

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Сорина Евгения Сергеевича на тему: «Новые самозаживляющиеся металлосополимеры акриловой кислоты и акриламида», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Полимерные материалы находят свое применение в разных областях, в том числе и высокотехнологичных. Их применяют в медицине, электротехнике, автомобильной, авиационной и космической технике и т.д. Очевидно, что при эксплуатации, особенно в циклических режимах нагружения, в материале возникают дефекты, и он со временем начинает терять комплекс своих физико-механических свойств. Впервые решение этой проблемы было найдено несколько десятилетий назад на рубеже 1960-1970-х г.г. в НИФХИ им. Л.Я. Карпова на примере поливинилацетата и нашло отражение в более поздних работах зарубежных коллег. Однако данный подход в основном касался процессов, связанных с сегментальной подвижностью цепей выше температуры стеклования. В начале 2000-х г.г. было предложено принципиально иное решение – инкапсулирование в полимерную матрицу смесей мономер – инициатор, которые полимеризовались при нарушении целостности капсул. В дальнейшем были предложены полимерные системы, способные обратимо образовывать динамические сшивки и тем самым обеспечивать самозаживление полимерного материала. Следует заметить, что несмотря на высокий интерес к процессам самозаживления и большому числу публикаций по данной проблематике, нельзя выделить один общий подход, пригодный для всех материалов. Поэтому разработка новых подходов и новых мономеров, обеспечивающих реализацию самовосстановления материала является **актуальной задачей**.

Ранее в лаборатории металлополимеров ФИЦ ПХФ и МХ РАН было предложено использовать акрилат цинка с лигандом – 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином (ФТП) для создания металлополимерных гидрогелей акриловой кислоты и акриламида и показана принципиальная возможность их самозаживления. В данной работе был расширен круг металломономеров, осуществлен синтез новых металлополимеров и проведено систематическое исследование влияния природы иона металла и добавки лиганда ФТП на закономерности образования полимеров и их самозалечивающие свойства, что несомненно является **научной новизной** работы.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении структуры и свойств новых металлохелатных мономеров 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина и полимеров на их основе. **Практическая значимость** работы заключается в создании на основе классических акриловых мономеров самовосстанавливающихся полимеров, обладающих прочностью на

разрыв свыше 100 МПа и способностью к автономному внутреннему заживлению, что может способствовать увеличению ресурса полимерных изделий при их эксплуатации.

Работа Сорина Евгения Сергеевича построена классическим образом и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка сокращений и списка литературы. Диссертация изложена на 179 страницах, содержит 93 рисунков, 24 таблицы и библиографический список из 164 наименований.

Литературный обзор посвящен самозаживляющимся материалам. Автор приводит их классификацию, дает краткий экскурс в историю развития этой тематики, обсуждает механизмы самозаживления полимеров, согласно принятым современным представлениям. Отдельно приводятся примеры использования металлополимеров и способов их создания для целей получения самовосстанавливающихся материалов. Анализ литературы показывает, что для получения самовосстанавливающихся гидрогелей перспективным является использование металлополимеров. В большинстве случаев соли металлов вводились в гидрогель на финальной стадии с целью получения металлокоординационных узлов, реже использовались металлсодержащие мономеры. Главным образом в литературе описаны металлополимерные гидрогели на основе железа и цинка, реже упоминается кобальт и практически не изучены медь и никель. В этой связи, выбор объектов исследования выглядит обоснованным. Однако автору стоило бы сравнить между собой два способа получения металлополимерных гидрогелей (первый, когда соль металла и лиганд, вводятся после полимеризации виниловых мономеров, второй, когда для синтеза берут сразу металлсодержащий мономер с лигандом) и обосновать выбор подхода, использованного в работе.

Экспериментальная часть содержит всю необходимую информацию об исходных веществах, синтезе лиганда и металломономеров, синтезе металлополимерных гидрогелей и методах исследования полимеров, что обеспечивает **достоверность полученных результатов, а также обоснованность научных положений и сделанных выводов.** Несколько удивило, что рентгеноструктурный анализ, вискозиметрия, влагопоглощение и др. были выделены в отдельные пункты из методов исследования. Кроме того, интересно было обнаружить, что компания Sigma-Aldrich имеет российскую принадлежность. Ссылка на ASTM E698 при расчете энергии активации (уравнение (2.6)) вряд ли уместна, здесь имело смысл привести ссылку на научный источник, в котором впервые было предложено использовать метод ДСК при разных скоростях нагревания для оценки энергии активации реакций.

Основная содержательная часть работы приведена в главе 3, которая состоит из шести разделов. Первые три раздела посвящены синтезу и характеристике мономеров и

металлополимеров, четвертый и пятый – исследованию механизма самозаживления, а шестой – применению металлополимеров для создания трибоэлектрических наногенераторов. Примечательно, что каждая часть заканчивается своим кратким заключением.

В первом разделе автор детально доказывает строение металломономеров, содержащих лиганд ФТП, с применением современных структурных и физико-химических методов исследования. Во второй части этого раздела автор анализирует термическое поведение синтезированных мономеров в широком температурном интервале и обнаруживает экзотермический процесс, протекающий при повышенных температурах (с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, ДСК), сопровождающийся падением массы образца (метод термогравиметрического анализа). Обработка и интерпретация этих данных вызывает ряд вопросов. Прежде всего, хотелось бы понять, что инициирует процесс полимеризации? Если происходит декарбоксилирование и разложение ФТП, то какова же структура металлополимера? К этому же хочется добавить вопрос о корректности отнесения полученной энергии активации именно к полимеризации? Можно было бы полагать, что это некий суммарный процесс, включающий деструкцию и полимеризацию металломономера. На это указывает наличие нескольких пиков на рис. 3.8 и 3.9. Мне думается, что здесь достаточно было обойтись информацией о термостойкости мономеров, а если уж анализировать твердофазную полимеризацию, то для этого надо охарактеризовать полученные продукты и высказать какие-то соображения о механизме полимеризации.

Следующий раздел посвящен анализу металлополимеров. Поскольку в начале раздела ни слова не сказано о методе проведения полимеризации, то возникает предположение, что речь идет о металлополимерах, образовавшихся в ходе твердофазного синтеза. И только повторное прочтение работы заставляет понять, что это не так, поскольку в твердофазной полимеризации был задействован только металломономер, а здесь их три – акриловая кислота (АК), акриламид (АМ) и металломономер (МСМ). По-видимому, синтез проводился в 20%-ных водных растворах мономеров, однако ни время полимеризации, ни суммарная конверсия мономеров нигде не указаны. Состав металлополимеров был определен методом элементного анализа. К сожалению, автор ни в экспериментальной части, ни в этом разделе не привел методику расчета состава сополимера, что было бы полезно. Было бы интересно сравнить начальные составы мономерных смесей и состав сополимера и высказать какие-то соображения об активности мономеров в сополимеризации, о влиянии металломономера с лигандом и без лиганда на состав сополимера. Хотелось бы понять, как выделялась золь-фракция и какой у нее состав (совпадает ли он с составом гель-фракции) и строение (линейные или разветвленные макромолекулы, или это микрогель). Далее автор применяет методы ИК- и УФ-спектроскопии для подтверждения качественного состава полимера,

рентгеноструктурный анализ для определения фазового состояния полимера, ДСК и ТГА для изучения термостойкости полимеров. Стеклование полимеров автор исследует методом динамического механического анализа (ДМА). Сложно согласиться с выбранным автором методом определения температуры стеклования как «экстраполированная температура начала α -перехода, определяемая точкой пересечения двух касательных к кривой модуля упругости, и как температура точки перегиба на кривой модуля упругости в области стеклования». Температура стеклования и другие релаксационные переходы – это максимумы на кривой зависимости тангенса угла механических потерь от температуры. Таких максимумов можно выделить два, что указывает на наличие двух релаксационных переходов в продукте. Вывод о влиянии остаточного растворителя на температуру стеклования не очень согласуется с данными ТГА, поскольку потери, связанные с остаточной водой, не превышают 3 – 5 мас.%, а понижение температуры стеклования (как ее определяет автор) происходит на 50 °С и больше. В этой связи еще раз возникает вопрос о составе и строении золь- и гель-фракции и не может ли неоднородность продукта по составу влиять на наблюдаемые переходы.

Следующий раздел посвящен кинетике полимеризации, что неожиданно, поскольку продукт уже получен и охарактеризован. В этом разделе на примере медь-содержащего мономера автор показывает влияние меди(II) с лигандом ТФП и без него на кинетику полимеризации. Ни из экспериментальной части, ни из содержания раздела не ясно, как обсчитывались калориметрические кривые. Проверился ли расчет гравиметрическим определением конверсии? Определялся ли суммарный тепловой эффект полимеризации, согласуется ли он с тепловым эффектом, рассчитанным по формуле (2.3)? Жаль, что в этом разделе не приведены для сравнения данные для металломономеров с другими металлами.

С точки зрения практики важным является четвертый раздел, посвященный самозаживлению, который автор изучал в двух режимах – автономном и рН-инициируемом. Автор приводит убедительные доказательства самозаживления материалов. Если для исследования автономного самозаживления использовалась только микроскопия, то рН-инициируемое заживление изучалось более подробно, включая анализ механических характеристик образцов. Эффективность заживления в целом не высокая, что может быть связано с низкой долей металломономера в полимере. Повторное разрушение образца происходит в месте исходного дефекта. Исключение составляет Ni-содержащий мономер, для которого удалось достичь эффективность более 80%. Тем не менее, полученные результаты говорят о перспективности данного подхода, который позволяет в мягких условиях добиться восстановления целостности образца.

В пятом разделе автор более подробно изучает металлополимеры никеля с повышенным содержанием металломономера (до 7 мас.%). Используя отработанный подход,

он анализирует продукты методами элементного анализа, ГПХ, ИК- и УФ-спектроскопии, ДСК и ТГА. Однако наиболее спорным в этой части является применение методов динамического рассеяния света и капиллярной вискозиметрии для исследования механизма самозаживления. Если посмотреть на данные вискозиметрии (табл. 3.16), то видно, что даже для очень разбавленных растворов (0.007 г/дл или 0.007 мас.%) наблюдаются очень высокие времена истечения раствора из капилляра (более 100 с), а концентрация кроссовера (A_{FS} , табл. 3.17) составляет от 0.02 до 0.005 мас.%, что не может отвечать индивидуальным макромолекулам. По всей видимости, объектом исследования являются микрогели или ассоциаты, и капиллярную вискозиметрию к ним применять не стоит. Для этого лучше подойдет ротационная вискозиметрия. Относительно динамического рассеяния света, в случае полиэлектролитов этот метод применяют в водно-солевых средах, в противном случае будут наблюдаться динамические ассоциаты, что и видно из приведенных данных (рис. 3.55, 3.56). В целом, рассуждения про гомогенность раствора нельзя назвать корректными, т.к., исходя из схемы, приведенной на рис. 3.23, автор имеет дело не с молекулярно-дисперсным раствором, а с гелем. Полезным с точки зрения анализа механизма самозаживления является исследование поверхностных свойств пленок. Прежде всего, автор установил зависимость степени набухания пленок от природы и содержания металла и наличия/отсутствия лиганда ТФП. Определение краевых углов относительно модельных жидкостей (воды и CH_2I_2) позволило рассчитать различные составляющие поверхностной энергии и оценить гидрофобность/гидрофильность поверхности. В свою очередь, это позволило высказать соображения о строении динамического узла сшивки. Эти выводы автор подтвердил квантово-химическими расчетами дипольных моментов акрилатных металлокомплексов. Способность к самозаживлению также была изучена ротационной вискозиметрией. По пересечению частотных зависимостей модулей накопления и потерь была определена частота кроссовера, которая коррелирует со средним временем релаксации системы. Установленные зависимости времени релаксации от доли АК в сополимере, содержащем акрилат кобальта с ФТП лигандом, позволяют качественно оценить плотность физической сетки и сопоставить с данными об эффективности самозаживления.

В заключительной части работы приводится пример использования синтезированных металлополимеров в составе трибоэлектрических наногенераторов.

Работа выполнена с применением широкого набора современных методов исследования, которые позволили не только охарактеризовать мономеры и полимеры и изучить их свойства, но и проанализировать возможные механизмы самозаживления. Результаты работы изложены в семи статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus и представлены в

виде тезисов шестнадцати докладов на российских и международных конференциях. Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертационного исследования.

Часть пожеланий и комментариев были уже перечислены. Ниже сформулированы некоторые дополнительные замечания и вопросы, которые возникли при прочтении диссертации и автореферата.

1. Для расчета приведенной скорости сополимеризации автор использует уравнение (2.3). К сожалению, происхождение этого уравнения остается за кадром, на него нет ссылок на литературные источники. Почему при расчете не учитывали тепловой эффект перекрестного роста, а оперировали только тепловыми эффектами гомополимеризации? Непонятно, каким образом автор учитывал конверсионное изменение состава мономерной смеси (т.е. весовых долей мономеров) в своем расчете кинетики сополимеризации?

2. Из представленных в тексте диссертации данных неочевидно, что реализуется твердофазная полимеризация. Автор указывает, что при повышенных температурах возможно протекание ряда деструктивных процессов, которые в принципе могут накладываться на экзотермический процесс, отнесенный автором к твердофазной полимеризации. В этом случае возникает вопрос о том, насколько корректно определение энергии активации.

3. Из текста диссертации нельзя понять, каково соотношение золь- и гель-фракции в металлополимерах, содержащих разные металлы и содержащих/не содержащих лиганд ТФП? Одинаковое или разное строение имеют золь- и гель-фракции для металлополимеров, содержащих разные металлы и содержащих/не содержащих лиганд ТФП?

4. В подписях к рисункам нигде не приведены условия эксперимента. Особенно это затрудняет восприятие раздела 3.3, где обсуждается кинетика полимеризации.

5. Из текста диссертации непонятно, что за образцы использовались для анализа методом динамического рассеяния света. Была ли это золь-фракция или смесь гель- и золь-фракции? Какова была концентрация полимера? Почему использовали воду, а не водно-солевой раствор?

6. Аналогичный вопрос вызывает и капиллярная вискозиметрия: что за образцы использовались для анализа? Была ли это золь-фракция или смесь гель- и золь-фракции?

7. Насколько корректно к анализируемым системам применять термин «растворы», который подразумевает молекулярно-дисперсные системы?

Высказанные замечания не умаляют положительное впечатление о работе. Нет сомнений в том, что тематика диссертации актуальная и ее стоит развивать, а сам автор получил новые и интересные результаты.

Диссертационная работа Сорина Евгения Сергеевича на тему: «Новые самозаживляющиеся металлосополимеры акриловой кислоты и акриламида», представленная

на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки), является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему материала, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям ВАК Минобрнауки РФ (п. 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного правительством РФ от 24.09.2013 № 842). Работа полностью соответствует паспорту 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). Автор диссертационной работы Сорин Евгений Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. – высокомолекулярные соединения.

Официальный оппонент

Доктор химических наук
(02.00.06 – Высокомолекулярные соединения),
профессор кафедры высокомолекулярных соединений
химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»

Подпись д.х.н., проф. Е.В. Черниковой удостоверяю

Черникова Елена Вячеславовна

01 октября 2026 г.

И.о. декана химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»
доктор химических наук, профессор

Адрес места работы:
119991 г. Москва, Ленинские горы,
дом 1, строение 3, тел. +7(495)9395406
Эл. адрес: chernikova_elena@mail.ru

