

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Сорина Евгения Сергеевича
«Новые самозаживляющиеся металлосополимеры акриловой кислоты и
акриламида», представленную на соискание учёной степени кандидата химических
наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Актуальность темы

Разработка самозалечивающихся материалов, способных восстанавливать свои свойства и функции после повреждения, является одним из актуальных направлений современной науки. Особый интерес представляют системы с механизмом восстановления на основе обратимых взаимодействий, способных многократно восстанавливать структуру и свойства в нарушенной области.

Одной из основных проблем при разработке таких материалов остаётся сочетание высокой механической прочности и способности к самовосстановлению. Увеличение подвижности полимерных цепей, необходимое для эффективного заживления, нередко сопровождается снижением прочности материала. В связи с этим значительный интерес представляет использование динамических координационных взаимодействий металл-лиганд, позволяющих регулировать структуру и свойства полимеров посредством изменения природы металлоцентра и его лигандного окружения.

Диссертационная работа Е. С. Сорина посвящена разработке высокопрочных самозаживляющихся сополимеров акриловой кислоты и акриламида, содержащих встроенные координационные металлоузлы Co(II), Ni(II) и Cu(II). В отличие от широко применяемых подходов, основанных на импрегнировании полимеров солями переходных металлов, автор использует акрилатные металлосодержащие мономеры и их комплексы с 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином, обеспечивающие формирование координационных узлов непосредственно в ходе сополимеризации. Такой подход позволяет варьировать не только содержание металлоцентров, но и их координационное окружение, устанавливая взаимосвязь между строением металлоузла, физико-химическими характеристиками сополимера и способностью материала к самозаживлению.

Важной особенностью рассматриваемой работы является переход от ранее исследованных самовосстанавливающихся гидрогелей к высокопрочным плёночным материалам. Установление закономерностей их заживления во влажной и кислой средах представляет интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для разработки новых функциональных полимерных материалов.

Таким образом, тема диссертационного исследования Е. С. Сорина является актуальной, соответствует современным направлениям химии высокомолекулярных соединений и направлена на решение важной научной задачи, связанной с созданием

самозаживляющихся полимеров с регулируемой структурой динамических координационных узлов.

Структура и содержание диссертационной работы

Диссертация Е. С. Сори́на изложена на 179 страницах и состоит из введения, трёх глав, заключения, выводов и списка литературы, включающего 164 наименования. Работа содержит 93 рисунка и 24 таблицы. Основные результаты представлены в 23 опубликованных работах, в том числе в 7 статьях в рецензируемых научных изданиях и 16 тезисах докладов на научных конференциях.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор, посвящённый современным подходам к созданию самозаживляющихся материалов. Рассмотрены внешние и внутренние механизмы восстановления, основные типы обратимых взаимодействий, используемых при разработке самозаживляющихся полимеров, а также особенности металлополимерных систем с динамическими координационными узлами. На основании анализа литературы обоснован выбор сополимеров акриловой кислоты и акриламида в качестве полимерной основы и фенилтерпиридина как лиганда, позволяющего регулировать координационное окружение металлоцентра.

Во **второй главе** приведены методики синтеза исходных соединений, металлосодержащих мономеров и сополимеров на их основе, а также методы исследования полученных материалов.

Третья глава посвящена результатам исследования и их обсуждению и включает шесть разделов. В разделе 3.1 приведены результаты синтеза и исследования структуры акрилатных комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с фенилтерпиридином. В разделе 3.2 представлены результаты синтеза и комплексной характеристики серий сополимеров акриловой кислоты и акриламида, содержащих акрилаты металлов и их комплексы с фенилтерпиридином. В разделе 3.3 изучено влияние координационного окружения меди(II) на кинетику радикальной сополимеризации акриловой кислоты и акриламида. В разделе 3.4 исследованы механические и самозаживляющиеся свойства полученных материалов. Раздел 3.5 посвящён исследованию механизма самозаживления. Автором получены дополнительные серии металлосополимеров с различным содержанием комплекса никеля(II) и проведён комплекс исследований растворов и плёнок сополимеров. В разделе 3.6 исследована возможность практического применения полученных металлосополимеров в составе трибоэлектрических наногенераторов.

В **заключении** обобщены основные результаты исследования, отражающие решение поставленных научных задач; сформулированы **выводы**.

Научная новизна работы

Научная новизна диссертационного исследования определяется разработкой подхода к получению высокопрочных самозаживляющихся сополимеров акриловой кислоты и акриламида со встроенными координационными металлоузлами, формируемыми непосредственно в процессе свободнорадикальной сополимеризации. Особого внимания заслуживает установленное влияние фенилтерпиридина на кинетику радикальной сополимеризации в присутствии соединений меди(II). Показано, что модификация координационного окружения металлоцентра позволяет существенно уменьшить ингибирующее действие акрилата меди. Важным результатом является выявление закономерностей влияния природы металла, архитектуры координационного узла и соотношения звеньев акриловой кислоты и акриламида на механические и самозаживляющиеся свойства полученных материалов. В работе показана возможность получения высокопрочных плёночных металлосополимеров, способных как к автономному заживлению во влажной среде, так и к ускоренному восстановлению при изменении pH. Впервые выявлены влияние фенилтерпиридинового лиганда на полярную составляющую поверхностной энергии полимерных плёнок и взаимосвязь между межфазными свойствами и эффективностью самозаживления.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость диссертационной работы состоит в развитии представлений о взаимосвязи архитектуры координационных узлов, состава полимерной цепи и физико-химических характеристик самозаживляющихся металлосополимеров. Установленные закономерности могут быть использованы при дальнейшем исследовании динамических полимерных сетей, в которых механические характеристики и способность к самовосстановлению регулируются посредством изменения природы металлоцентров и их лигандного окружения.

Практическая значимость работы определяется разработкой подхода к получению высокопрочных самозаживляющихся полимерных плёнок, обладающих способностью к восстановлению механических свойств после повреждения. Предложенный подход представляет интерес для создания функциональных полимерных материалов, в том числе защитных покрытий и активных слоёв устройств, испытывающих многократные механические воздействия. Представленные в работе результаты по использованию металлосополимеров в составе трибоэлектрических наногенераторов демонстрируют возможность сохранения функциональных свойств материала после заживления.

Достоверность полученных результатов, а также обоснованность научных положений и сделанных выводов обеспечиваются использованием комплекса взаимодополняющих физико-химических методов и сопоставлением характеристик различных серий сополимеров. Структура синтезированных металломономеров подтверждена спектроскопическими методами, элементным анализом и, для комплекса никеля, рентгеноструктурным анализом. Исследования термических свойств выполнены с применением нескольких методов термического анализа.

Существенным достоинством работы является использование модельных серий сополимеров, не содержащих металл, а также содержащих акрилаты металлов без фенилтерпиридина. Такой подход позволяет более определённо оценивать вклад металлосодержащего фрагмента и его лигандного окружения в свойства полученных материалов.

Исследование механических характеристик и эффективности заживления проводилось на сериях образцов с учётом воспроизводимости экспериментальных результатов.

Предложенный механизм самозаживления основан на сопоставлении данных о составе сополимеров, свойствах их растворов, поверхностной энергии, влагопоглощении, вязкоупругом поведении и эффективности восстановления прочности. Совокупность полученных результатов позволяет обосновать существенную роль локальной гидратации и динамических металл-карбоксилатных взаимодействий в процессе заживления.

Основные результаты исследования представлены в рецензируемых научных изданиях и многократно докладывались на международных и всероссийских конференциях.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

Несмотря на значительный объём выполненных исследований, при ознакомлении с диссертацией возникает ряд вопросов, представляющих интерес для дальнейшего обсуждения:

- 1) Современные проблемы, связанные с поиском восстанавливающихся композиций, включают в себя, в том числе, заживление крупномасштабных дефектов, которые возникают в результате разрыва. Поэтому хотелось бы выделить важность этапа работы связанного с необходимым первоначальным восстановлением формы образца.
- 2) В работе продемонстрирована возможность повторного заживления, и установлена высокая эффективность восстановления при использовании кислой среды. Вместе с тем многократное воздействие кислоты может сопровождаться изменением состояния функциональных групп полимерной цепи и координационного окружения металлоцентров. Было бы интересно оценить, как число циклов повреждения и

восстановления влияет на механические характеристики и долговременную стабильность исследуемых материалов.

- 3) В работе выявлена корреляция между эффективными энергиями активации твёрдофазной полимеризации металломономеров и устойчивостью соответствующих координационных соединений в ряду Ирвинга-Уильямса. Вместе с тем процессы термического превращения металломономеров включают несколько стадий, в том числе декарбоксилирование и образование новых химических связей. В связи с этим хотелось бы уточнить, в какой степени полученные значения энергии активации могут рассматриваться как характеристика лабильности координационных М–О-связей непосредственно в составе сополимеров?
- 4) Исследование влагопоглощения характеризует способность полимерных плёнок к сорбции воды. Представляется интересным уточнить, каким образом можно экспериментально разделить вклад объёмного набухания, взаимодействия воды с функциональными группами сополимера и непосредственно координационной перестройки металлоузлов в процессе восстановления.

Высказанные замечания и вопросы не умаляют общую положительную оценку данной работы.

Заключение

Диссертационная работа Сорина Евгения Сергеевича «Новые самозаживляющиеся металлосополимеры акриловой кислоты и акриламида» представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, посвящённое решению актуальной задачи химии высокомолекулярных соединений, а именно разработке высокопрочных самозаживляющихся полимерных материалов с регулируемой архитектурой динамических координационных узлов.

В работе разработан подход к синтезу новых металлосополимеров акриловой кислоты и акриламида, установлены закономерности влияния природы металла и его координационного окружения на кинетику сополимеризации, механические характеристики и эффективность самозаживления полученных материалов. На основании комплекса экспериментальных исследований предложен механизм восстановления повреждений, включающий локальную гидратацию и последующую межфазную реорганизацию металл-карбоксилатных контактов. Полученные результаты имеют научную новизну, теоретическую и практическую значимость. Основное содержание работы отражено в публикациях автора и автореферате диссертации.

По тематике и содержанию диссертационная работа соответствует научной специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки) в части п. 2 (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), п. 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).

Диссертационная работа Е. С. Сорина соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным Положением о присуждении учёных степеней, утверждённым постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями, в текущей редакции), в том числе п. 9 - 14, а её автор, Сорин Евгений Сергеевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (1.4.7. Высокомолекулярные соединения), профессор, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

01 октября 2026 г.

Чвалун Сергей Николаевич

Подпись Чвалуна Сергея Николаевича заверяю

Заместитель директора - главный ученый секретарь
НИЦ «Курчатовский институт»

О.А. Алексеева

123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

тел. +7(499)196-95-39, e-mail: Chvalun_SN@nrcki.ru