видимости, обладает наименьшей кинетической гибкостью, что затрудняет заживление при повреждении.

Промежуточные значения эффективности заживления наблюдаются для сополимеров, содержащих избыток акриламидных звеньев, что обусловлено повышенным содержанием сорбционной влаги, выступающей в роли эффективного пластификатора и облегчающей диффузионные процессы в области повреждения. Скорее всего, именно из-за этого Со-Сополимер 1 демонстрирует кроссовер $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, легче перестраивая супрамолекулярную сеть в присутствии воды. Однако из-за минимального количества карбоксильных функциональных групп Сополимеры 1 все же уступают Сополимерам 3 по эффективности заживления.

Сополимеры 3 обладают наибольшим количеством карбоксильных групп, которые выступают центрами для обратимого образования М-О связей после повреждения. Результаты как осцилляционной реологии гидратированных образцов, так и динамического механического анализа пленок с минимальным количеством растворителя (после сушки) свидетельствуют о более выраженном диссипативном отклике Со-Сополимера 3 на механическое воздействие. Это указывает на то, что супрамолекулярная сеть сополимеров, содержащих избыток АК, будет легче переходить в состояние локальной подвижности, необходимой для процесса заживления. При этом отсутствие кроссовера $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ в данном случае показывает, что даже в гидратированном состоянии сеть не переходит в вязкотекучее состояние. Таким образом, в случае избытка звеньев АК реализуется наиболее благоприятное сочетание наибольшего количества центров для обратимого образования М-О связей и связанной с ней наибольшей диссипацией энергии наряду с сохранением устойчивости супрамолекулярной сети.

Выводы по разделу 3.5

Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет обосновать механизм заживления исследуемых сополимеров, основанный на координационной перестройке динамических металлоузлов. Сополимеризация

акриловой кислоты и акриламида с акрилатами металлов или их комплексами с фенилтерпидином приводит к формированию динамических координационных узлов с отличающейся архитектурой. В системах, не содержащих фенилтерпидин, образуются узлы типа металл-карбоксилат, в системах с фенилтерпидином металлоцентр хелатируется тридентатным азотсодержащим лигандом с сохранением динамических связей М-О, способных к обратимым перестройкам в водной и кислой средах.

Согласно результатам оценки эффективности восстановления и исследования поведения сополимеров в растворах и пленках фенилтерпидин играет ключевую роль в процессах заживления, оказывая при этом двойственное влияние на систему в целом.

С одной стороны, координация металлоцентра фенилтерпидином ограничивает его способность к множественной межцепочной мостиковой координации, делая таким образом металлоузел более лабильным. Это согласуется как с результатами динамического рассеяния света и вискозиметрией, так и с полученными ранее значениями эффективности заживления, кратно увеличивающимися относительно модельных сополимеров.

С другой стороны, координация металлоузла фенилтерпидином приводит к существенному увеличению полярности поверхности. Возникновение такого эффекта обусловлено ростом полярности узла М-PhТру вследствие поляризации связей М-N, в результате чего такой динамический узел сшивки приобретает ярко-выраженный дипольный момент, стабилизирующийся стерическим фактором лиганда. Рост полярности поверхности улучшает смачиваемость трещин, что наряду с повышением лабильности координационного металлоузла будет способствовать более быстрой перестройке межцепных взаимодействий на поверхностях трещины.

Эксперименты по сорбции влаги из воздуха показывают, что степень набухания пленок снижается как при введении узлов металл-карбоксилат, так и при их дальнейшей модификации фенилтерпидином. Эффективность заживления в данном ряду повышается, что свидетельствует о том, что сорбция воды и набухание

пленки не являются ключевыми факторами механизма заживления, а на первое место встают локальная гидратация узла и динамика его реорганизации в области трещины.

Установленные ранее закономерности состава сополимеров и эффективности восстановления согласуются с описанной моделью. Повышенная эффективность заживления сополимеров, содержащих избыток звеньев акриловой кислоты, объясняется повышением вероятности формирования новых металл-карбоксилатных взаимодействий в области трещины.

Реологические исследования также свидетельствуют в пользу того, что 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 реконструкции М-О контактов в зоне повреждения при заживлении.

В совокупности, все полученные данные формируют механизм заживления, заключающийся в повышении подвижности полимерных цепей за счёт гидратации и последующей межфазной реорганизации металлоузлов, модификация которых 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином повышает их лабильность и полярность.

3.6 Применение металлосополимеров в составе трибоэлектрических наногенераторов

Работа трибоэлектрических наногенераторов (ТЭНГ) в режиме многократного механического контакта-разделения приводит может приводить со временем к повреждению активного слоя и снижению выходного сигнала, в связи с чем использование самозаживляющихся полимеров в качестве активных слоев ТЭНГа может повышать долговечность устройства.

Для оценки функциональных свойств исследуемых металлосополимеров было собрано самопитающееся УФ-сенсорное устройство, в котором ТЭНГ, содержащий слой Со-Сополимера, был соединён с УФ-чувствительным элементом (Рисунок 3.64).

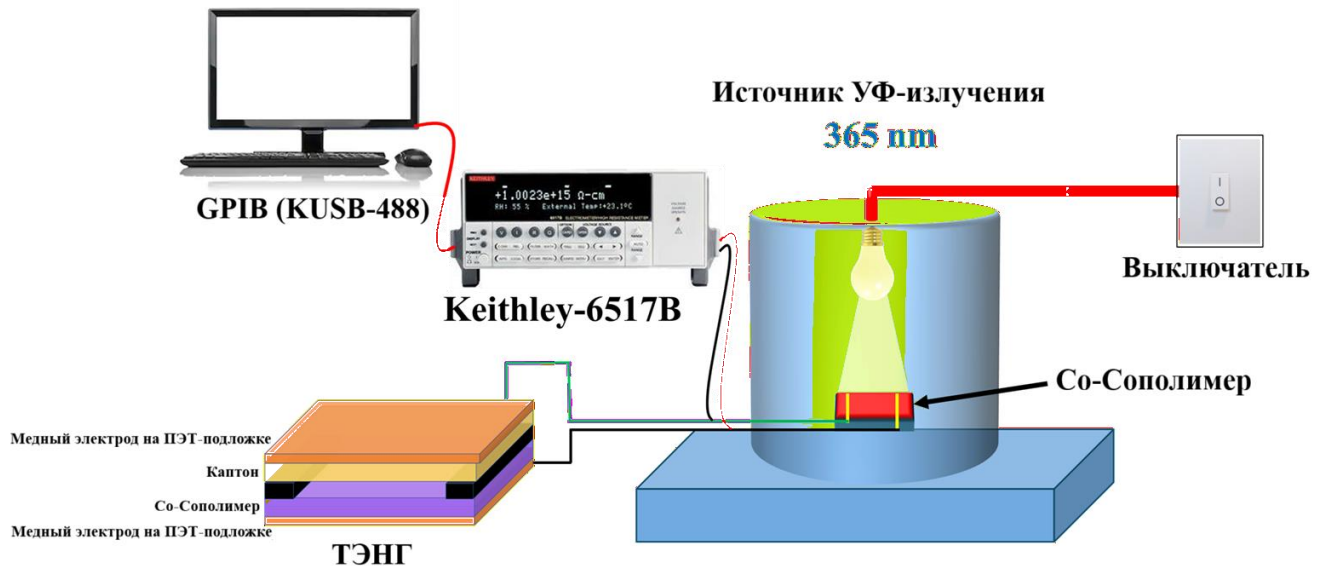


Рисунок 3.64 – Общая схема устройства ТЭНГ, питающего УФ-сенсор

ТЭНГ-устройство работало в режиме контакт-разделение и демонстрировало устойчивые периодические сигналы напряжения и тока для всех исследованных Со-Сополимеров (Рисунок 3.65).

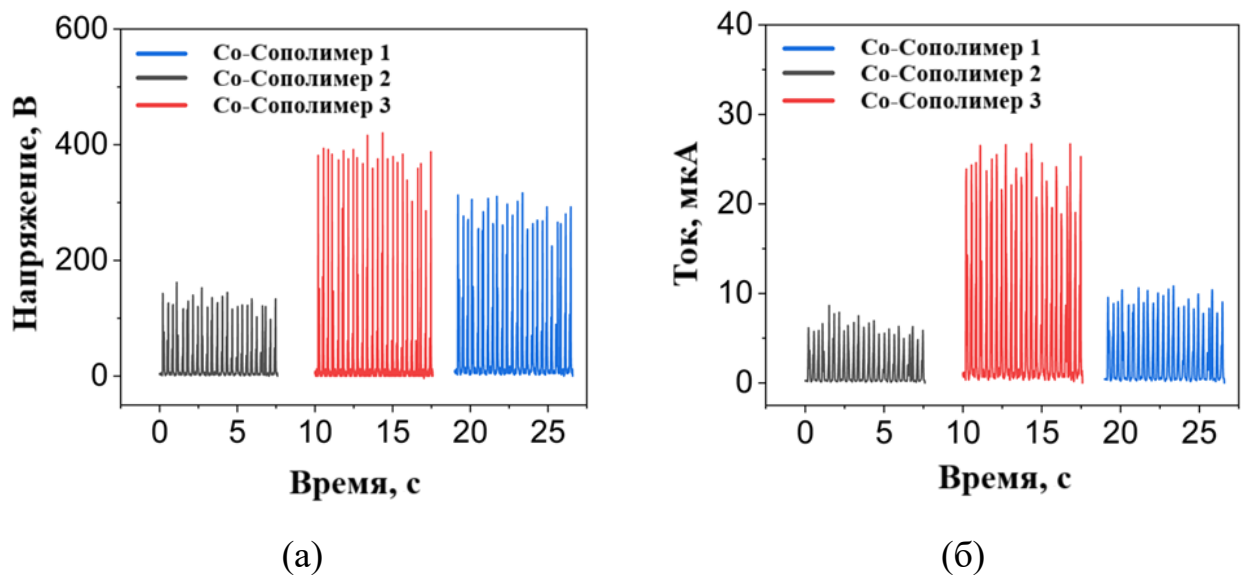


Рисунок 3.65 – Электрический отклик ТЭНГ-устройств на основе Со-Сополимеров при циклическом контакт-разделении: (а) выходное напряжение и (б) выходной ток

Максимальный электрический отклик наблюдался для Со-Сополимера 3 (420 В и 26 мкА), тогда как для Со-Сополимера 1 и Со-Сополимера 2 значения

выходных сигналов были ниже. Рассчитанная плотность мощности для Со-Сополимера 3 составила около $12,3 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}$, а для Со-Сополимеров 1 и 2 $3,6$ и $1,4 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}$. Повышенный отклик Со-Сополимера 3 может быть связан с наибольшей концентрацией карбоксильных групп, повышенной полярностью, что приводит к более эффективному накоплению трибоэлектрического заряда. В то же время различия между составами следует рассматривать как результат совокупного влияния химического состава, гидратации, механического отклика, реальной площади контакта и состояния поверхности. В целом, ТЭНГ на основе Со-Сополимера 3 демонстрирует высокий уровень электрического отклика, находящийся в верхнем диапазоне значений для схожих трибоэлектрических наногенераторов [163, 164].

Для проверки возможности работы металлополимера после повреждения в качестве активного слоя ТЭНГ были проведены дополнительные эксперименты. Перед изготовлением устройства в Со-Сополимере 3 был сделан надрез, после чего образец поместили во влажную атмосферу для восстановления исходной геометрии. При регистрации выходного сигнала ТЭНГ, содержащего заживленный Со-Сополимер 3, значение напряжения практически не изменилось (Рисунок 3.66).

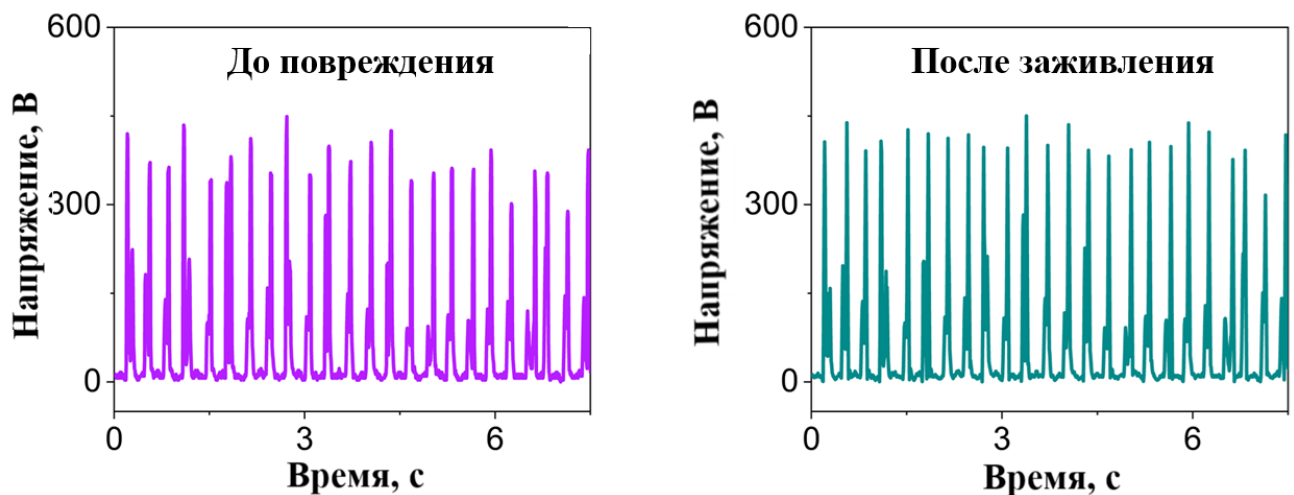


Рисунок 3.66 – Выходное напряжение ТЭНГ-устройства, содержащего Со-Сополимер 3, до повреждения и после заживления

Сохранение выходных электрических характеристик подтверждает восстановление функциональных свойств Со-Сополимера 3 в составе ТЭНГ-устройства.

Выводы по разделу 3.6

Показана принципиальная возможность использования самозаживляющихся металлосополимеров в качестве активных слоёв трибоэлектрических наногенераторов. Наибольшим электрическим откликом обладает Со-Сополимер 3, при этом после повреждения и заживления во влажной среде устройство сохраняло способность генерировать трибоэлектрический отклик. Это подтверждает восстановление не только прочностных характеристик, но и функциональных свойств металлосополимеров акриловой кислоты, акриламида и акрилатных металломономеров 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложена концепция получения высокопрочных саможизнворяющихся сополимеров акриловой кислоты, акриламида и металлокомплексов 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина. Ключевой особенностью работы является включение переходного металла в полимерные цепи в качестве координационных динамических узлов в ходе синтеза за счет радикальной сополимеризации с акрилатными металломономерами. Такой подход подразумевает возможность целенаправленного дизайна координационных узлов, распределенных вдоль макромолекулы, а также позволяет управлять балансом между прочностью и самовосстановлением, варьируя природу металла, состав сополимера и архитектуру металлоузла.

Для возможности получения таких металлосополимеров на начальном этапе была решена задача получения и комплексной характеристики акрилатных металлокомплексов 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина ($M = Co(II), Ni(II), Cu(II)$). Методом РСА установлена структура комплекса никеля, а сравнительный анализ схожих структур показал, что способ связывания акрилатных фрагментов зависит от природы металла и лиганда, что открывает возможность направленного регулирования прочности связей $M-O$ в исследуемых системах. Рассчитанные эффективные энергии активации твёрдофазной полимеризации в ряду металлохелатных мономеров $Co(II), Ni(II), Cu(II)$ коррелируют с относительной устойчивостью координационных связей и, наряду с РСА, может использоваться как показатель лабильности формируемых металлоузлов в полимерных цепях.

Полученные металлосополимеры охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, определены их составы, структурные особенности и термические свойства. ИК-спектры сополимеров демонстрируют характеристические колебания функциональных групп сополимеров акриловой кислоты и акриламида, при этом УФ-спектроскопия фиксирует сохранение координации металлоцентров с 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином. Термическое разложение сополимеров имеет многостадийный характер, при этом процессы десорбции слабосвязанной воды накладываются на температурную область,

близкую к стеклованию, в связи с чем температуры стеклования были определены с помощью динамического механического анализа.

Кинетические исследования выявили, что координационное окружение меди определяет её способность к гашению растущих макрорадикалов. Координация Cu(II) 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином подавляет реакции ингибирования, что выражается в высоких приведенных скоростях и конверсиях. Данный эффект можно интерпретировать через изменение окислительно-восстановительного потенциала пары Cu(II)/Cu(I) ввиду модификации тридентатным хелатирующим лигандом. Это снижает вероятность протекания реакций, которые приводят к необратимой дезактивации радикалов.

Продемонстрировано автономное и pH-инициируемое заживление сополимеров. Установлено последовательное повышение эффективности заживления как при введении металлоцентра в полимерные цепи, так и при его координации с 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином. Выявлены корреляции «прочность-восстановление», а также зависимости эффективности заживления от природы металла, состава сополимера и архитектуры металлоузла.

Последний раздел диссертации посвящен исследованию механизма заживления. Установлено, что при повышении содержания металлокомплекса никеля (до 7 масс. %) в сополимерах происходит изменение характера их структурной организации. Возрастание доли металлоузлов приводит к усилению надмолекулярных взаимодействий, что подтверждается экспериментальными данными и визуальной оценкой получаемых растворов сополимеров. Электрокинетические измерения, динамическое рассеяние света позволяют рассматривать координационные металлоузлы с 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином как более лабильные, а исследования поверхностной энергии пленок показывают резкий рост полярной составляющей поверхностной энергии и улучшения смачивания водой для образцов с комплексами фенилтерпиридина, что, согласно результатам квантово-химических расчетов, может быть связано с образованием у металлоузлов, содержащих 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридин, высокого дипольного момента. Эти эффекты сочетаются со снижением влагопоглощения пленок, что

исключает трактовку самозаживления как простого следствия набухания. По результатам реологических исследований наибольшая эффективность восстановления сополимеров, содержащих избыток акриловых звеньев, обусловлена высокой концентрацией карбоксильных групп и наиболее выраженного диссипативного отклика супрамолекулярной сети, что обеспечивает локальную подвижность, необходимую для реконструкции М-О контактов в зоне повреждения при заживлении.

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет обосновать механизм самозаживления исследуемых металлосополимеров, содержащих 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридин. В условиях влажности или кислой среды трещина эффективно смачивается, что повышает сегментальную подвижность в приповерхностном слое и создает условия для реорганизации обратимых координационных металлоузлов. 4'-Фенил-2,2':6',2''-терпиридин в данном процессе проявляет двойственную природу, с одной стороны, делая металлоузел более лабильным, и, с другой стороны, повышая полярность поверхности и смачиваемость трещины.

Показана принципиальная возможность практического применения полученных металлосополимеров в составе трибоэлектрических наногенераторов. На примере Со-Сополимеров была продемонстрирована способность формировать электрический отклик при циклическом контакт-разделении. После повреждения и последующего заживления сополимеры сохраняют функциональные свойства.

Таким образом, работа демонстрирует возможность целенаправленного дизайна самозаживляющихся высокопрочных материалов, что определяет как её фундаментальную, так и практическую значимость для создания новых типов долговечных покрытий.

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 Co(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.

ВЫРАЖЕНИЕ ПРИЗНАТЕЛЬНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность коллегам:

- научному руководителю д.х.н. Джардималиевой Гульжиан Искаковне за поддержку, ценные рекомендации и внимательное руководство в ходе выполнения работы,
- к.х.н. Баймуратовой Розе Курмангалиевне за конструктивные советы при выполнении экспериментальной части работы,
- к.х.н. Курочкину С.А. за помощь в анализе кинетических закономерностей, а также за многочисленные консультации, существенно облегчившие подготовку к экзаменам и работу над диссертацией,
- к.х.н. Перепелициной Е.О. за помощь в проведении гель-проникающей хроматографии,
- д.х.н. Иванову Д.А., к.х.н. Анохину Д.В. и Абукаеву А.Ф. за помощь в проведении SAXS и WAXS исследований,
- к.ф.-м.н. Жидкову М.В. за помощь в исследовании морфологии поверхности методом конфокальной микроскопии,
- к.х.н. Богдановой Ю.Г. за помощь в исследовании поверхностной энергии образцов (МГУ),
- Коменданту Р.И. за помощь в проведении микрокалориметрических исследований,
- к.ф.-м.н. Ткачеву В.В., к.х.н. Утеньшеву А.Н. за помощь в проведении рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов,
- к.т.н. Букичеву Ю.С. за помощь в проведении разрывных испытаний,
- к.х.н. Бубновой М.В. за помощь в проведении динамического механического анализа,
- к.х.н. Бондаренко Л.С. за помощь в проведении исследований электрофоретического рассеяния света (МИСИС),
- к.х.н. Курмаз С.В. и Ульянову И.В. за помощь в проведении исследований динамического рассеяния света,
- коллективу лаборатории металлополимеров за моральную поддержку и плодотворные трудовые будни,
- всему коллективу отдела полимеров и композиционных материалов за ценные научные семинары, экспертное обсуждение результатов работы и конструктивную критику.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hager, M. D. Self-Healing Materials / M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag, U. S. Schubert // *Advanced Materials*. — 2010. — Vol. 22. — № 47. — P. 5424–5430.
2. Irzhak, V. I. Self-Healing of Polymers and Polymer Composites / V. I. Irzhak, I. E. Uflyand, G. I. Dzhardimalieva // *Polymers*. — 2022. — Vol. 14. — № 24. — P. 5404.
3. Li, C. A Three-Armed Polymer with Tunable Self-Assembly and Self-Healing Properties Based on Benzene-1,3,5-tricarboxamide and Metal–Ligand Interactions / C. Li, J. Tan, Z. Guan, Q. Zhang // *Macromolecular Rapid Communications*. — 2019. — Vol. 40. — № 17. — P. 1800909.
4. Yang, Y. Self-healing of glucose-modified polyurethane networks facilitated by damage-induced primary amines / Y. Yang, M. W. Urban // *Polymer Chemistry*. — 2017. — Vol. 8. — № 1. — P. 303–309.
5. Zhang, C. Highly adhesive and self-healing γ -PGA/PEDOT conductive hydrogels enabled by multiple hydrogen bonding for wearable electronics / C. Zhang, M. Wang, C. Jiang, P. Zhu, B. Sun, Q. Gao, C. Gao, R. Liu // *Nano Energy*. — 2022. — Vol. 95. — P. 106991.
6. Urban, M. W. Key-and-lock commodity self-healing copolymers / M. W. Urban, D. Davydovich, Y. Yang, T. Demir, Y. Zhang, L. Casabianca // *Science*. — 2018. — Vol. 362. — № 6411. — P. 220–225.
7. Malinskii, Yu. M. Investigation of self-healing of cracks in polymers: I. Effect of temperature and crosslinks on self-healing of cracks in polyvinyl acetate / Yu. M. Malinskii, V. V. Prokopenko, N. A. Ivanova, V. A. Kargin // *Polymer Mechanics*. — 1973. — Vol. 6. — № 2. — P. 240–244.
8. Bentz, K. C. Supramolecular Metallopolymers: From Linear Materials to Infinite Networks / K. C. Bentz, S. M. Cohen // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2018. — Vol. 57. — № 46. — P. 14992–15001.
9. Levy, A. Mechanical Unfolding and Thermal Refolding of Single-Chain Nanoparticles Using Ligand–Metal Bonds / A. Levy, R. Feinstein, C. E. Diesendruck // *Journal of the American Chemical Society*. — 2019. — Vol. 141. — № 18. — P. 7256–7260.
10. *Functional polymers: Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series* / ed. by M. A. J. Mazumder, H. Sheardown, A. Al-Ahmed. — Cham: Springer, 2019. — 1156 p.
11. Holten-Andersen, N. pH-induced metal-ligand cross-links inspired by mussel yield self-healing polymer networks with near-covalent elastic moduli / N. Holten-Andersen, M. J. Harrington, H. Birkedal, B. P. Lee, P. B. Messersmith, K. Y. C. Lee, J. H. Waite // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2011. — Vol. 108. — № 7. — P. 2651–2655.
12. Li, C. Self-Healing Polymers Based on Coordination Bonds / C. Li, J. Zuo // *Advanced Materials*. — 2020. — Vol. 32. — № 27. — P. 1903762.
13. Liu, L. A stretchable polysiloxane elastomer with self-healing capacity at room temperature and solvatochromic properties / L. Liu, S. Liang, Y. Huang, C. Hu, J.

- Yang // *Chemical Communications*. — 2017. — Vol. 53. — № 89. — P. 12088–12091.
14. Xu, X. Self-Healing Metallo-Supramolecular Hydrogel Based on Specific Ni²⁺ Coordination Interactions of Poly(ethylene glycol) with Bistriazole Pyridine Ligands in the Main Chain / X. Xu, V. V. Jerca, R. Hoogenboom // *Macromolecular Rapid Communications*. — 2020. — Vol. 41. — № 4. — P. 1900457.
 15. Wang, H. A conductive and self-healing polyurethane based on coordination interactions with wide-adjustable mechanical properties for flexible sensors / H. Wang, Y. Chen, Y. Huang, X. Tian, J. Wang, C. Li, K. Zhong, P. Jia // *European Polymer Journal*. — 2024. — Vol. 208. — P. 112846.
 16. Yue, C. Self-healing luminescent polyurethane with ultrahigh toughness resulting from lanthanide-bipyridine segment and hydrogen bonds / C. Yue, D. Zhao, J. Yang, H. Li // *Progress in Organic Coatings*. — 2024. — Vol. 186. — P. 107981.
 17. Ma, Z. Synthesis and Characterization of Multiple Stimuli-Responsive Fluorescent Polymer Hydrogels Based on Terpyridine and N-Isopropylacrylamide / Z. Ma, L. Zhao, C. Xie, X. Wang, Z. He, X. Chen // *Polymers*. — 2024. — Vol. 16. — № 11. — P.1519.
 18. Lee, S. Molecular control via dynamic bonding enables material responsiveness in additively manufactured metallo-polyelectrolytes / S. Lee, P. J. Walker, S. J. Velling, A. Chen, Z. W. Taylor, C. J. B. M. Fiori, V. Gandhi, Z.-G. Wang, J. R. Greer // *Nature Communications*. — 2024. — Vol. 15. — № 1. — P. 6850.
 19. Ding, H. Tough supramolecular hydrogels with excellent self-recovery behavior mediated by metal-coordination interaction / H. Ding, X. Liang, X. N. Zhang, Z. L. Wu, Z. Li, G. Sun // *Polymer*. — 2019. — Vol. 171. — P. 201–210.
 20. Zhao, D. Self-Healing Luminescent Elastomers with Ultrahigh Mechanical Strength, Superior Toughness, and Stimuli-Responsive Luminescence / D. Zhao, C. Yue, Q. Li, L. Guo, J. Yang, H. Li // *ACS Applied Polymer Materials*. — 2023. — Vol. 5. — № 11. — P. 9375–9384.
 21. Yang, J. Highly Stretchable and Fast Self-Healing Luminescent Materials / J. Yang, Z. Zhang, Y. Yan, S. Liu, Z. Li, Y. Wang, H. Li // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2020. — Vol. 12. — № 11. — P. 13239–13247.
 22. Mugemana, C. Self-Healing Metallo-Supramolecular Amphiphilic Polymer Conetworks / C. Mugemana, P. Grysan, R. Dieden, D. Ruch, N. Bruns, P. Dubois // *Macromolecular Chemistry and Physics*. — 2020. — Vol. 221. — № 4. — P. 1900432.
 23. Ahner, J. Conjugated Oligomers as Fluorescence Marker for the Determination of the Self-Healing Efficiency in Mussel-Inspired Polymers / J. Ahner, D. Pretzel, M. Enke, R. Geitner, S. Zechel, J. Popp, U. S. Schubert, M. D. Hager // *Chemistry of Materials*. — 2018. — Vol. 30. — № 8. — P. 2791–2799.
 24. An, S. Self-healing, tough, red-to-near-infrared (NIR) luminescent organohydrogels derived from supramolecular assemblies of common aggregation-induced emissive luminogens / S. An, X. Zhang, M. Si, H. Shi, P.

- Wei, J. Shen, W. Lu, T. Chen // *Chemical Engineering Journal*. — 2023. — Vol. 463. — P. 142307.
25. Schulze, B. Soluble PtII-Containing Polymers Based on a 2,6-Bis(1H-1,2,3-triazol-4-yl)-4-ethynylpyridine Ligand / B. Schulze, A. Winter, C. Friebe, E. Birckner, U. S. Schubert // *ACS Macro Letters*. — 2017. — Vol. 6. — № 2. — P. 181–184.
 26. Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications / ed. by S. K. Ghosh. — Weinheim: Wiley-VCH, 2009. — 291 p.
 27. White, S. R. Autonomic healing of polymer composites / S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan // *Nature*. — 2001. — Vol. 409. — № 6822. — P. 794–797.
 28. Martinez Lucci, J. Experiment and Computational Analysis of Self-Healing in an Aluminum Alloy / J. Martinez Lucci, R. S. Amano, P. Rohatgi, B. Schultz // *ASME 2008 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. Vol. 10: Heat Transfer, Fluid Flows, and Thermal Systems, Parts A, B, and C*. — Boston, Massachusetts, USA: ASME, 2008. — P. 1759–1768.
 29. Ferguson, J. B. Self-Healing Metals and Metal Matrix Composites / J. B. Ferguson, B. F. Schultz, P. K. Rohatgi // *JOM*. — 2014. — Vol. 66. — № 6. — P. 866–871.
 30. Coillot, D. Autonomic Self-Repairing Glassy Materials / D. Coillot, F. O. Méar, R. Podor, L. Montagne // *Advanced Functional Materials*. — 2010. — Vol. 20. — № 24. — P. 4371–4374.
 31. Feiteira, J. Self-healing of moving cracks in concrete by means of encapsulated polymer precursors / J. Feiteira, E. Gruyaert, N. De Belie // *Construction and Building Materials*. — 2016. — Vol. 102. — P. 671–678.
 32. Bleay, S. M. A smart repair system for polymer matrix composites / S. M. Bleay, C. B. Loader, V. J. Hawyes, L. Humberstone, P. T. Curtis // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2001. — Vol. 32. — № 12. — P. 1767–1776.
 33. Pang, J. ‘Bleeding composites’—damage detection and self-repair using a biomimetic approach / J. Pang, I. Bond // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. — 2005. — Vol. 36. — № 2. — P. 183–188.
 34. Trask, R. S. Biomimetic self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibres / R. S. Trask, I. P. Bond // *Smart Materials and Structures*. — 2006. — Vol. 15. — № 3. — P. 704–710.
 35. Therriault, D. Chaotic mixing in three-dimensional microvascular networks fabricated by direct-write assembly / D. Therriault, S. R. White, J. A. Lewis // *Nature Materials*. — 2003. — Vol. 2. — № 4. — P. 265–271.
 36. Toohey, K. S. Self-healing materials with microvascular networks / K. S. Toohey, N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. S. Moore, S. R. White // *Nature Materials*. — 2007. — Vol. 6. — № 8. — P. 581–585.
 37. Wang, S. Self-healing polymers / S. Wang, M. W. Urban // *Nature Reviews Materials*. — 2020. — Vol. 5. — № 8. — P. 562–583.

38. Herbst, F. Dynamic supramolecular poly(isobutylene)s for self-healing materials / F. Herbst, S. Seiffert, W. H. Binder // *Polymer Chemistry*. — 2012. — Vol. 3. — № 11. — P. 3084.
39. Jeon, I. Extremely Stretchable and Fast Self-Healing Hydrogels / I. Jeon, J. Cui, W. R. K. Illeperuma, J. Aizenberg, J. J. Vlassak // *Advanced Materials*. — 2016. — Vol. 28. — № 23. — P. 4678–4683.
40. Feldman, K. E. Polymers with Multiple Hydrogen-Bonded End Groups and Their Blends / K. E. Feldman, M. J. Kade, T. F. A. de Greef, E. W. Meijer, E. J. Kramer, C. J. Hawker // *Macromolecules*. — 2008. — Vol. 41. — № 13. — P. 4694–4700.
41. Kang, J. Tough and Water-Insensitive Self-Healing Elastomer for Robust Electronic Skin / J. Kang, D. Son, G. N. Wang, Y. Liu, J. Lopez, Y. Kim, J. Y. Oh, T. Katsumata, J. Mun, Y. Lee, L. Jin, J. B.-H. Tok, Z. Bao // *Advanced Materials*. — 2018. — Vol. 30. — № 13. — P. 1706846.
42. Peterson, A. M. Reversibly Cross-Linked Polymer Gels as Healing Agents for Epoxy–Amine Thermosets / A. M. Peterson, R. E. Jensen, G. R. Palmese // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2009. — Vol. 1. — № 5. — P. 992–995.
43. Wool, R. P. Self-healing materials: a review / R. P. Wool // *Soft Matter*. — 2008. — Vol. 4. — № 3. — P. 400–418.
44. Chen, X. New Thermally Remendable Highly Cross-Linked Polymeric Materials / X. Chen, F. Wudl, A. K. Mal, H. Shen, S. R. Nutt // *Macromolecules*. — 2003. — Vol. 36. — № 6. — P. 1802–1807.
45. Du, P. Synthesis and characterization of linear self-healing polyurethane based on thermally reversible Diels–Alder reaction / P. Du, X. Liu, Z. Zheng, X. Wang, T. Joncheray, Y. Zhang // *RSC Advances*. — 2013. — Vol. 3. — № 35. — P. 15475.
46. Raquez, J. Design of Cross-Linked Semicrystalline Poly(ϵ -caprolactone)-Based Networks with One-Way and Two-Way Shape-Memory Properties through Diels–Alder Reactions / J. Raquez, S. Vanderstappen, F. Meyer, P. Verge, M. Alexandre, J. Thomassin, C. Jérôme, P. Dubois // *Chemistry — A European Journal*. — 2011. — Vol. 17. — № 36. — P. 10135–10143.
47. Chung, C.-M. Crack Healing in Polymeric Materials via Photochemical [2+2] Cycloaddition / C.-M. Chung, Y.-S. Roh, S.-Y. Cho, J.-G. Kim // *Chemistry of Materials*. — 2004. — Vol. 16. — № 21. — P. 3982–3984.
48. Martin, R. Dynamic sulfur chemistry as a key tool in the design of self-healing polymers / R. Martin, A. Rekondo, A. R. de Luzuriaga, P. Casuso, D. Dupin, G. Cabañero, H. J. Grande, I. Odriozola // *Smart Materials and Structures*. — 2016. — Vol. 25. — № 8. — P. 084017.
49. Yang, Z. Sulfur-rich polymers with heating/UV light-responsive shape memory and temperature-modulated self-healing / Z. Yang, P. Yan, X. Li, C. Miao, S. Cai, W. Ji, M. Song, L. J. Dodd, X. Wu, T. Hasell, P. Song // *Polymer Chemistry*. — 2023. — Vol. 14. — № 32. — P. 3686–3694.
50. Kuhl, N. Self-Healing Polymer Networks Based on Reversible Michael Addition Reactions / N. Kuhl, R. Geitner, R. K. Bose, S. Bode, B. Dietzek, M. Schmitt, J.

- Popp, S. J. Garcia, S. van der Zwaag, U. S. Schubert, M. D. Hager // *Macromolecular Chemistry and Physics*. — 2016. — Vol. 217. — № 22. — P. 2541–2550.
51. Tseng, T. An Injectable, Self-Healing Hydrogel to Repair the Central Nervous System / T. Tseng, L. Tao, F. Hsieh, Y. Wei, I. Chiu, S. Hsu // *Advanced Materials*. — 2015. — Vol. 27. — № 23. — P. 3518–3524.
52. Cash, J. J. Room-Temperature Self-Healing Polymers Based on Dynamic-Covalent Boronic Esters / J. J. Cash, T. Kubo, A. P. Bapat, B. S. Sumerlin // *Macromolecules*. — 2015. — Vol. 48. — № 7. — P. 2098–2106.
53. Liu, W.-X. Oxime-Based and Catalyst-Free Dynamic Covalent Polyurethanes / W.-X. Liu, C. Zhang, H. Zhang, N. Zhao, Z.-X. Yu, J. Xu // *Journal of the American Chemical Society*. — 2017. — Vol. 139. — № 25. — P. 8678–8684.
54. Greenland, B. W. Design, synthesis and computational modelling of aromatic tweezer-molecules as models for chain-folding polymer blends / B. W. Greenland, S. Burattini, W. Hayes, H. M. Colquhoun // *Tetrahedron*. — 2008. — Vol. 64. — № 36. — P. 8346–8354.
55. Burattini, S. A Healable Supramolecular Polymer Blend Based on Aromatic π - π Stacking and Hydrogen-Bonding Interactions / S. Burattini, B. W. Greenland, D. H. Merino, W. Weng, J. Seppala, H. M. Colquhoun, W. Hayes, M. E. Mackay, I. W. Hamley, S. J. Rowan // *Journal of the American Chemical Society*. — 2010. — Vol. 132. — № 34. — P. 12051–12058.
56. Mei, J. A Highly Stretchable and Autonomous Self-Healing Polymer Based on Combination of Pt···Pt and π - π Interactions / J. Mei, X. Jia, J. Lai, Y. Sun, C. Li, J. Wu, Y. Cao, X. You, Z. Bao // *Macromolecular Rapid Communications*. — 2016. — Vol. 37. — № 20. — P. 1667–1675.
57. Huang, Y. Self-Assembly of Stiff, Adhesive and Self-Healing Gels from Common Polyelectrolytes / Y. Huang, P. G. Lawrence, Y. Lapitsky // *Langmuir*. — 2014. — Vol. 30. — № 26. — P. 7771–7777.
58. Ihsan, A. B. Self-Healing Behaviors of Tough Polyampholyte Hydrogels / A. B. Ihsan, T. L. Sun, T. Kurokawa, S. N. Karobi, T. Nakajima, T. Nonoyama, C. K. Roy, F. Luo, J. P. Gong // *Macromolecules*. — 2016. — Vol. 49. — № 11. — P. 4245–4252.
59. Nakahata, M. Highly Flexible, Tough, and Self-Healing Supramolecular Polymeric Materials Using Host–Guest Interaction / M. Nakahata, Y. Takashima, A. Harada // *Macromolecular Rapid Communications*. — 2016. — Vol. 37. — № 1. — P. 86–92.
60. Xiang, J. Metallopolymers for energy production, storage and conservation / J. Xiang, C.-L. Ho, W.-Y. Wong // *Polymer Chemistry*. — 2015. — Vol. 6. — № 39. — P. 6905–6930.
61. Eloi, J.-C. Metallopolymers with emerging applications / J.-C. Eloi, L. Chabanne, G. R. Whittell, I. Manners // *Materials Today*. — 2008. — Vol. 11. — № 4. — P. 28–36.

62. Whittell, G. R. Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers / G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert, I. Manners // *Nature Materials*. — 2011. — Vol. 10. — № 3. — P. 176–188.
63. Budhiraja, N. Metallopolymer-Based Sensor for Hazardous Gases / N. Budhiraja, M. Tomar, S. K. Singh // *Advanced Functional Materials for Optical and Hazardous Sensing: Synthesis and Applications* / ed. by R. K. Sonker, K. Singh, R. Sonkawade. — Singapore: Springer Nature Singapore, 2023. — P. 153–174. — (Progress in Optical Science and Photonics; Vol. 27).
64. Bhawna. Utilization of Metallopolymer Nanomaterials in Optoelectronic Sensing / Bhawna, R. Sharma, S. Kumar, P. K. Sahu, A. Gupta, V. Kumar // *Advanced Functional Materials for Optical and Hazardous Sensing: Synthesis and Applications* / ed. by R. K. Sonker, K. Singh, R. Sonkawade. — Singapore: Springer Nature Singapore, 2023. — P. 253–279. — (Progress in Optical Science and Photonics; Vol. 27).
65. Kumar, A. Syntheses, characterization, multi-acid fluorescence sensing and electroluminescence properties of Cr(II)-based metallopolymers / A. Kumar, S. Bawa, K. Ganorkar, S. K. Ghosh, A. Bandyopadhyay // *Polymer Chemistry*. — 2020. — Vol. 11. — № 41. — P. 6579–6590.
66. Sun, W. Ruthenium-Containing Block Copolymer Assemblies: Red-Light-Responsive Metallopolymers with Tunable Nanostructures for Enhanced Cellular Uptake and Anticancer Phototherapy / W. Sun, M. Parowatkin, W. Steffen, H. Butt, V. Mailänder, S. Wu // *Advanced Healthcare Materials*. — 2016. — Vol. 5. — № 4. — P. 467–473.
67. Mauro, M. Metal-Containing Polymers as Light-Emitting and Light-Responsive Materials and Beyond / M. Mauro, S. Bellemin-Laponnaz, C. Cebrián // *Chemistry — A European Journal*. — 2017. — Vol. 23. — № 70. — P. 17626–17636.
68. Chen, M. Red-Light-Responsive Metallopolymer Nanocarriers with Conjugated and Encapsulated Drugs for Phototherapy Against Multidrug-Resistant Tumors / M. Chen, N. Gong, W. Sun, J. Han, Y. Liu, S. Zhang, A. Zheng, H. Butt, X. Liang, S. Wu // *Small*. — 2022. — Vol. 18. — № 27. — P. 2201672.
69. Stanley, J. M. Luminescent lanthanide-containing metallopolymers / J. M. Stanley, B. J. Holliday // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2012. — Vol. 256. — № 15–16. — P. 1520–1530.
70. de Bettencourt-Dias, A. Ligand Design for Luminescent Lanthanide-Containing Metallopolymers / A. de Bettencourt-Dias, J. S. K. Rossini // *Inorganic Chemistry*. — 2016. — Vol. 55. — № 20. — P. 9954–9963.
71. Panunzi, B. A Highly Efficient White Luminescent Zinc(II) Based Metallopolymer by RGB Approach / B. Panunzi, R. Diana, U. Caruso // *Polymers*. — 2019. — Vol. 11. — № 10. — P. 1712.
72. Yang, M. A Fully Self-Healing Piezoelectric Nanogenerator for Self-Powered Pressure Sensing Electronic Skin / M. Yang, J. Liu, D. Liu, J. Jiao, N. Cui, S. Liu, Q. Xu, L. Gu, Y. Qin // *Research*. — 2021. — Vol. 2021. — P. 9793458.

73. Wang, X. Highly stretchable lactate-based piezoelectric elastomer with high current density and fast self-healing behaviors / X. Wang, Q. Liu, X. Hu, M. You, Q. Zhang, K. Hu, Q. Zhang, Y. Xiang // *Nano Energy*. — 2022. — Vol. 97. — P. 107176.
74. Holten-Andersen, N. Protective coatings on extensible biofibres / N. Holten-Andersen, G. E. Fantner, S. Hohlbauch, J. H. Waite, F. W. Zok // *Nature Materials*. — 2007. — Vol. 6. — № 9. — P. 669–672.
75. Vaccaro, E. Yield and Post-Yield Behavior of Mussel Byssal Thread: A Self-Healing Biomolecular Material / E. Vaccaro, J. H. Waite // *Biomacromolecules*. — 2001. — Vol. 2. — № 3. — P. 906–911.
76. Jeong, Y. K. Mussel-Inspired Self-Healing Metallopolymers for Silicon Nanoparticle Anodes / Y. K. Jeong, J. W. Choi // *ACS Nano*. — 2019. — Vol. 13. — № 7. — P. 8364–8373.
77. Dai, L. Highly Stretchable and Compressible Self-Healing P(AA-co-AAm)/CoCl₂ Hydrogel Electrolyte for Flexible Supercapacitors / L. Dai, W. Zhang, L. Sun, X. Wang, W. Jiang, Z. Zhu, H. Zhang, C. Yang, J. Tang // *ChemElectroChem*. — 2019. — Vol. 6. — № 2. — P. 467–472.
78. Lai, J.-C. A rigid and healable polymer cross-linked by weak but abundant Zn(II)-carboxylate interactions / J.-C. Lai, L. Li, D.-P. Wang, M.-H. Zhang, S.-R. Mo, X. Wang, K.-Y. Zeng, C.-H. Li, Q. Jiang, X.-Z. You, J.-L. Zuo // *Nature Communications*. — 2018. — Vol. 9. — № 1. — P. 2725.
79. Lee, W.-J. A Brief Review of Self-Healing Polyurethane Based on Dynamic Chemistry / W.-J. Lee, H.-G. Oh, S.-H. Cha // *Macromolecular Research*. — 2021. — Vol. 29. — № 10. — P. 649–664.
80. Zhang, L. A Highly Efficient Self-Healing Elastomer with Unprecedented Mechanical Properties / L. Zhang, Z. Liu, X. Wu, Q. Guan, S. Chen, L. Sun, Y. Guo, S. Wang, J. Song, E. M. Jeffries, C. He, F.-L. Qing, X. Bao, Z. You // *Advanced Materials*. — 2019. — Vol. 31. — № 23. — P. 1901402.
81. Gai, G. A Tough Metal-Coordinated Elastomer: A Fatigue-Resistant, Notch-Insensitive Material with an Excellent Self-Healing Capacity / G. Gai, L. Liu, C. Li, R. K. Bose, D. Li, N. Guo, B. Kong // *ChemPlusChem*. — 2019. — Vol. 84. — № 4. — P. 432–440.
82. Wang, Z. A Facile Strategy for Self-Healing Polyurethanes Containing Multiple Metal–Ligand Bonds / Z. Wang, C. Xie, C. Yu, G. Fei, Z. Wang, H. Xia // *Macromolecular Rapid Communications*. — 2018. — Vol. 39. — № 6. — P. 1700678.
83. Rao, Y.-L. Stretchable Self-Healing Polymeric Dielectrics Cross-Linked Through Metal–Ligand Coordination / Y.-L. Rao, A. Chortos, R. Pfattner, F. Lissel, Y.-C. Chiu, V. Feig, J. Xu, T. Kurosawa, X. Gu, C. Wang, M. He, J. W. Chung, Z. Bao // *Journal of the American Chemical Society*. — 2016. — Vol. 138. — № 18. — P. 6020–6027.
84. Conradie, J. Redox chemistry of bis(terpyridine)manganese(II) complexes — A molecular view / J. Conradie // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. — 2022. — Vol. 913. — P. 116272.

85. Dickenson, J. C. Fine-Tuning Metal and Ligand-Centered Redox Potentials of Homoleptic Bis-Terpyridine Complexes with 4'-Aryl Substituents / J. C. Dickenson, M. E. Haley, J. T. Hyde, Z. M. Reid, T. J. Tarring, D. A. Iovan, D. P. Harrison // *Inorganic Chemistry*. — 2021. — Vol. 60. — № 13. — P. 9956–9969.
86. Palion-Gazda, J. Structural and Photophysical Trends in Rhenium(I) Carbonyl Complexes with 2,2':6',2''-Terpyridines / J. Palion-Gazda, K. Choroba, A. M. Maroń, E. Malicka, B. Machura // *Molecules*. — 2024. — Vol. 29. — № 7. — P. 1631.
87. Sun, X. Hypoxia-Active Iridium(III) Bis-terpyridine Complexes Bearing Oligothieryl Substituents: Synthesis, Photophysics, and Phototoxicity toward Cancer Cells / X. Sun, H. D. Cole, G. Shi, V. Oas, A. Talgatov, C. G. Cameron, S. Kilina, S. A. McFarland, W. Sun // *Inorganic Chemistry*. — 2024. — Vol. 63. — № 44. — P. 21323–21335.
88. Schubert, U. S. Terpyridine-Based Materials: For Catalytic, Optoelectronic and Life Science Applications / U. S. Schubert, A. Winter, G. R. Newkome. — Weinheim: Wiley-VCH, 2011. — 522 p.
89. Wei, C. Terpyridine-metal complexes: Applications in catalysis and supramolecular chemistry / C. Wei, Y. He, X. Shi, Z. Song // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2019. — Vol. 385. — P. 1–19.
90. Kainat, S. F. Recent developments in the synthesis and applications of terpyridine-based metal complexes: a systematic review / S. F. Kainat, M. B. Hawsawi, E. U. Mughal, N. Naem, A. M. Almohyawi, H. M. Altass, E. M. Hussein, A. Sadiq, Z. Moussa, A. S. Abd-El-Aziz, S. A. Ahmed // *RSC Advances*. — 2024. — Vol. 14. — № 30. — P. 21464–21537.
91. Zhao, D. Self-healing metallo-supramolecular polymers showing luminescence off/on switching based on lanthanide ions and terpyridine moieties / D. Zhao, J. Yang, X. Tian, J. Wei, Q. Li, Y. Wang // *Chemical Engineering Journal*. — 2022. — Vol. 434. — P. 134806.
92. Jiang, Z. Self-healing and elastic polymer gel via terpyridine-metal coordination / Z. Jiang, T. Wu, S. Wu, J. Yuan, Z. Zhang, T.-Z. Xie, H. Liu, Y. Peng, Y. Li, S. Dong, P. Wang // *Inorganic Chemistry Communications*. — 2022. — Vol. 146. — P. 110131.
93. Zhao, D. Unprecedented toughness in transparent, luminescent, self-healing polymers enabled via hierarchical rigid domain design / D. Zhao, X. Zhou, Q. Li, J. Yang, H. Li // *Materials Horizons*. — 2022. — Vol. 9. — № 10. — P. 2626–2632.
94. Bose, R. K. Contributions of hard and soft blocks in the self-healing of metal-ligand-containing block copolymers / R. K. Bose, M. Enke, A. M. Grande, S. Zechel, F. H. Schacher, M. D. Hager, S. J. Garcia, U. S. Schubert, S. van der Zwaag // *European Polymer Journal*. — 2017. — Vol. 93. — P. 417–427.
95. Bode, S. Correlation between scratch healing and rheological behavior for terpyridine complex based metallopolymers / S. Bode, M. Enke, R. K. Bose, F. H. Schacher, S. J. Garcia, S. van der Zwaag, M. D. Hager, U. S. Schubert // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2015. — Vol. 3. — № 44. — P. 22145–22153.

96. Wool, R. P. A theory of crack healing in polymers / R. P. Wool, K. M. O'Connor // *Journal of Applied Physics*. — 1981. — Vol. 52. — № 10. — P. 5953–5963.
97. Wool, R. P. Time dependence of crack healing / R. P. Wool, K. M. O'Connor // *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. — 1982. — Vol. 20. — № 1. — P. 7–16.
98. Wool, R. P. Welding of polymer interfaces / R. P. Wool, B.-L. Yuan, O. J. McGarel // *Polymer Engineering & Science*. — 1989. — Vol. 29. — № 19. — P. 1340–1367.
99. Карякин, Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1974. — 408 с.
100. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. — 2015. — Vol. 71. — № 1. — P. 3–8.
101. Sheldrick, G. M. SHELXT — Integrated space-group and crystal-structure determination / G. M. Sheldrick // *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*. — 2015. — Vol. 71. — № 1. — P. 3–8.
102. Kratzert, D. FinalCif [Electronic resource] / D. Kratzert // Daniel Kratzert's SC-XRD tools. — URL: <https://dkratzert.de/finalcif.html> (19.09.2025).
103. Королев, Г. В. Влияние межмолекулярных взаимодействий на кинетику радикальной полимеризации нонилакрилата / Г. В. Королев, Е. О. Перепелицина // *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*. — 1997. — Т. 39. — № 2. — С. 338–341.
104. ASTM E698. Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method. — West Conshohocken: ASTM International, 2023.
105. Высокомолекулярные соединения: учебник и практикум для вузов / под ред. А. Б. Зезина. — М.: Юрайт, 2025. — 386 с. — (Высшее образование).
106. Kulicke, W.-M. Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes / W.-M. Kulicke, C. Clasen. — Berlin; Heidelberg: Springer, 2004. — 120 p. — (Springer Laboratory).
107. Ruckenstein, E. Estimation of the equilibrium surface free energy components of restructuring solid surfaces / E. Ruckenstein, S. H. Lee // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 1987. — Vol. 120. — № 1. — P. 153–161.
108. Kloubek, J. Development of methods for surface free energy determination using contact angles of liquids on solids / J. Kloubek // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 1992. — Vol. 38. — P. 99–142.
109. Neese, F. Software update: The ORCA program system — Version 5.0 / F. Neese // *WIREs Computational Molecular Science*. — 2022. — Vol. 12. — № 5. — P. e1606.
110. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. — 1993. — Vol. 98. — № 7. — P. 5648–5652.
111. Grimme, S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu / S. Grimme,

- J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // *The Journal of Chemical Physics*. — 2010. — Vol. 132. — № 15. — P. 154104.
112. Grimme, S. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk // *Journal of Computational Chemistry*. — 2011. — Vol. 32. — № 7. — P. 1456–1465.
113. Weigend, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrichs // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2005. — Vol. 7. — № 18. — P. 3297–3305.
114. Izsák, R. An overlap fitted chain of spheres exchange method / R. Izsák, F. Neese // *The Journal of Chemical Physics*. — 2011. — Vol. 135. — № 14. — P. 144105.
115. Garcia-Ratés, M. Effect of the Solute Cavity on the Solvation Energy and its Derivatives within the Framework of the Gaussian Charge Scheme / M. Garcia-Ratés, F. Neese // *Journal of Computational Chemistry*. — 2020. — Vol. 41. — № 9. — P. 922–939.
116. 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.
117. Uflyand, I. E. Synthesis, crystal structure, thermal properties of copper(II) acrylate complex with 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridine and its use in nanomaterials science / I. E. Uflyand, V. V. Tkachev, V. A. Zhinzhiro, E. G. Drogan, V. E. Burlakova, M. E. Sokolov, V. T. Panyushkin, R. K. Baimuratova, G. I. Dzhardimalieva // *Journal of Molecular Structure*. — 2022. — Vol. 1250. — P. 131909.
118. Bacci, M. Jahn-Teller effect in five-coordinated copper(II) complexes / M. Bacci // *Chemical Physics*. — 1986. — Vol. 104. — № 2. — P. 191–199.
119. Vasile Scăețeanu, G. Synthesis, Structural Characterization, Antimicrobial Activity, and In Vitro Biocompatibility of New Unsaturated Carboxylate Complexes with 2,2'-Bipyridine / G. Vasile Scăețeanu, M. C. Chifiriuc, C. Bleotu, C. Kamerzan, L. Măruțescu, C. G. Daniliuc, C. Maxim, L. Calu, R. Olar, M. Badea // *Molecules*. — 2018. — Vol. 23. — № 1. — P. 157.
120. Liu, P. Structures and theoretical studies of three copper(II) complexes containing 2,2'-dipyridylamine and acrylate or methylacrylate ligands / P. Liu, C.-J. Wang, Y.-Y. Wang, W.-L. Qin, R. Sun, D.-S. Li, Q.-Z. Shi // *Journal of Coordination Chemistry*. — 2006. — Vol. 59. — № 7. — P. 729–741.
121. Zhang, N. Syntheses and Structures of Terpyridine-Metal Complexes / N. Zhang, J. Yang, R. Hu, M. Zhang // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. — 2013. — Vol. 639. — № 1. — P. 197–202.
122. Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts / G. Socrates. — 3rd ed. — Chichester: Wiley, 2001. — 362 p.

123. PubChem. 2,2':6',2''-Terpyridine [Electronic resource]. — URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/70848> (30.09.2025).
124. Yamada, H. Ultraviolet excitation of Raman spectra of pyridines adsorbed on oxides / H. Yamada, Y. Yamamoto // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. — 1979. — Vol. 75. — P. 1215–1221.
125. 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.
126. 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. Zhinzhiro, I. E. Uflyand, A. V. Akkuratov, G. I. Dzhardimalieva // *Inorganica Chimica Acta*. — 2025. — Vol. 581. — P. 122649.
127. Dzhardimalieva, G. I. Macromolecular metal carboxylates / G. I. Dzhardimalieva, A. D. Pomogailo // *Russian Chemical Reviews*. — 2008. — Vol. 77. — № 3. — P. 259–301.
128. Mattson, E. C. Chemical Modification Mechanisms in Hybrid Hafnium Oxomethacrylate Nanocluster Photoresists for Extreme Ultraviolet Patterning / E. C. Mattson, Y. Cabrera, S. M. Rupich, Y. Wang, K. A. Oyekan, T. J. Mustard, M. D. Halls, H. A. Bechtel, M. C. Martin, Y. J. Chabal // *Chemistry of Materials*. — 2018. — Vol. 30. — № 17. — P. 6192–6206.
129. Байбурдов, Т. А. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида: учебное пособие / Т. А. Байбурдов, А. Б. Шиповская. — Саратов: Саратовский источник, 2019. — 94 с.
130. 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.
131. Moharram, M. A. Infrared spectra of γ -irradiated poly(acrylic acid)–polyacrylamide complex / M. A. Moharram, S. M. Rabie, H. M. El-Gendy // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2002. — Vol. 85. — № 8. — P. 1619–1623.
132. Kuptsov, A. H. Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers / A. H. Kuptsov, G. N. Zhizhin. — Amsterdam; New York: Elsevier, 1998. — 536 p. — (Physical Sciences Data; Vol. 45).
133. Hu, H. Fourier transform infrared spectroscopy studies of the reaction between polyacrylic acid and metal oxides / H. Hu, J. Saniger, J. Garcia-Alejandre, V. M. Castaño // *Materials Letters*. — 1991. — Vol. 12. — № 4. — P. 281–285.
134. Liu, T. In situ cyclization reactions during the preparation of high-performance methacrylic acid/acrylonitrile/acrylamide ternary copolymer foam / T. Liu, G.

- Zhang, G. Liang, T. Chen, C. Zhang // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2007. — Vol. 106. — № 3. — P. 1462–1469.
135. 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.
136. 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.
137. Zhou, W. Persulfate salt as an oxidizer for biocidal energetic nano-thermites / W. Zhou, J. B. DeLisio, X. Li, L. Liu, M. R. Zachariah // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2015. — Vol. 3. — № 22. — P. 11838–11846.
138. Moharram, M. A. Study of the interaction of poly(acrylic acid) and poly(acrylic acid-poly acrylamide) complex with bone powders and hydroxyapatite by using TGA and DSC / M. A. Moharram, M. A. Allam // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2007. — Vol. 105. — № 6. — P. 3220–3227.
139. Eisenberg, A. Dehydration kinetics and glass transition of poly(acrylic acid) / A. Eisenberg, T. Yokoyama, E. Sambalido // *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. — 1969. — Vol. 7. — № 7. — P. 1717–1728.
140. Chan, C.-K. Effect of hydrogen bonding on the glass transition behavior of poly(acrylic acid)/silica hybrid materials prepared by sol-gel process / C.-K. Chan, I.-M. Chu // *Polymer*. — 2001. — Vol. 42. — № 14. — P. 6089–6093.
141. Silva, M. E. S. R. e. Preparation and thermal study of polymers derived from acrylamide / M. E. S. R. e Silva, E. R. Dutra, V. Mano, J. C. Machado // *Polymer Degradation and Stability*. — 2000. — Vol. 67. — № 3. — P. 491–495.
142. Yuen, H. K. On the Glass Transition of Polyacrylamide / H. K. Yuen, E. P. Tam, J. W. Bullock // *Analytical Calorimetry* / ed. by J. F. Johnson, P. S. Gill. — Boston, MA: Springer US, 1984. — P. 13–24.
143. Bamford, C. H. Kinetic effects of salts on vinyl polymerization in non-aqueous systems / C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston // *Journal of Polymer Science*. — 1958. — Vol. 29. — № 120. — P. 355–366.
144. Bengough, W. I. Effects of salts of metals on vinyl polymerization. Part 1. Polymerization of methyl methacrylate in presence of cupric chloride / W. I. Bengough, W. H. Fairservice // *Transactions of the Faraday Society*. — 1965. — Vol. 61. — P. 1206–1215.
145. Billingham, N. C. Vinyl polymerization in the presence of copper salts / N. C. Billingham, A. J. Chapman, A. D. Jenkins // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. — 1980. — Vol. 18. — № 3. — P. 827–850.
146. Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization / K. Matyjaszewski, J. Xia // *Chemical Reviews*. — 2001. — Vol. 101. — № 9. — P. 2921–2990.

147. Martell, A. E. *Metal Complexes in Aqueous Solutions* / A. E. Martell, R. D. Hancock. — New York: Plenum Press, 1996. — 253 p.
148. Rintoul, I. Polymerization of ionic monomers in polar solvents: kinetics and mechanism of the free radical copolymerization of acrylamide/acrylic acid / I. Rintoul, C. Wandrey // *Polymer*. — 2005. — Vol. 46. — № 13. — P. 4525–4532.
149. Alexandrowicz, Z. Colligative properties of polyelectrolyte solutions in excess of salt / Z. Alexandrowicz, A. Katchalsky // *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. — 1963. — Vol. 1. — № 10. — P. 3231–3260.
150. Czerniawski, T. Determination of the initiation rate in the polymerization of zinc, cobalt and nickel acrylates / T. Czerniawski, Z. Wojtczak // *European Polymer Journal*. — 1996. — Vol. 32. — № 8. — P. 1035–1036.
151. Shul'ga, Yu. M. Preparation and reactivity of metal-containing monomers: 32. Spectroscopic study of the polymerization product of Cu(II) acrylate / Yu. M. Shul'ga, O. S. Roschupkina, G. I. Dzhardimalieva, A. D. Pomogailo // *Russian Chemical Bulletin*. — 1993. — Vol. 42. — № 9. — P. 1498–1501.
152. Girma, K. B. Coordination chemistry of acrylamide / K. B. Girma, V. Lorenz, S. Blaurock, F. T. Edelmann // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2005. — Vol. 249. — № 11–12. — P. 1283–1293.
153. Girma, K. B. Coordination chemistry of acrylamide 3: Synthesis, crystal structure and IR spectroscopic properties of dichloro-tetrakis(O-acrylamide)copper(II), [Cu(O-OC(NH₂)CH=CH₂)₄Cl₂] / K. B. Girma, V. Lorenz, S. Blaurock, F. T. Edelmann // *Inorganica Chimica Acta*. — 2006. — Vol. 359. — № 1. — P. 364–368.
154. Dweik, H. Analysis Characterization and Some Properties of Polyacrylamide Copper Complexes / H. Dweik, W. Sultan, M. Sowwan, S. Makharza // *International Journal of Polymeric Materials*. — 2008. — Vol. 57. — № 3. — P. 228–244.
155. 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.
156. Toledo, I. Redox chemistry of copper acetate binuclear complexes in acetic acid-methanol mixture as solvent / I. Toledo, M. Arancibia, C. Andrade, I. Crivelli // *Polyhedron*. — 1998. — Vol. 17. — № 1. — P. 173–178.
157. Uma, V. Copper(II) Terpyridine Complexes: Effect of Substituent on DNA Binding and Nuclease Activity / V. Uma, M. Elango, B. U. Nair // *European Journal of Inorganic Chemistry*. — 2007. — Vol. 2007. — № 22. — P. 3484–3490.
158. Phadke, A. Rapid self-healing hydrogels / A. Phadke, C. Zhang, B. Arman, C.-C. Hsu, R. A. Mashelkar, A. K. Lele, M. J. Tauber, G. Arya, S. Varghese // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2012. — Vol. 109. — № 12. — P. 4383–4388.

159. Yang, Y. Self-healing polymeric materials / Y. Yang, M. W. Urban // *Chemical Society Reviews*. — 2013. — Vol. 42. — № 17. — P. 7446–7467.
160. Ozaki, H. Theoretical Analysis of Critical Flowable Physical Gel Cross-Linked by Metal Ions and Polyacrylamide-Derivative Associating Polymers Containing Imidazole Groups / H. Ozaki, T. Narita, T. Koga, T. Indei // *Polymers*. — 2017. — Vol. 9. — № 7. — P. 256.
161. Ozaki, H. Physical gelation of supramolecular hydrogels cross-linked by metal-ligand interactions: Dynamic light scattering and microrheological studies / H. Ozaki, T. Indei, T. Koga, T. Narita // *Polymer*. — 2017. — Vol. 128. — P. 363–372.
162. Patyukova, E. Hydrogen Bonding Aggregation in Acrylamide: Theory and Experiment / E. Patyukova, T. Rottreau, R. Evans, P. D. Topham, M. J. Greenall // *Macromolecules*. — 2018. — Vol. 51. — № 18. — P. 7032–7043.
163. Sutradhar, S. C. Polymer Gel-Based Triboelectric Nanogenerators: Conductivity and Morphology Engineering for Advanced Sensing Applications / S. C. Sutradhar, N. Banik, M. M. Rahman Khan, J.-H. Jeong // *Gels*. — 2025. — Vol. 11. — № 9. — P. 737.
164. Lei, T. Ultra-stretchable and anti-freezing ionic conductive hydrogels as high performance strain sensors and flexible triboelectric nanogenerator in extreme environments / T. Lei, Y. Wang, Q. Zhang, H. Wang, X. Duan, J. Yan, Z. Xia, R. Wang, W. Shou, X. Li, J. Fan // *Nano Energy*. — 2024. — Vol. 126. — P. 109633.