

## **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 Оспенникова Александра Сергеевича посвящена разработке подходов к созданию гидрогелей на основе биоразлагаемого полимера гидроксипропил гуара (ГПГ) с регулируемыми механическими свойствами и функциональностью, а также оценке их пригодности в качестве чернил для экструзионной 3D-печати. В условиях нарастающего загрязнения окружающей среды полимерными отходами создание биоразлагаемых материалов и внедрение безотходных технологий их производства является одной из приоритетных задач. Гидрогели на основе полисахаридов, благодаря своей гидрофильности, биосовместимости и способности к набуханию, находят широкое применение в биомедицине (доставка лекарств, раневые повязки, тканевая инженерия), робототехнике и носимой электронике. Однако их использование сдерживается недостаточной механической прочностью. В настоящей работе автор использует три современных подхода для улучшения механической прочности гидрогелей: сочетание двух типов сшивок, создание двойных сеток и введение армирующих наночастиц. При этом два последних подхода объединены, поскольку перколированные нанокристаллы целлюлозы (НЦ), сшитые ионами кальция, выполняют роль второй жесткой сетки. Важной составляющей является оценка пригодности полученных композиций для экструзионной 3D-печати. Таким образом, **актуальность темы** диссертационной работы не вызывает сомнений, а перспективы применения изучаемых объектов обосновывают ее **практическую значимость**.

Диссертационная работа А.С. Оспенникова имеет классическую структуру и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения (выводов) и списка литературы. Результаты работы опубликованы в четырех

престижных рецензируемых журналах и были представлены на нескольких международных и всероссийских конференциях.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели, задачи, научная новизна, практическая значимость, методология исследований и основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор литературы. Последовательно рассмотрены три основные стратегии повышения механической прочности гидрогелей на основе природных полимеров - использование двойных сшивок, создание двойных сеток и введение армирующих наночастиц. Далее подробно охарактеризованы НЦ как один из наиболее перспективных биоразлагаемых наполнителей для гидрогелей и обсуждены свойства гидрогелей на основе ГПГ. В заключительной части проанализированы принципы экструзионной 3D-печати изделий из гидрогелей. Обзор написан на высоком научном уровне, охватывает 191 литературный источник.

Во **второй главе** достаточно подробно описаны используемые материалы и экспериментальные методы исследования, а также детали приготовления образцов. Представлены методики синтеза метакрилированного производного ГПГ, получения гелей с двумя типами сшивок (ГПГ-МА-ПФБК), физических сеток НЦ, сшитых ионами кальция, и двойных сеток ГПГ-МА/НЦ- $\text{Ca}^{2+}$ . Описаны методы исследования: реометрия, криоэлектронная микроскопия и томография, малоугловое рассеяние нейтронов, изотермическая калориметрия, ЯМР-, УФ- и ИК-спектроскопия, механические испытания на одноосное сжатие и растяжение, а также 3D-печать.

**Третья глава** разделена на три части, в которых представлены результаты исследований автора и их обсуждение.

**Первая часть** третьей главы посвящена созданию гидрогелей на основе ГПГ. Автор впервые осуществляет синтез метакрилированного производного ГПГ (ГПГ-МА) и получает ковалентно сшитые гидрогели путем УФ-облучения. Показано, что степень метакрилирования может контролироваться концентрацией метакрилового ангидрида. Методом вискозиметрии установлено, что молярная масса полимера после модификации практически не меняется, а коэффициент Хаггинса уменьшается, что указывает на ослабление межмолекулярных взаимодействий. Реологические исследования показывают, что УФ-облучение приводит к формированию геля с модулем упругости на плато до 5 кПа. Механические испытания на растяжение демонстрируют, что с увеличением степени сшивки модуль Юнга и предел прочности возрастают, а удлинение при разрыве уменьшается.

Далее автор создает гидрогели с двумя типами сшивок (ГПГ-МА-ПФБК) путем введения поли(3-(акриламидо)фенилбороновой кислоты) (ПФБК). Показано, что ПФБК

образует с цис-диольными группами ГПГ лабильные боратные сшивки, что приводит к пятикратному увеличению модуля упругости и появлению выраженного максимума на частотной зависимости модуля потерь. Важно, что эти сшивки являются рН-восприимчивыми: при добавлении кислоты они разрушаются, и модуль упругости падает. Автор демонстрирует, что полученные гели могут служить матрицей для рН-зависимого контролируемого высвобождения антисептика (цетилпиридиний хлорида), причем скорость высвобождения выше при щелочных значениях рН. Этот результат имеет практическую значимость для создания «умных» антисептических покрытий.

Во второй части третьей главы автор детально исследует реологические свойства и структуру суспензий карбоксиметилированных нанокристаллов целлюлозы (НЦ), а также их физических сеток, сшитых ионами кальция. Впервые показано, что модуль накопления гелей НЦ аномально сильно зависит от концентрации нанокристаллов ( $G' \sim C^7$ ), что свидетельствует об агрегации нанокристаллов. С помощью реологических измерений установлена концентрация перколяции нанокристаллов, которая составила около 1 вес.%, и точка гелеобразования (2,5 вес.%).

Добавление  $\text{CaCl}_2$  к суспензии НЦ приводит к резкому росту модуля накопления. Сравнение с  $\text{NaCl}$  при одинаковой ионной силе показывает, что основной причиной упрочнения является сшивание нанокристаллов ионами кальция, а не просто экранирование заряда. Методом изотермической титрационной калориметрии установлено, что связывание  $\text{Ca}^{2+}$  с НЦ является эндотермическим, энтропийно-выгодным процессом, при этом один ион  $\text{Ca}^{2+}$  взаимодействует с 5–6 карбоксилатными группами. Ключевым результатом этого раздела является визуализация структуры гелей НЦ- $\text{Ca}^{2+}$  с помощью крио-электронной томографии. Впервые показано, что ионы кальция инициируют рост агрегатов нанокристаллов не только в ширину (за счет латеральной ассоциации), но и в длину. Обнаружены контакты между концевыми частями наностержней, приводящие к образованию фибриллоподобных агрегатов. Это объясняет механизм упрочнения гелей.

В третьей части третьей главы автор впервые получает и исследует двойные сетки, состоящие из ковалентно сшитой мягкой сетки ГПГ-МА и жесткой физической сетки НЦ- $\text{Ca}^{2+}$ . Показано, что введение жесткой сетки НЦ- $\text{Ca}^{2+}$  приводит к значительному увеличению механических свойств: модуля накопления, модуля Юнга, предела прочности на растяжение, энергии разрушения. Заметим, что энергия разрушения достигает величины 1,1 кДж/м<sup>2</sup>, близкой к энергии разрушения хрящевой ткани. Важно, что эти улучшения достигаются без снижения эластичности: удлинение при разрыве также возрастает. В циклах сжатия двойная сетка рассеивает в 5–7 раз больше энергии, чем одиночная сетка ГПГ-МА, и восстанавливает исходный механический отклик через 30 минут после удаления нагрузки. На высоком уровне выполнена структурная часть исследования. Крио-электронная томография позволила

наблюдать внутри полимерной матрицы отдельные наностержни, пучки из двух-пяти НЦ, протяженные фибриллоподобные агрегаты. Обнаружены трехлучевые узлы сшивки, в которых нанокристаллы расположены под углом  $120^\circ$  друг к другу. Автор предлагает объяснение тенденции нанокристаллов соединяться концами: это связано с меньшим электростатическим отталкиванием и гидрофобной природой концевых поверхностей.

В конце автор демонстрирует, что суспензии ГПГ-МА/НЦ- $\text{Ca}^{2+}$  являются перспективными чернилами для экструзионной 3D-печати. При скоростях сдвига, характерных для экструзии, вязкость падает на 4 порядка, что обеспечивает легкое прохождение через сопло экструдера. После нанесения вязкость быстро восстанавливается, что уменьшает растекание, а последующее УФ-облучение фиксирует форму. Показано, что точность воспроизведения формы растёт с увеличением концентрации НЦ за счет подавления растекания материала. Разработанные системы перспективны для получения мягких пористых изделий, покрытий и персонализированных гидрогелевых конструкций.

В конце диссертации приведены обоснованные выводы и список литературы.

В то же время **в работе можно выделить ряд недостатков и замечаний.**

- 1) В главе 3.3.1 (стр. 104-107) Вы показываете, что в присутствии полимера ГПГ происходит микрофазное расслоение с образованием доменов, обогащённых НЦ. Для доказательства депляционной природы этого эффекта Вы приводите данные МУРН об отталкивании между ГПГ и НЦ- $\text{Ca}^{2+}$ . Однако не приведены данные по размеру полимерных клубков ГПГ в исследуемых условиях. Проводили ли Вы оценку радиуса инерции или корреляционной длины ГПГ (например, методом МУРН в области низких  $q$  или методом ДРС)? Без этих данных сложно количественно оценить, действительно ли условия соответствуют депляционному механизму, при котором размер полимерного клубка превышает расстояние между наночастицами. Планируете ли Вы провести такие эксперименты или у Вас есть косвенные подтверждения, например, из литературных данных о конформации ГПГ в водных растворах?
- 2) В разделе 3.1.4.3 (стр. 81-83) Вы демонстрируете pH-зависимое высвобождение антисептика из гелей ГПГ-МА-ПФБК. Однако в работе не обсуждается стабильность самих гелей в условиях циклического изменения pH. Выдерживают ли гели многократные переходы между кислой и щелочной средой без потери механических свойств и способности к высвобождению? Проводили ли Вы циклы набухания-десорбция-сжатие для оценки обратимости pH-отклика, что критично для оценки ресурса работы «умных» покрытий?
- 3) Степень конверсии метакрилатных групп определена для образцов толщиной 2,5 мм при облучении в течение 10 минут, тогда как при печати формируются нити

толщиной порядка 0,6 мм и используется иной режим облучения. Как изменяются глубина и однородность сшивания при варьировании толщины, дозы УФ-излучения и доступа кислорода? Этот вопрос важен для сопоставимости механических данных объемных образцов и напечатанных конструкций.

Отмеченные замечания и недостатки не являются принципиальными и не снижают высокой значимости и общей положительной оценки диссертационной работы. В целом, стоит отметить, что автор в диссертационной работе корректно сравнивает результаты с литературными данными, что позволяет достоверно описать получаемые закономерности и сделать выводы об их новизне. Экспериментальные данные получены с использованием современного высокоточного оборудования. **Достоверность** результатов Оспенникова Александра Сергеевича обоснована согласованностью результатов взаимодополняющих методов исследования. Основные положения и выводы диссертации полностью обоснованы и непротиворечивы. Целый ряд результатов получен впервые и вносит значимый вклад в развитие направления “умных” мягких материалов. Это указывает на несомненную **оригинальность и новизну** полученных в диссертации результатов. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы, а опубликованные труды соискателя в полной мере соответствуют результатам и положениям, представленным к защите.

Диссертация Оспенникова А.С. отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.7. – Высокомолекулярные соединения (по физико-математическим наукам), а именно следующему её направлению «7. Физические состояния и фазовые переходы в высокомолекулярных соединениях. Реология полимеров и композитов», а также критериям, определённым пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями Положения о совете по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

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

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,

профессор,

заведующая лабораторией электронографии,

Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт",

Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники,

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова ,

Клечковская Вера Всеволодовна

1 сентября 2026 г.

Контактные данные:

Тел.: 8 499 1353500

**E-mail:** klechvv@crys.ras.ru

Адрес места работы:

119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59, Отделение Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова Курчатова комплекса кристаллографии и фотоники, лаборатория электронографии. Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт",

Тел.: +7 (499) 135-35-00; **e-mail:** klechvv@crys.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена докторская диссертация:

01.04.18 - кристаллография, физика кристаллов (физ.-мат. науки)

Подпись сотрудника Национального исследовательского центра "Курчатовский институт"  
д.ф.-м.н. Клечковской В.В. удостовер: