

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук Оспенникова Александра Сергеевича

на тему «Гидрогели на основе гибкоцепного полимера и нанокристаллов

целлюлозы: структура, механические свойства и 3D-печать»

по специальности 1.4.7 «Высокомолекулярные соединения»

(физико-математические науки)

Диссертационная работа А.С. Оспенникова посвящена разработке биоразлагаемых гидрогелей с контролируемыми механическими свойствами на основе природных полисахаридов, которые могут быть использованы в качестве чернил для экструзионной 3D-печати. Гидрогели природного происхождения востребованы в качестве покрытий, матриц для иммобилизации биологически активных веществ, мягких конструкционных материалов и прекурсоров для печати. Вместе с тем такие системы как правило отличаются низкой механической прочностью и растекаются после нанесения на поверхность. Повышение плотности необратимой (ковалентной) сшивки улучшает механические свойства материала, но часто снижает удлинение при разрыве и лишает материал способности к восстановлению. В диссертации предложен и экспериментально апробирован оригинальный путь преодоления этих ограничений, заключающийся в получении материала из двух взаимопроникающих сеток: ковалентной сетки гибкоцепного полисахарида, которая обеспечивает целостность всей конструкции, и обратимой армирующей сетки из наночастиц целлюлозы (НЦ). Сказанное выше свидетельствует об **актуальности** диссертационной работы А.С. Оспенникова. Использование коммерчески доступных биоразлагаемых компонентов (полимеров и наночастиц) и водных сред для получения сетчатых материалов предлагает путь снижения загрязнения окружающей среды полимерными отходами, что представляет несомненный интерес с **практический точки зрения**.

Научная **новизна** работы очевидна. Автор впервые использовал полисахарид гидроксипропилгуар (ГПГ) для синтеза метакрированного производного (ГПГ-МА) и получил из него ковалентные гидрогели методом фотосшивания. Впервые получены рН-восприимчивые гидрогели ГПГ-МА-ПФБК с двумя типами сшивок (необратимыми и обратимыми), обладающие высокой упругостью (G' до 30 кПа). Изучена структура гелей из карбоксиметилированных НЦ (асимметричных нанокристаллов диаметром 5 нм и толщиной 90 нм) обратимо сшитых ионами Ca^{2+} и впервые показано, что добавление Ca^{2+} -ионов вызывает рост агрегатов НЦ как в ширину, так и в длину. Впервые получены двойные сетки ГПГ-МА/НЦ- Ca^{2+} и продемонстрировано, что включение жёсткой физической сетки НЦ- Ca^{2+} в мягкую ковалентную сетку ГПГ-МА одновременно повышает важнейшие характеристики гидрогеля: прочность, эластичность и энергию

разрушения. Впервые показана применимость таких композиций в качестве чернил для экструзионной 3D-печати с высокой точностью воспроизведения формы.

Диссертация Оспенникова А.С. построена по общепринятой схеме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 145 страницах и содержит 191 ссылку на используемые литературные источники.

Во Введении обоснована актуальность, сформулированы цели и задачи, представлены научная новизна, практическая значимость, методология и основные положения, выносимые на защиту. Чётко обозначен личный вклад автора.

В Литературном обзоре автор последовательно анализирует три основных стратегии повышения механической прочности гидрогелей на основе природных полимеров – использование двойных сшивок, формирование двойных сеток и добавление наночастиц, подробно характеризует нанокристаллы целлюлозы (НЦ) и гидрогели на основе гуаровой камеди и ГПГ и описывает принципы экструзионной 3D-печати. Логично построенный обзор позволяет автору сформулировать задачи исследования.

Экспериментальная часть содержит подробные описания исходных материалов и их характеристик, синтеза образцов и методов исследования. В работе были использованы современные инструментальные методы: реометрия, крио-ЭМ, криоэлектронная томография, малоугловое рассеяние нейтронов, изотермическая калориметрия, ИК- и УФ-спектроскопия, ^1H ЯМР, механические испытания на сжатие и растяжение, 3D-печать. Использование современных взаимно дополняющих методов определяет высокий уровень полученных результатов.

Глава «Результаты и обсуждение» состоит из трёх логически связанных разделов. Первый посвящён синтезу метакрилизованного производного ГПГ (ГПГ-МА), исследованию его молекулярных характеристик, получению ковалентных гидрогелей из ГПГ-МА и гелей с двумя типами сшивок - с участием метакрилатных групп и фенилборатионов (ПФБК), обладающих рН-восприимчивостью и способностью к контролируемому высвобождению антисептика. Во втором разделе описано изучение реологических свойств и структурной организации водных суспензий карбоксиметилированных НЦ, а также изучено сшивание НЦ ионами кальция с визуализацией образующихся агрегатов методами крио-ЭМ и криоэлектронной томографии. Третий раздел посвящён созданию двойных взаимопроникающих сеток, сочетающих ковалентную сетку ГПГ-МА и физическую сетку НЦ- Ca^{2+} , исследованию их механических свойств при сдвиге, растяжении и сжатии, а также оценке пригодности полученных композиций в качестве чернил для экструзионной 3D-печати.

Основные результаты работы состоят в следующем.

1) Впервые получено и охарактеризовано метакрилатное производное ГПГ (ГПГ-МА) с долей метакрилатных групп до 0,56 мол.%; в ходе модификации ГПГ молекулярная масса полимера сохраняется. УФ-облучение растворов ГПГ-МА в присутствии

фотоинициатора ТРО- Li приводит к образованию ковалентных гидрогелей с модулем накопления G' до 5 кПа. Размер ячейки сетки составляет 10–20 нм; такие гели можно использовать для инкапсулирования и последующего высвобождения низкомолекулярных лекарственных веществ.

2) Впервые получены гидрогели ГПГ-МА-ПФБК с двумя типами сшивок – необратимыми ковалентными по метакрилатным группам и обратимыми между ПФБК и цис-диольными группами ГПГ. Эти гели позволили реализовать контролируемое высвобождение антисептика цетилпиридиний хлорида (ЦПХ). При pH 8,9 высвобождение ЦПХ происходит значительно быстрее и в большем количестве, чем при pH 5,9. Ранее было показано, что концентрация антисептика, высвободившегося из сформированного покрытия, достаточна для полной инактивации вируса SARS-CoV-2 в течение 5 секунд.

3) Добавление соли кальция к сетке из карбоксиметилированных НЦ приводит к возрастанию модуля накоплений в 40 раз. Методами криогенной электронной микроскопии и томографии показано, что добавление соли инициирует рост агрегатов НЦ в ширину за счёт боковой ассоциации и в длину через формирование концевых контактов между вытянутыми НЦ. Эти структурные изменения объясняют упрочнение гелей НЦ- Ca^{2+} .

4) Впервые получены и систематически исследованы двойные сетки ГПГ-МА/НЦ- Ca^{2+} . Автор показал, что смеси ГПГ-МА и НЦ- Ca^{2+} не расслаиваются в широком диапазоне концентраций. Механические испытания на растяжение показали, что предел прочности двойных сеток достигает 90 кПа, относительное удлинение при разрыве растёт, а энергия разрушения увеличивается в 6 раз (с 0,19 до 1,1 кДж/м²), что сравнимо с энергией разрушения хряща - соединительной ткани, которая выполняет опорно-механическую функцию в организме. При механическом воздействии происходит разрушение «жертвенных» физических связей в сетке НЦ- Ca^{2+} , при этом сетка ковалентных связей ГПГ-МА сохраняется. При снятии нагрузки механические свойства материала полностью восстанавливаются за 30 минут. Эти результаты вместе с данными криоэлектронной томографии позволяют описать синергетическое действие двух взаимопроникающих сеток: жёсткая физическая сетка отвечает за диссипацию энергии при механическом воздействии, а мягкая ковалентная сетка обеспечивает эластичность и целостность всей конструкции.

5) Впервые продемонстрирована применимость композиций ГПГ-МА/НЦ- Ca^{2+} в качестве чернил для экструзионной 3D-печати. Вязкость суспензии «несшитой» композиции при увеличении скорости сдвига падает на 4 порядка, что обеспечивает лёгкую экструзию суспензии через сопло. После нанесения структура быстро восстанавливается за счёт обратимой эволюции физической сетки НЦ- Ca^{2+} , а последующее УФ-облучение фиксирует форму за счёт сшивания ГПГ-МА. Нанесенный материал не растекается, благодаря чему напечатанные решётчатые структуры из гелей с

НЦ имеют более чёткие поры и меньшую ширину нити по сравнению с гелями без НЦ. Таким образом, использование двойных сеток существенно улучшает качество 3D-печати.

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на современном уровне исследования и обсуждения полученных результатов. Положения, выносимые на защиту, и научные выводы диссертации полностью обоснованы. Достоверность результатов и выводов подтверждается использованием широкого набора методов исследования, результаты которых согласуются друг с другом, а также их публикацией в рецензируемых международных журналах. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи: одна в International Journal of Molecular Sciences, две в Gels и одна в Journal of Colloid and Interface Science. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Замечания по диссертации Оспенникова Александра Сергеевича перечислены ниже.

1) Сокращение «МА» для «степени метакрилирования» нельзя признать удачным. В тексте диссертации сокращение «МА» используется для термина «метакрилат» и/или «метакриловый ангидрид». Для «степени метакрилирования» нужен другой четко распознаваемый буквенный образ.

2) В работе используется термин «молярная масса». Правильный термин «молекулярная масса».

3) Что такое «размер ячеек сетки»?

4) Термин «жертвенные связи/сетки» скорее литературный, чем научный. Требуется интерпретация этого определения.

5) Стр. 50: Гель погружали в раствор ЦПХ. Время экспозиции? Известна ли глубина проникновения ЦПХ в объем геля и количество связавшегося ЦПХ?

Указанные замечания не затрагивают существа проделанной работы и не отражаются на выводах диссертации. В целом рецензируемая работа производит благоприятное впечатление. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московский государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.7. Высокмолекулярные соединения (по физико-математическим наукам), а именно следующему ее направлению «7. Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов», а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Оспенников Александр Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения (по физико-математическим наукам).

Официальный оппонент:

доктор химических наук, член-корреспондент РАН,
заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений
химического факультета Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Московский государственный
университет имени М. В. Ломоносова»,
Ярославов Александр Анатольевич

01 сентября 2026 г.

Контактные данные:

Тел.: +7 (495) 939-55-83

E-mail: yaroslav@belozersky.msu.ru

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.40, лабораторный корпус «А»,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений

Тел.: +7 (495) 939-33-61; e-mail: yaroslav@belozersky.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена докторская диссертация:

02.00.06 - высокомолекулярные соединения (химические науки)