

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего
образования «Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»

к.ф.-м.н. Грязнов М.Ю.

« 01 » октября 2026 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

на диссертационную работу

Сорина Евгения Сергеевича

**«Новые самозаживляющиеся металлополимеры акриловой кислоты и
акриламида»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Получение полимерных материалов с повышенной прочностью и долговечностью была и остается в настоящее время насущной проблемой науки о полимерах, имеющей как экономический и социально значимый эффекты, так и с точки зрения снижения экологической нагрузки, связанной с утилизацией отработанных полимерных материалов.

Работа Сорина Евгения Сергеевича «Новые самозаживляющиеся металлополимеры акриловой кислоты и акриламида», направленная на получение материалов, обладающих внутренним самозаживлением и повышенной прочностью, является несомненно актуальной для систем, испытывающих нагрузки и разрушение при работе в циклическом (периодическом) режиме или при воздействии окружающей среды. Кроме того, рН-чувствительность разработанных металлополимеров открывает

перспективы создания на их основе умных материалов для медицины, электроники, сенсоров и с памятью формы.

Научная новизна работы заключается в разработке стратегии и получении металлосодержащих полимерных систем, отличающихся от известных тем, что они синтезированы на основе новых металломономеров (диакрилатов Co, Ni, Cu), обеспечивающих формирование координационных металлоузлов при их равномерном распределении непосредственно в одностадийном процессе сополимеризации с виниловыми мономерами. В качестве последних диссертантом удачно выбраны акриловая кислота и акриламид, способные к образованию лабильных трехмерных структур за счет водородных связей, а модификация металлоузлов фенилтерпиридином приводит к существенному росту полярности поверхности пленок, повышает подвижность системы в области дефекта, обеспечивая самовосстановление. Несомненно, значимым результатом работы является подавление ингибирующего действия акрилатов меди введением фенилтерпиридина с образованием координационной связи с Cu(II). Систематическое изучение влияния координационного окружения меди на радикальную полимеризацию имеет фундаментальное значение для понимания взаимодействия радикалов с переходными металлами и разработки полимеризующихся систем, устойчивых к их примесям.

Диссертация Сорокина Е.С. изложена на 179 страницах, содержит 93 рисунка, 24 таблицы, список литературы из 164 наименований. Отметим качество рисунков, которые способствуют пониманию материала неподготовленному читателю. Диссертация построена согласно классическому канону: содержит введение, литературный обзор, обсуждение результатов в виде шести разделов, список литературы. Следует отметить, что диссертация четко структурирована, отличается высоким уровнем оформления рисунков и схем, что в значительной степени облегчает восприятие материала.

Во **введении** обосновывается актуальность работы по получению самовосстанавливающихся материалов, преимущество полимерных систем, заключающееся в способности многократного самовосстановления, и металлополимеров на основе стимул-чувствительных систем.

Литературный обзор отражает широкий спектр самозаживляющихся материалов на основе полимеров, содержит критический анализ имеющихся публикаций по теме работы, рассматривает механизм заживления и раскрывает преимущества и перспективность получения металлосамозаживляющихся композиций.

В **экспериментальной части** подробно описаны методы синтеза металломономеров – Co, Ni, Cu-содержащих акрилатов, 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина, его комплексов с акрилатами кобальта, никеля и меди и полимеров на их основе. Исчерпывающе представлены методы

характеризации мономеров и полимеров: элементный анализ, ЯМР- и ИК-спектроскопия, анализ молекулярно-массовых, исследование теплофизических свойств (ДСК, ТГА, ДМА), анализ структуры металлополимеров. Изучение самозащивляющей способности проводилось в режимах автономного и рН-инициируемого восстановления с анализом физико-механических и реологических свойств композиций. Подробно описано изучение кинетики полимеризации методом изотермической колориметрии, исследование поверхностной энергии полученных сополимеров. Проведены квантово-химические расчеты геометрии комплексов на основе результатов, полученных при помощи РСА. Выполнена ювелирная работа по сборке и испытанию трибоэлектрического наногенератора, работающего в циклическом режиме, с целью экспериментальной проверки процессов самозаживления металлополимерных слоев.

Глава 3 посвящена рассмотрению **результатов исследования и их обсуждению**. Всеобъемлюще описаны структура комплексов металлов с терпиридином методами РСА, ИК- и УФ-спектроскопии, термические свойства комплексов акрилатов металлов с терпиридином. Разработана стратегия, и получены сополимеры акриловой кислоты и акриламида с координационными металлоузлами одностадийным методом и их комплексы с терпиридином. Несомненно, научной новизной является получение полимеров на основе Cu-содержащих акрилатов. Выявлена способность подавлять ингибирующий эффект акрилатов меди введением терпиридина. Проведены комплексные исследования полученных сополимеров, обогащенных акриловой кислотой, акриламидом, и при их эквимольном соотношении, выявлены особенности структуры и их термических свойств. Показано, что пленки, полученные на основе сополимеров, демонстрируют высокую прочность (до 120 МПа) и способность после разрушения к самозаживлению, которая в зависимости от состава достигает 64-83%. Ключевой особенностью систем является тот факт, что включение фенилтерпиридиновых металлокомплексов в полимерные цепи позволяет повысить эффективность процесса самозаживления до 2 раз в сравнении с металлополимерами, не содержащими лиганда. Детально исследован механизм самозаживления с применением дополняющих друг друга методов ГПХ, ИК-спектроскопии, элементного анализа, ДСК, ТГА, позволяющих в полной мере охарактеризовать процесс самозаживления. Для понимания механизма самозаживления результаты по исследованию на пленках дополнены исследованием свойств растворов металлополимеров методами вискозиметрии, динамического рассеяния света. Установлено, что архитектура координационных металлоузлов и состав сополимеров являются определяющими факторами для получения композиций, сочетающих высокую прочность и способность к самозаживлению. Хочется отметить

ювелирную работу диссертанта по разработке трибоэлектрического наногенератора, работающего в режиме многократного механического контакта-разделения, приводящего к повреждению активного слоя, для проверки на практике возможность самозаживления полимеров, повышающих долговечность устройства. Показана принципиальная возможность использования самозаживляющихся металлополимеров в качестве активных слоев трибоэлектрических наногенераторов, обеспечивающих пролонгированный срок работы наногенератора.

Выводы диссертации объективны и соответствуют полученным результатам.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Работа не содержит серьезных недостатков, отметим лишь незначительные **замечания и вопросы**:

1. Почему для экспериментальной проверки в качестве самозаживляющейся системы в составе трибоэлектрических наногенераторов выбраны кобальт-сополимеры, а не никель-сополимеры? Результаты проведенных исследований по самозаживлению образцов, суммированные в табл. 4, показывают, что наибольшей эффективностью обладают никель-сополимеры (~50-70%), в то время как для кобальт-сополимеров эта величина составляет ~20-35%.
2. При обсуждении механизма самозаживления различных металлсодержащих сополимеров целесообразно было бы привлечь данные по поверхностной энергии. Эти данные используются только на финальном этапе в разделе практического применения металлсодержащих полимеров.
3. Непонятно объяснение зависимости содержания остаточной воды от концентрации комплекса Ni-Сополимер, особенно при его высоком содержании, когда количество воды становится сопоставимым с образцом сополимер3 (без Ni) – стр. 133.
4. Снижение набухания при координации металлоцентра фенилтерпиридина может быть обусловлено ограничением диффузии растворителя вследствие стерически затрудненного жесткого лиганда.
5. Не совсем корректно заключение по результатам набухания пленок «повышение эффективности заживления не связано с увеличением объемного набухания пленок», т.к. составы пленок различны (отсутствие металла, металлосополимеры). Естественно, что набухание будет различно, но оно остается на высоком уровне в металлосополимерах (60-80%) – стр. 148. То же замечание к выводам на стр. 147, 157 «объемное набухание не является ключевым фактором механизма заживления, на первое место встают локальная гидратация узла и динамика его реорганизации в области трещины». Автор проводил исследования по самозаживлению на пленках после выдерживания их в течение 3 дней во влажной среде без контакта с

растворителем. Для систем на основе сополимеров акриловой кислоты и акриламида будет заметным сорбция воды даже во влажной среде. Возможна ли гидратация без набухания?

6. Замечания технического плана и неудачные выражения:

- стр. 25 «смесь Н-связей различных плотностей»;
- стр. 26 «разработка электронной кожи»;
- стр. 35 «полимерных сетей»;
- стр. 93 «ограниченная растворимость в воде сополимеров, содержащих избыток акриламидных звеньев, может быть связана с наличием множественных водородных связей с растворителем»... на наш взгляд, в последнем случае должна наблюдаться растворимость, вероятно, автор имеет в виду множественность Н-связей между макромолекулами;
- стр. 154 «наличие большого количества амидных фрагментов дает дополнительную стабилизацию за счет *взаимодействия* водородных связей».

Высказанные замечания носят частный характер и не снижают значимости рецензируемой диссертационной работы Сорина Е.С. которая является законченным исследованием и вносит большой вклад в развитие знаний в области разработки новых полимерных материалов с заданными свойствами.

Результаты диссертации изложены в 23 печатных работах, в том числе в 7 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и включенных в международные системы цитирования Scopus и Web of Science. Результаты работы представлены на шестнадцати конференциях.

Таким образом, диссертационная работа Сорина Е.В. «Новые самозаживляющиеся металлосополимеры акриловой кислоты и акриламида» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача по разработке новых высокопрочных самозаживляющихся сополимеров, что определяет как ее фундаментальную, так и потенциальную практическую значимость для создания перспективных долговечных материалов.

Диссертация по своему содержанию, актуальности, научной новизне и полученным результатам соответствует требованиям, установленным в пп. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 «О порядке присуждения учёных степеней» (с изменениями, внесёнными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 года № 335), предъявляемым к диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (химические науки), а ее автор, Сорин Евгений Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

6