

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Оспенников Александр Сергеевич

**Гидрогели на основе гибкоцепного полимера и нанокристаллов
целлюлозы: структура, механические свойства и 3D-печать**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель — **Филиппова Ольга Евгеньевна**
доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные оппоненты — **Ярославов Александр Анатольевич**
доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН,
химический факультет Московского
государственного университета имени
М.В.Ломоносова, кафедра
высокомолекулярных соединений,
заведующий кафедрой

Клечковская Вера Всеволодовна
доктор физико-математических наук,
профессор, Национальный исследовательский
центр «Курчатовский институт»,
Курчатовский комплекс кристаллографии и
фотоники, Институт кристаллографии им.
А.В.Шубникова Российской академии наук,
лаборатория электронографии, заведующая
лабораторией

Патлажан Станислав Абрамович
доктор физико-математических наук, старший
научный сотрудник, Федеральный
исследовательский центр химической физики
им. Н.Н.Семенова Российской академии наук,
лаборатория физики и механики полимеров,
главный научный сотрудник

Защита диссертации состоится «17» сентября 2026 г. в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.013.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д. 1 стр. 2, физический факультет, ауд. ЮФА.

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/4003>

Автореферат разослан « » августа 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

Общая характеристика работы

Актуальность темы

В связи со всё возрастающим загрязнением планеты полимерными отходами как никогда актуальными становятся создание биоразлагаемых полимерных материалов и внедрение безотходных технологий для их производства. Одни из самых доступных биоразлагаемых полимеров — это полисахариды. Интерес к их использованию постоянно растёт, и, по прогнозам, к концу 2034 г. объём рынка их производства достигнет около 23 миллиардов долларов США. Особое место среди полисахаридных материалов занимают гидрогели — трёхмерные полимерные сетки, способные удерживать большое количество воды. Благодаря своим механическим свойствам, гидрофильности, биосовместимости и способности к набуханию, гидрогели находят широкое применение для биомедицинских приложений. Они используются для адресной доставки лекарств, разработки «умных» систем высвобождения и раневых повязок, в тканевой инженерии и малоинвазивной хирургии. Кроме того, они применяются для создания “мягких” манипуляторов для робототехники и в носимой электронике и сенсорах, крепящихся на кожу.

Экструзионная 3D-печать относится к числу наиболее перспективных безотходных методов получения полимерных изделий. Она позволяет формировать конструкции из полимеров согласно компьютерной модели путем послойного нанесения материала. В экструзионной печати чернила, которые выдавливаются из экструдера, должны обладать следующими свойствами: уменьшать вязкость при сдвиге, легко проходить через сопло экструдера и быстро восстанавливать форму после экструзии. В случае 3D-печати гидрогелей часто используют гели с лабильными сшивками. Эти сшивки рвутся при экструзии, а затем восстанавливаются непосредственно после нанесения, возвращая гелю вязкоупругие свойства. Если же требуются ковалентно сшитые гели, то проводят сшивание под действием УФ-облучения (фотосшивание) уже после формования изделия.

Основной проблемой, ограничивающей широкое применение традиционных гидрогелей, являются их невысокие механические свойства. Чтобы их улучшить, можно использовать различные подходы: сочетание двух типов сшивок, создание двойных сетчатых структур, введение армирующих наночастиц. В настоящей работе мы применим все три подхода, причем два последние будут

объединены, поскольку перколированные наночастицы, сшитые между собой, будут выполнять роль второй сетки.

Для создания биоразлагаемых гидрогелей нами выбран широкодоступный крупнотоннажный полисахарид – гидроксипропилгуар (ГПГ). Его получают из гуаровой камеди, извлекаемой из семян бобового растения *Cyamopsis tetragonoloba*, проводя реакцию гидроксипропилирования. В основном ГПГ используют в нефтедобыче в виде слабосшитых гелей. Область применения ГПГ может быть существенно расширена, если разработать способы получения прочных гелей из него. В качестве армирующего наполнителя выбраны нанокристаллы целлюлозы (НЦ), которые так же, как и основная полимерная матрица, являются биоразлагаемыми.

Цель и задачи диссертационной работы

Цель работы заключается в разработке подходов к созданию гидрогелей на основе биоразлагаемого полимера гидроксипропилгуара с регулируемыми механическими свойствами и функциональностью, а также оценка их пригодности в качестве чернил для экструзионной 3D-печати.

Для достижения заявленной цели предполагалось решить следующие задачи:

1. Осуществить синтез фотосшиваемого метакрилированного производного гидроксипропилгуара (ГПГ-МА) и определить его молекулярные характеристики. Исследовать реологические и механические свойства ковалентно сшитых гидрогелей ГПГ-МА в зависимости от содержания метакрилатных групп и концентрации полимера.
2. Создать гидрогели с двумя типами сшивок (необратимыми ковалентными и лабильными) на основе ГПГ-МА и поли(3-(акриламидо)фенилбороновой кислоты) (ПФБК). Изучить их механические свойства, а также способность к рН-зависимому набуханию и контролируемому высвобождению антисептика.
3. Исследовать реологические свойства и структуру физических сеток, образованных карбоксиметилированными НЦ при их сшивании ионами кальция. Определить термодинамические параметры взаимодействия нанокристаллов с Ca^{2+} и выявить механизм упрочнения геля.
4. Изучить фазовое поведение, морфологию и механические свойства двойных сеток, состоящих из ковалентно сшитой сетки ГПГ-МА и физически сшитой сетки НЦ- Ca^{2+} . С помощью современных методов визуализации (криоэлектронная микроскопия (крио-ЭМ), криоэлектронная томография)

выявить трёхмерную структуру сеток, ответственную за упрочнение гелей.

5. Оценить применимость полученных композиций ГПГ-МА/НЦ- Ca^{2+} в качестве чернил для экструзионной 3D-печати, проанализировать точность воспроизведения заданных структур и влияние жёсткой сетки НЦ- Ca^{2+} на качество печати.

Объектами исследования были выбраны гидроксипропилгуар, его производное - метакрилированный гидроксипропилгуар, а также композиции на основе метакрилированного гидроксипропилгуара и поли(3-(акриламидо)фенилбороновой кислоты) или сшитых ионами кальция карбоксиметилированных нанокристаллов целлюлозы.

Научная новизна

Впервые введены метакрилатные группы в ГПГ и получены ковалентно сшитые гели ГПГ фотосшиванием. Впервые получены гидрогели на основе ГПГ-МА с двумя типами сшивок (необратимыми и обратимыми), обладающие высокой упругостью (модуль накопления до 30 кПа) и выраженным рН-чувствительным набуханием, что позволило реализовать контролируемое высвобождение антисептика.

Впервые показано, что модуль накопления гелей из нанокристаллов целлюлозы G' аномально сильно зависит от концентрации нанокристаллов ($G' \sim C^7$), что может быть связано с ростом размеров агрегатов, образованных нанокристаллами. Впервые визуализирована структура гелей НЦ- Ca^{2+} методом криоэлектронной томографии. Впервые обнаружено, что добавление ионов кальция приводит к росту агрегатов нанокристаллов целлюлозы не только в ширину, но и в длину.

Впервые получены и систематически исследованы двойные сетки, образованные мягким ковалентно сшитым гидрогелем гидроксипропилгуара и жесткой физической сеткой из карбоксиметилированных нанокристаллов целлюлозы, сшитых ионами кальция. Показано, что включение жесткой сетки НЦ- Ca^{2+} в мягкую ковалентную сетку ГПГ-МА позволяет одновременно повысить прочность, эластичность и энергию разрушения гидрогеля.

С помощью современных методов (крио-ЭМ, криоэлектронная томография) впервые визуализирована трёхмерная структура сетки НЦ- Ca^{2+} в объеме двойной сетки. Обнаружены узлы сшивки, образованные контактами между концевыми частями нанокристаллов и их агрегатов, что объясняет механизм упрочнения

геля. Впервые предложено объяснение тенденции нанокристаллов соединяться торцами. Впервые показано, что в присутствии полимера ГПГ происходит микрофазное расслоение с образованием доменов, обогащённых нанокристаллами, что способствует локальному концентрированию НЦ и упрочнению сетки.

Впервые продемонстрирована возможность использования композиций ГПГ-МА/НЦ- Ca^{2+} в качестве чернил для экструзионной 3D-печати с последующей фиксацией формы посредством УФ-излучения. Установлено, что наличие жесткой сетки НЦ- Ca^{2+} препятствует растеканию материала, повышая точность печати и позволяя создавать детализированные пористые структуры.

Практическая значимость

Созданные гидрогели ГПГ-МА-ПФБК с двумя типами сшивок демонстрируют рН-чувствительное высвобождение антисептика, что открывает возможности для разработки «умных» антисептических покрытий, а также систем контролируемой доставки лекарственных средств, способных реагировать в ответ на изменение рН среды.

Установленные фундаментальные закономерности формирования и механического поведения двойных сеток на основе полисахаридов могут быть использованы для создания нового класса биосовместимых гидрогелей с регулируемыми свойствами. Такие гидрогели обладают механическими свойствами, сравнимыми с механическими свойствами природных тканей (хрящ), что делает их перспективными для тканевой инженерии и регенеративной медицины. Разработанные чернила для 3D-печати на основе двойных сеток позволяют получать сложные трёхмерные структуры с высокой точностью и стабильностью формы, что имеет значение для создания индивидуальных имплантатов, полимерных каркасов для клеток или «умных» повязок для заживления ран, способных дозированно высвобождать требуемые лекарства.

Методология и методы исследования

Методология работы заключалась в установлении взаимосвязей между составом, структурой и реологическими/механическими свойствами разных типов полимерных сеток: одиночных сеток, сеток с двумя типами сшивок, двойных сеток. Используемые полимеры и наночастицы были детально охарактеризованы с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), вискозиметрии и просвечивающей электронной микроскопии. Структуру

образцов и взаимодействие компонентов изучали при помощи современных методов: малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН), крио-ЭМ, криоэлектронной томографии, ИК-спектроскопии, УФ-спектроскопии, изотермической титрационной калориметрии. Реологические свойства образцов исследовали методом ротационной реометрии, а механические свойства - методами одноосного сжатия и растяжения. Для оценки пригодности для 3D-печати использовали тесты на провисание нити и анализ геометрии печатных структур. Все полученные результаты характеризуются высокой воспроизводимостью с учётом приборных ошибок и разрешения методов. **Достоверность** результатов и **обоснованность** выводов обеспечиваются их соответствием большому количеству экспериментальных данных, полученных комплементарными методами, и согласием с теоретическими предсказаниями.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Введение метакрилатных групп в гидроксипропилгуар позволяет получить фотосшиваемый полимер ГПГ-МА. УФ-облучение его растворов в присутствии фотоинициатора приводит к образованию ковалентно сшитых гидрогелей.
2. Введение поли(3-(акриламидо)фенилбороновой кислоты) в ГПГ-МА позволяет получить сетку ГПГ-МА-ПФБК с двумя типами сшивок: необратимыми и лабильными. ПФБК повышает модуль упругости геля и придает ему pH-чувствительность, обеспечивающую контролируемое высвобождение антисептика.
3. Сшивание карбоксиметилированных нанокристаллов целлюлозы ионами кальция позволяет повысить модуль накопления гелей при сохранении их способности к быстрому восстановлению структуры после сдвигового разрушения. Структурной причиной усиления реологических свойств является рост агрегатов нанокристаллов в длину и ширину при сшивании нанокристаллов ионами кальция.
4. Гибкоцепной полимер ГПГ-МА и нанокристаллы целлюлозы, сшитые ионами кальция, формируют двойную сетку. Включение жесткой физической сетки нанокристаллов, сшитых ионами кальция, в мягкую ковалентную сетку ГПГ-МА одновременно повышает прочность, эластичность и энергию разрушения по сравнению с одиночной сеткой ГПГ-МА. Методами крио-ЭМ и криоэлектронной томографии впервые обнаружены фибриллоподобные

агрегаты из пучков нанокристаллов, соединённых концевыми частями. Эти физические контакты наряду со сшивками ионами кальция играют роль жертвенных связей, обеспечивающих эффективную диссипацию энергии при циклических нагрузках и полное восстановление механических свойств после снятия нагрузки.

5. Суспензии ГПГ-МА/НЦ- Ca^{2+} являются перспективными чернилами для экструзионной 3D-печати. При скоростях сдвига, характерных для экструзии, они имеют низкую вязкость, после нанесения быстро восстанавливают высокую вязкость, а последующее УФ-облучение фиксирует форму. Точность воспроизведения формы растёт с увеличением концентрации нанокристаллов за счёт подавления растекания материала.

Личный вклад автора

Синтез, приготовление всех экспериментальных образцов, их исследование и анализ данных, полученных при помощи реометрии, УФ-спектроскопии, ИК-спектроскопии, изотермической титрационной калориметрии, а также анализ данных по 3D-печати, обработка и анализ результатов МУРН, ЯМР-спектроскопии, крио-ЭМ, криоэлектронной томографии.

Достоверность

Достоверность научных результатов обеспечена воспроизводимостью экспериментальных данных, а также согласованностью результатов, полученных различными независимыми методами исследований, и их соответствием данным, опубликованным в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены автором в виде устных и стендовых докладов на следующих научных конференциях: Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (Москва, 11-22 апреля 2022 г.), 16-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием (Санкт-Петербург, 24-27 октября 2022 г.), XIX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 3-8 июля, 2023 г.), III Зезинской школе-конференции для молодых ученых «Химия и физика полимеров» (Москва, 8-10 ноября 2023 г.), Международной научной конференции «Chemistry of Organoelement Compounds and Polymers – 2024» (Москва, 18-22 ноября 2024 г.), девятой Всероссийской

Каргинской конференции «Полимеры-2024» (Москва, 1-3 июля 2024 г.), IV Зезинской школе-конференции для молодых ученых «Химия и физика полимеров» (Москва, 6-8 ноября 2024 г.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025» (Москва, 11-25 апреля 2025 г.), молодёжной научной конференции «Функциональные материалы: создание, изучение, применение», (Москва, 17-18 ноября 2025 г.).

Публикации

Основные результаты и выводы диссертации отражены в 4 научных трудах, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук.

Структура и объём диссертации

Работа состоит из введения, 3 глав, выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 191 наименование. Работа изложена на 145 страницах, содержит 3 таблицы и 71 рисунок.

Содержание работы

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 современных стратегий повышения механической прочности гидрогелей на основе природных полимеров. Рассмотрены три основных подхода: формирование гелей с двойной сшивкой, создание двойных полимерных сеток и введение армирующих наночастиц. Подробно проанализированы работы, в которых комбинируются необратимые ковалентные и обратимые физические сшивки, что позволяет сочетать высокую упругость с диссипацией энергии и способностью к самовосстановлению. Отдельно описаны двойные сетки, где одна из сеток является жёсткой и хрупкой (жертвенной), а вторая – мягкой и эластичной. Показано, что такая архитектура обеспечивает высокие механические характеристики, сравнимые с биологическими тканями. Рассмотрены нанокомпозитные гидрогели, в которых армирующую роль играют неорганические и органические наночастицы. Среди последних особый интерес представляют наночастицы на основе полисахаридов: они биоразлагаемы, биосовместимы, нетоксичны и получают из возобновляемых источников. Наиболее распространенным армирующим

наполнителем являются нанокристаллы целлюлозы - самого распространенного природного полимера на Земле. Описаны их структура, методы получения, способность образовывать перколяционные сетки и гели. Особое внимание уделено применению таких материалов в экструзионной 3D-печати.

Во второй главе описаны используемые материалы, представлены основы методов исследования и детали приготовления образцов.

В третьей главе представлены результаты и их обсуждение. Глава разделена на три части.

Первая часть третьей главы посвящена ГПГ и гелям на его основе. Для получения химически сшитых гелей ГПГ в макромолекулы ГПГ вводили метакрилатные группы, способные к фотополимеризации. Методом ^1H ЯМР-спектроскопии определена степень метакрилирования. Для большинства образцов она составила 0,1 - 1,8 мол.%, что соответствует одной метакрилатной группе на 60 - 900 моносакхаридных звеньев. Молярная масса модифицированного полимера ГПГ-МА была оценена из значения характеристической вязкости $[\eta]$ с использованием уравнения Марка – Куна – Хаувинка:

$$[\eta] = 1,72 \times 10^{-4} \times M_w^{0,785}$$

коэффициенты которого были определены Ченгом с соавторами [1]. Она составила $1,53 \cdot 10^6$ г/моль, что соответствует значению молярной массы немодифицированного ГПГ. Это означает, что реакция модификации не сопровождается деструкцией полимера. Определены значения коэффициента Хаггинса из аппроксимации зависимости приведенной вязкости $\eta_{пр}$ от концентрации полимера C уравнением [1]:

$$\eta_{пр} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C$$

Показано, что коэффициент Хаггинса уменьшается при модификации ГПГ с 0,71 до 0,45, что может быть связано с ослаблением водородных связей между макромолекулами из-за стерического эффекта метакрилатных групп.

Получены гели ГПГ-МА путем УФ-облучения ($\lambda = 365$ нм, 10 мин) водных растворов ГПГ-МА в присутствии 0,1 вес.% фотоинициатора фенил-2,4,6-триметилбензоилфосфината лития (ТРО-Li). Показано, что в результате УФ-облучения вязкоупругая жидкость превращается в ковалентно сшитый гидрогель, так как модуль накопления G' становится выше модуля потерь G'' почти на два

[1] Cheng Y., Brown K.M., Prud'homme R.K. Characterization and intermolecular interactions of hydroxypropyl guar solutions // *Biomacromolecules*. 2002. V. 3. № 3. P. 456–461.

порядка величины, при этом он практически не зависит от частоты, демонстрируя широкое плато (рис. 1а). При увеличении концентрации ГПГ-МА от 1 до 8 вес.% модуль упругости на плато G_0 возрастает от 0,18 до 5 кПа. Размер ячеек сетки синтезированного геля ξ был рассчитан с использованием формулы [2]:

$$G_0 \approx \frac{k_B T l_p^{7/5}}{\xi^{22/5}}$$

где k_B - постоянная Больцмана, T - температура, l_p - персистентная длина (для ГПГ 10 нм). Показано, что размер ячеек варьируется в диапазоне от 20,4 до 10 нм при увеличении концентрации полимера от 1 до 8 вес.%. Такой размер ячеек сравним с размером пор многих биологических гидрогелей. Он позволяет осуществлять беспрепятственный транспорт питательных веществ, продуктов метаболизма, антисептиков и факторов роста через объем геля.

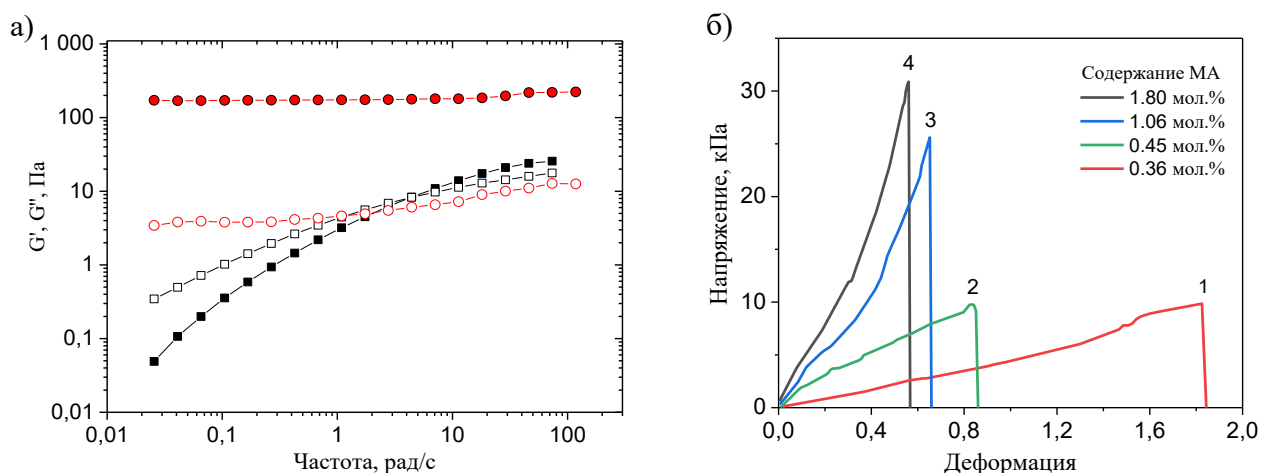


Рисунок 1. а) Частотные зависимости модуля накопления G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (пустые символы) для 1 вес.%-ного раствора ГПГ-МА ($[MA]=0,56$ мол.%) до (квадраты) и после (круги) УФ-облучения при 20 °С. б) Зависимости напряжения от деформации при растяжении гидрогелей, полученных фотосшиванием 8 вес.%-ных растворов ГПГ-МА с разным содержанием метакрилатных групп, указанным на рисунке.

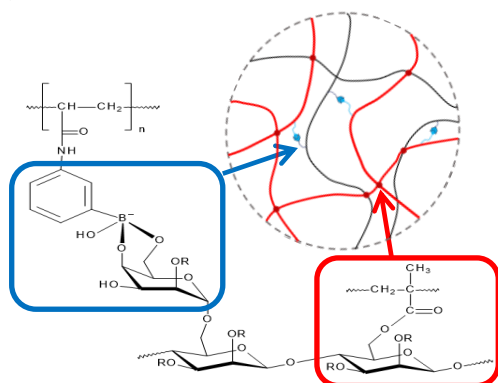
Механические испытания образцов гелей на растяжение (рис. 1б) показали, что с увеличением степени метакрилирования, обеспечивающей более высокую степень сшивки геля, увеличиваются модуль Юнга и предел прочности при растяжении, тогда как относительное удлинение при разрыве уменьшается, что характерно для многих полимерных сеток при увеличении плотности сшивки.

Гидрогели ГПГ-МА содержат только необратимые ковалентные сшивки, образующиеся при фотополимеризации метакрилатных групп (рис. 2а). Для дополнительного повышения прочности гидрогеля, а также для придания ему

[2] MacKintosh F.C., Käs J., Janmey P.A. Elasticity of semiflexible biopolymer networks // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. № 24. P. 4425–4428.

восприимчивости к рН в гель были введены цепи ПФБК способные образовывать динамические ковалентные связи с цис-диольными группами ГПГ (рис. 2а).

а)



б)

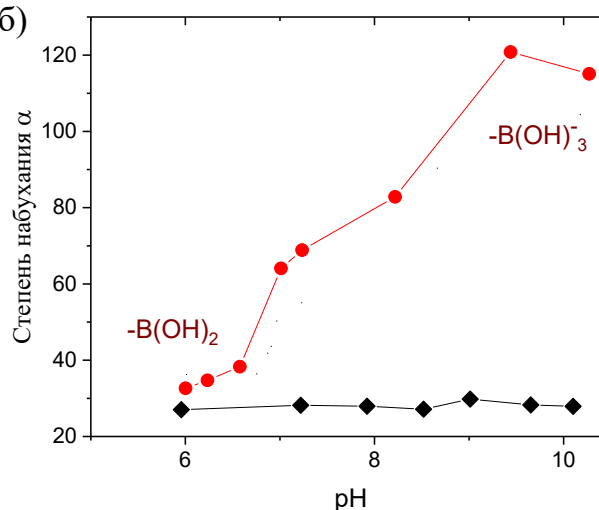


Рисунок 2. а) Молекулярная структура двух типов сшивок в сетке ГПГ-МА-ПФБК: необратимых ковалентных (отмечены красным прямоугольником) и лабильных (отмечены синим прямоугольником). б) Зависимость степени набухания α от рН для 8 вес.%-ного гидрогеля ГПГ-МА ($[MA]=0,56$ мол.%) (ромбы) и гидрогеля ГПГ-МА-ПФБК, содержащего 8 вес.% ГПГ-МА ($[MA]=0,56$ мол.%) и 2 вес.% ПФБК (круги).

УФ-облучение смеси ГПГ-МА, ПФБК и фотоинициатора ТРО- Li при рН 9 приводит к формированию гидрогеля ГПГ-МА-ПФБК, содержащего необратимые ковалентные сшивки по МА-группам и обратимые сшивки между борат-ионами ПФБК и цис-диольными группами ГПГ. При увеличении содержания ПФБК от 0,2 до 2 вес.% модуль накопления возрастает с 5 до 30 кПа.

Показано, что введение цепей ПФБК в гель не только увеличивает модуль упругости, но и придает гелю восприимчивость к рН. Из рисунка 2б видно, что набухание гелей ГПГ-МА, не содержащих ПФБК, практически не зависит от рН (рис. 2б). Введение ПФБК кардинально меняет поведение гелей: при рН ниже 6,8, когда звенья ПФБК не заряжены, степень набухания близка к значению для ГПГ-МА. При рН выше 6,8 степень набухания резко возрастает за счёт полиэлектролитного эффекта (рис. 2б). Это связано с тем, что ФБК становится заряженной при увеличении рН. Максимальная степень набухания гелей ГПГ-МА-ПФБК составляет примерно 120 при рН 9,4, что превышает значение для гелей ГПГ-МА в 5 раз.

рН-восприимчивость гидрогелей ГПГ-МА-ПФБК делает их перспективными для контролируемого выделения содержащихся в них соединений в зависимости

от pH среды. Чтобы исследовать контролируемое pH высвобождение веществ, было выбрано катионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) цетилпиридиний хлорид (ЦПХ), которое представляет собой антисептик, эффективный, в частности, против SARS-CoV-2 [3]. Гель ГПГ-МА-ПФБК погружали в раствор ПАВ, взятого в значительном избытке по отношению к заряженным группам полимерной сетки, что позволяло избежать коллапса геля и продолжить связывание избыточных молекул ПАВ уже за счет гидрофобных взаимодействий, приводя к перезарядке комплекса ПАВ-полимер. Из рисунка 3а видно, что скорость высвобождения поглощенного антисептика намного выше при щелочном pH, что может быть связано с большим набуханием геля в этих условиях, при этом гель обеспечивает пролонгированное высвобождение ЦПХ в течение нескольких дней.

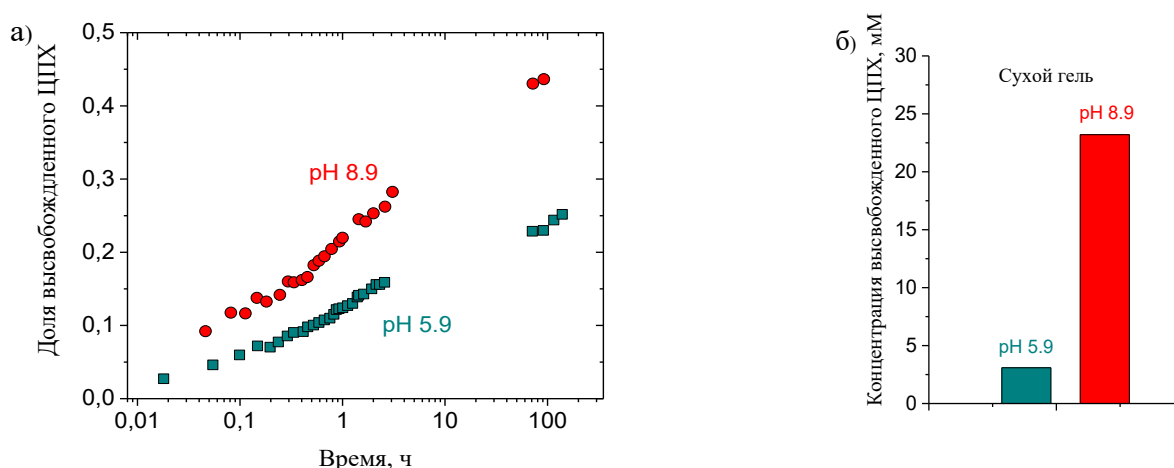


Рисунок 3. а) Профиль высвобождения цетилпиридиний хлорида из гидрогелей ГПГ-МА-ПФБК, содержащих 8 вес.% ГПГ-МА ([МА]=0,56 мол.%) и 2 вес.% ПФБК, в 43 мл воды при pH 5,9 (квадраты) и 8,9 (круги). б) Высвобождение цетилпиридиний хлорида из сухого покрытия, полученного из тех же гидрогелей ГПГ-МА-ПФБК, в 0,2 мл 0,9 вес.% раствора NaCl за 2 с.

Для оценки эффективности дезинфекции в условиях, имитирующих образование мелких капель (кашель, чихание), исследовано высвобождение ЦПХ из покрытия, образованного из высушенного геля (рис. 3б), полученного при pH 8,9. Показано, что концентрация выделенного ЦПХ за 2 с достигает уровня, обеспечивающего полную инактивацию SARS-CoV-2.

Таким образом, разработанные гидрогели ГПГ-МА-ПФБК пригодны для

[3] Molchanov V.S., Shibaev A.V., Karamov E.V., Larichev V.F., Kornilaeva G.V., Fedyakina I.T., Turgiev A.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R. Antiseptic polymer–surfactant complexes with long-lasting activity against SARS-CoV-2. // Polymers. 2022. V. 14. P. 2444.

создания «умных» антисептических покрытий, эффективных, в частности, для дезинфекции поверхностей от SARS-CoV-2. Но для ряда других применений механические свойства гелей на основе ГПГ недостаточны. Одним из наиболее перспективных способов их улучшения является введение армирующих наполнителей, например, НЦ.

Вторая часть третьей главы посвящена исследованию НЦ и гидрогелей на их основе, сшитых ионами кальция.

Методом просвечивающей электронной микроскопии определены геометрические характеристики частиц НЦ: средняя длина $L = 90$ нм, средний диаметр $D = 5$ нм (отношение сторон $L/D=18$). Методом кондуктометрического титрования определено содержание карбоксильных групп на поверхности НЦ. Оно составило $1,15 \pm 0,10$ ммоль/г, что соответствует плотности поверхностного заряда $\psi = 1,3 \text{ e}^-/\text{нм}^2$. Методом потенциометрического титрования определена величина pK_a карбоксильных групп НЦ: $pK_a = 3,7$. Дзета-потенциал суспензий НЦ в воде составил -40 мВ. Считается, что такая величина дзета-потенциала обеспечивает электростатическую стабилизацию наночастиц.

Методом ротационной реометрии установлено, что концентрация перколяции НЦ составляет $C^* \approx 1$ вес.%. Она согласуется с оценкой, сделанной в предположении, что частицы НЦ имеют цилиндрическую форму с длиной $L = 90$ нм и диаметром $D = 5$ нм:

$$C^* \approx \frac{m_{\text{цил}}}{V_{\text{сф}}} = \frac{\rho \cdot \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 L}{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{L}{2}\right)^3} = \frac{3\rho D^2}{2L^2},$$

где $m_{\text{цил}}$ - масса цилиндра, $V_{\text{сф}}$ - объём сферы диаметром L , описанной вокруг цилиндра, а ρ - плотность НЦ ($\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$).

Методом реометрии показано, что при увеличении концентрации нанокристаллов они образуют гель. Точка гелеобразования наблюдается при 2,5 вес.% НЦ, когда частотные зависимости модуля накопления $G'(\omega)$ и модуля потерь $G''(\omega)$ практически совпадают (рис. 4а). Наклон этих зависимостей ($0,52 \pm 0,02$) близок к 0,5, что и ожидается для точки гелеобразования [4]:

$$G'(\omega) = G''(\omega) = K\omega^{1/2},$$

где K - коэффициент, зависящий от температуры. Такой подход к определению

точки гелеобразования был впервые предложен для химически сшитых гелей, позже А.Я. Малкиным с соавторами было показано, что он применим и для физических сеток коллоидных частиц [4]. Такая методика определения точки гелеобразования нами впервые использована для суспензий НЦ. При концентрации 3 вес.% нанокристаллы формируют слабый физический гель: модуль накопления G' , характеризующий упругий отклик, становится больше модуля потерь G'' , характеризующего вязкий отклик, оставаясь сильно зависимым от частоты. При 8 вес.% НЦ происходит образование прочной перколяционной сетки: наблюдается плато на зависимости $G'(\omega)$ во всем исследуемом диапазоне частот, при этом G' превышает G'' на порядок (рис. 4а).

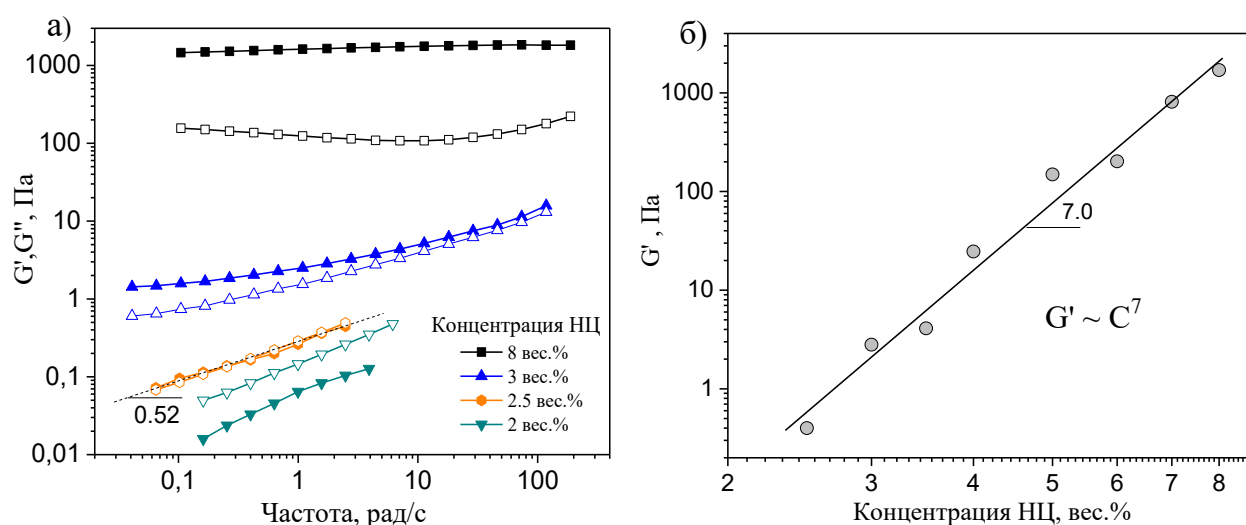


Рисунок 4. а) Частотные зависимости модуля накопления G' (закрашенные символы) и модуля потерь G'' (открытые символы) для водных суспензий НЦ с разными концентрациями, указанными на рисунке. б) Зависимость модуля накопления G' при 4,6 рад/с от концентрации НЦ в водной суспензии.

Величина G' возрастает с концентрацией НЦ согласно степенному закону $G' \sim C^7$ (рис. 4б). Такая необычно сильная зависимость G' от концентрации может быть связана с образованием длинных агрегатов НЦ, длина которых возрастает при увеличении концентрации нанокристаллов.

Повысить прочность перколяционных сеток НЦ можно добавлением CaCl_2 . При этом G' возрастает в 40 раз (рис. 5а). Полученные гели НЦ- Ca^{2+} остаются гомогенными до тех пор, пока концентрация соли не достигнет 75 мМ. При концентрации CaCl_2 75 мМ, что соответствует мольному отношению $\text{Ca}^{2+}/\text{COO}^-$, равному 2,17, в суспензии начинается синерезис. Такой эффект выделения

[4] Malkin A.Y., Derkach S.R., Kulichikhin V.G. Rheology of gels and yielding liquids. // Gels. 2023. V. 9. P. 715.

раствора из геля, вероятно, происходит, когда количество сшивок между нанокристаллами превышает естественное число контактов между ними в полуразбавленном растворе.

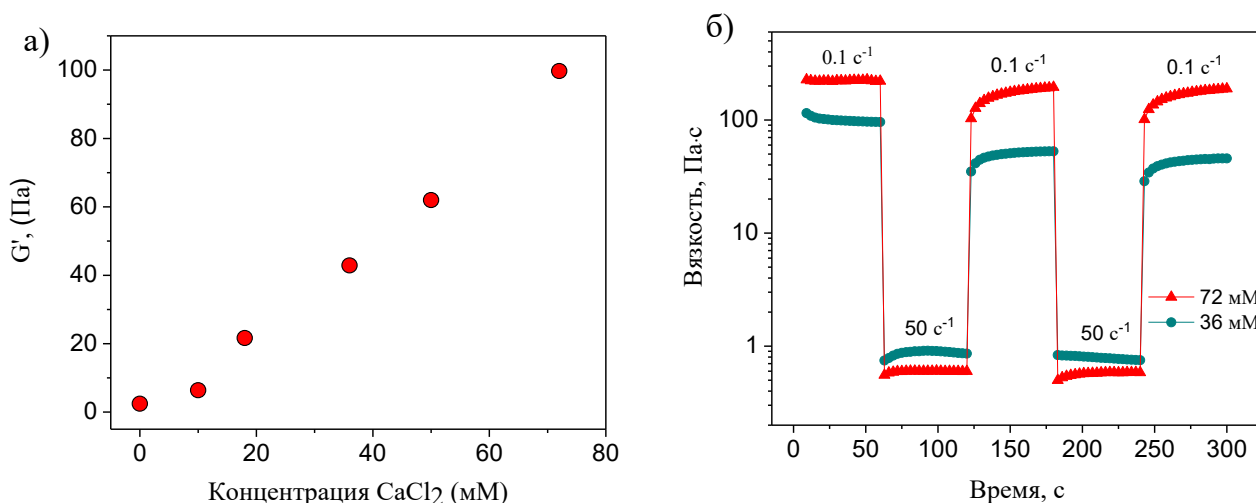


Рисунок 5. а) Зависимость модуля накопления G' при частоте колебаний 1 рад/с от концентрации CaCl_2 в суспензиях, содержащих 3 вес.% НЦ . б) Восстановление вязкости после периодического изменения скорости сдвига (50 с^{-1} в течение 60 с, $0,1 \text{ с}^{-1}$ в течение 60 с и т.д.) для суспензий, содержащих 3 вес.% НЦ и 36 мМ (зеленый) и 72 мМ (красный) CaCl_2 .

Методом ИК-спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением показано, что во взаимодействии с ионами Ca^{2+} участвуют COO^- группы НЦ: полоса их асимметричных валентных колебаний смещается с 1589 до 1585 см^{-1} , а полоса их симметричных колебаний - с 1415 до 1424 см^{-1} .

Изотермическая титрационная калориметрия позволила определить термодинамические параметры связывания ионов Ca^{2+} с НЦ: изменение энтальпии $\Delta H = 6 \pm 1 \text{ кДж/моль}$, изменение энтропии $\Delta S = 77 \pm 3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G = -16 \pm 1 \text{ кДж/моль}$, стехиометрическое число $n = 0,18 \pm 0,03$. Отрицательное значение ΔG указывает на то, что связывание ионов Ca^{2+} с НЦ является самопроизвольным процессом. Положительные значения изменения энтальпии и энтропии означают, что движущей силой связывания ионов Ca^{2+} с НЦ служит рост энтропии. Это может быть связано с высвобождением молекул воды из гидратных оболочек, окружающих взаимодействующие наночастицы целлюлозы и ионы Ca^{2+} . Стехиометрическое число $n = 0,18$ означает, что один моль Ca^{2+} связывается с 5–6 молями COO^- , что можно объяснить стерическими затруднениями при связывании всех COO^- групп с ионами Ca^{2+} .

Сетки НЦ, сшитые ионами кальция, являются обратимыми, так как сшивки $\text{Ca}^{2+}/\text{COO}^-$ лабильны. Обратимый характер физической сетки НЦ, сшитой

ионами кальция, подтверждён в циклических тестах с периодическим изменением скорости сдвига (рис. 5б). При повышении скорости сдвига до 50 с^{-1} вязкость падает более чем на два порядка, а при возврате к скорости сдвига $0,1\text{ с}^{-1}$ восстанавливается. Падение вязкости при высоких скоростях сдвига (50 с^{-1}) вызвано разрушением перколяционной сетки НЦ и ориентацией наностержней вдоль потока, а её быстрое восстановление после снижения скорости сдвига (до $0,1\text{ с}^{-1}$) указывает на восстановление связей между ионами Ca^{2+} и COO^- группами НЦ, а также контактов между нанокристаллами, стабилизирующих структуру геля. Из экспоненциальной аппроксимации кривых восстановления вязкости определено время восстановления τ , которое при эквимольном соотношении $\text{Ca}^{2+}/\text{COO}^-$ составило $9,7\text{ с}$.

Впервые с помощью крио-ЭМ и криоэлектронной томографии визуализирована трёхмерная структура сетки НЦ в отсутствие сшивателя и в его присутствии (рис. 6а). Помимо одиночных НЦ обнаружено образование агрегатов, состоящих из нескольких НЦ. Можно выделить два типа таких агрегатов: 1) короткие пучки из 2-3 наностержней, расположенных параллельно друг другу, и 2) длинные толстые фибриллоподобные агрегаты. На рисунке 6б, полученном при помощи криоэлектронной томографии, видно, как фибриллоподобные агрегаты выглядят в объеме.

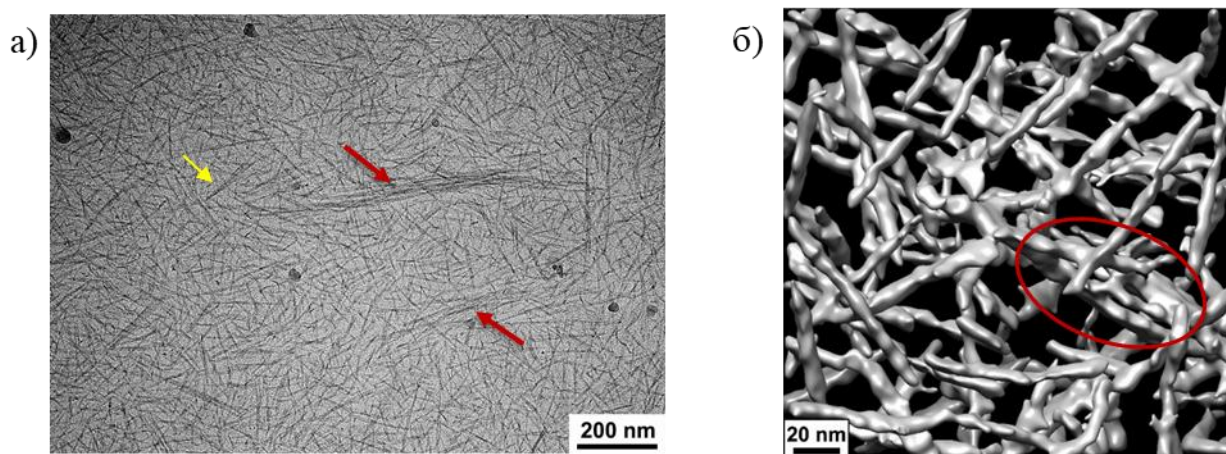


Рисунок 6. а) Крио-ЭМ изображение суспензии, содержащей 3 вес.% НЦ и 50 мМ CaCl_2 . Пучки НЦ отмечены желтой стрелкой, а фибриллоподобные агрегаты НЦ отмечены красными стрелками. б) Изображение изоповерхности НЦ внутри сетки НЦ- Ca^{2+} после добавления 50 мМ CaCl_2 , полученное с помощью криоэлектронной томографии. Фрагмент фибриллоподобного агрегата выделен овалом.

Анализ гистограмм распределения (рис. 7) показывает, что добавление CaCl_2 приводит к росту агрегатов НЦ не только в толщину, но и в длину. Увеличение толщины объясняется преимущественно латеральной ассоциацией

нанокристаллов в пучки за счет электростатического связывания катионов Ca^{2+} с карбоксилатными группами, расположенными на боковых поверхностях частиц. Рост длины агрегатов может быть связан с тем, что при латеральном связывании нанокристаллы могут быть смещены друг относительно друга, а также гидрофобным взаимодействием между концами НЦ. Формирование длинных фибриллоподобных агрегатов объясняет упрочнение геля, наблюдаемое в реологических экспериментах при повышении концентрации CaCl_2 .

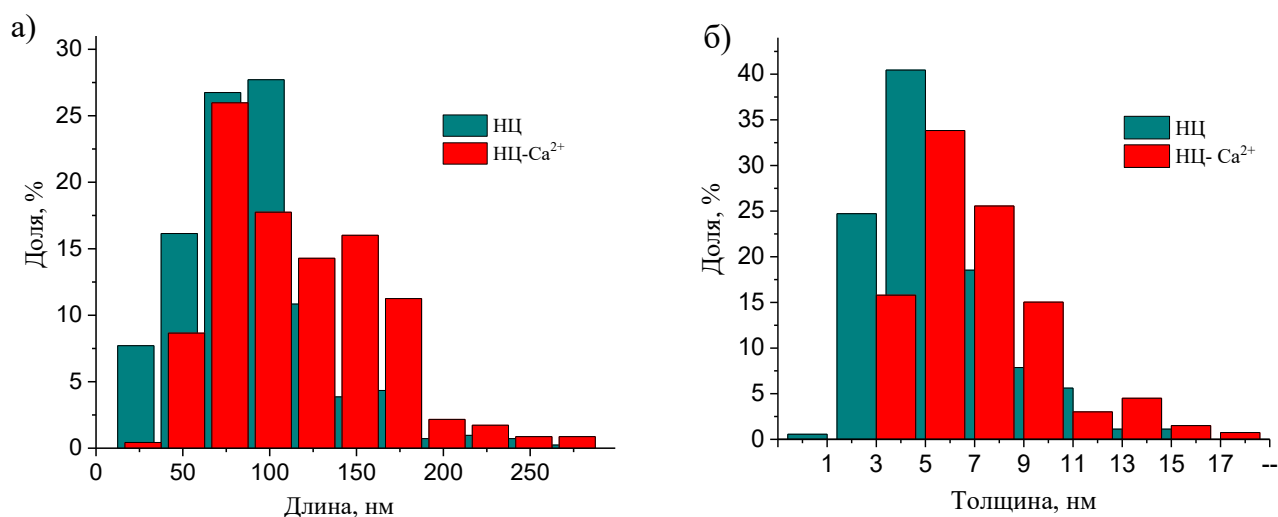


Рисунок 7. Гистограммы распределения длины (а) и толщины (б) отдельных НЦ и их агрегатов в 3 вес.%-ных суспензиях НЦ до (зеленый) и после (красный) добавления 50 мМ CaCl_2 .

Третья часть третьей главы посвящена получению и исследованию двойных сеток, образованных ковалентно сшитым ГПГ-МА и физической сеткой НЦ, обратимо сшитой ионами кальция (рис. 8), а также оценке их применимости в качестве чернил для экструзионной 3D-печати.

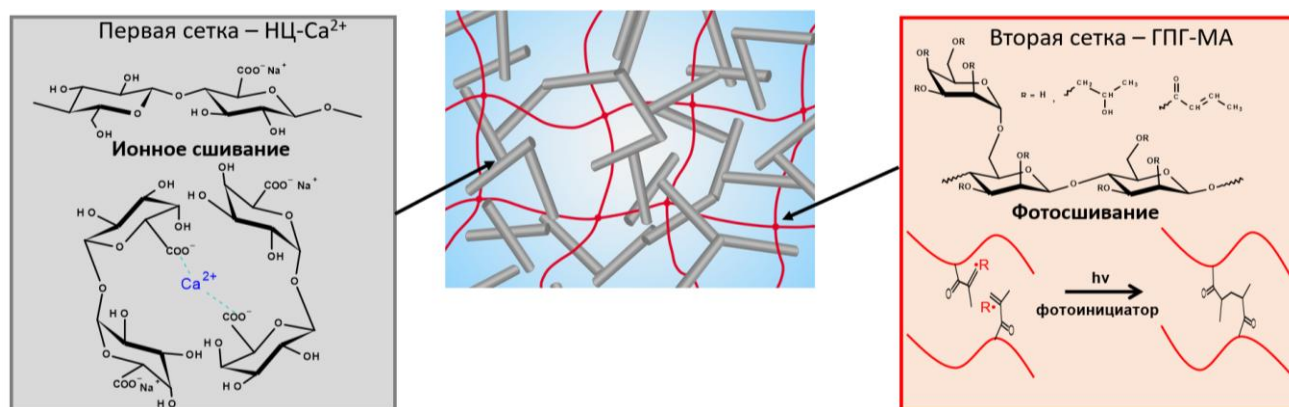


Рисунок 8. Схематическое изображение и химический состав гидрогелей на основе двойной сетки, образованной ГПГ-МА и НЦ- Ca^{2+} .

Для приготовления гидрогелей использовали смеси ГПГ-МА и НЦ с

добавлением CaCl_2 (16,7 мМ CaCl_2 на 1 вес.% НЦ), которые оставались гомогенными без макроскопического фазового разделения по крайней мере в течение нескольких месяцев. Однако методом МУРН было установлено, что на малых углах интенсивность рассеяния смеси ниже суммы рассеяний индивидуальных компонентов, что указывает на отталкивание между полимерными цепями и нанокристаллами (рис. 9а).

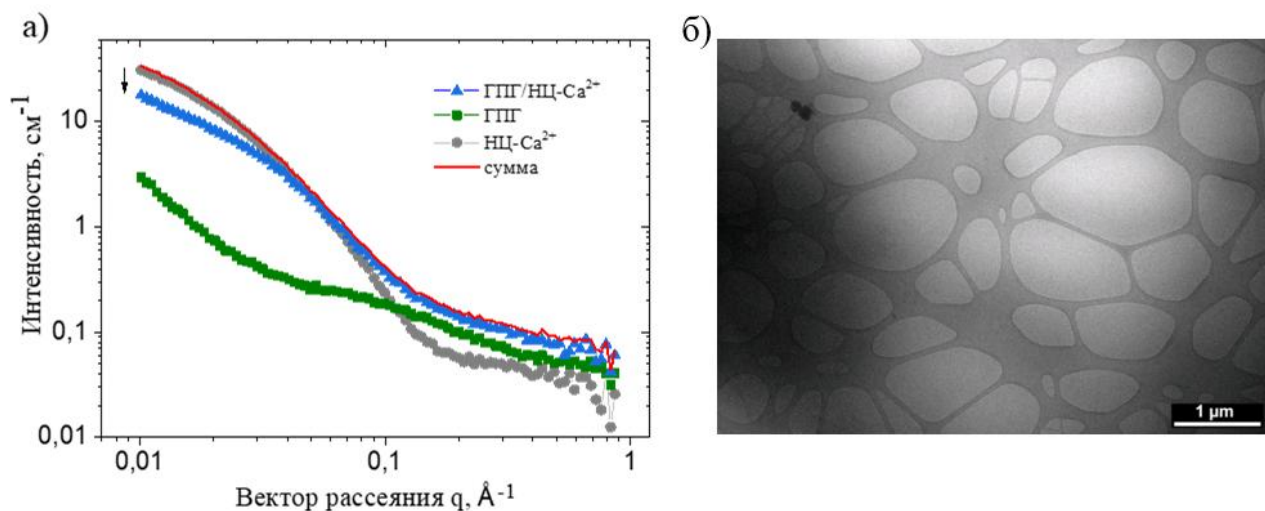


Рисунок 9. а) Кривые малоуглового рассеяния нейтронов для сетки ГПГ/НЦ- Ca^{2+} , содержащей 8 вес.% ГПГ, 8 вес.% НЦ и 133 мМ CaCl_2 (треугольники), и ее компонентов: 8 вес.% ГПГ (квадраты) и 8 вес.% НЦ, сшитых 133 мМ CaCl_2 , (кружки) в D_2O при 20°C. Красная линия представляет собой математическую сумму интенсивностей рассеяния кривых ГПГ и НЦ- Ca^{2+} . б) Крио-ЭМ изображение сетки ГПГ/НЦ- Ca^{2+} , содержащей 1 вес.% ГПГ, 3 вес.% НЦ и 50 мМ CaCl_2 . Темная область представляет собой микрофазу, обогащенную НЦ, в то время как светлая область соответствует микрофазе, обогащенной ГПГ.

Следствием такого отталкивания является микрофазное расслоение: в системе формируются домены, обогащённые НЦ (размером несколько микрометров), и окружающие их области, обогащённые ГПГ. Прямую визуализацию доменной структуры обеспечила крио-ЭМ (рис. 9б): на микрофотографии микродомены, обогащенные нанокристаллами, - тёмные, а область, обогащённая ГПГ, - светлая. Такой контраст обусловлен тем, что плотные кристаллические наночастицы НЦ значительно сильнее рассеивают электроны, чем аморфная полимерная матрица ГПГ.

Для исследования 3D-структуры двойных сеток методом криоэлектронной томографии были получены томографические срезы, на основе которых построены 3D-модели сеток НЦ- Ca^{2+} до и после добавления полимера. Обнаружено много контактов между концевыми фрагментами соседних нанокристаллов, что приводит к эффективному удлинению агрегатов НЦ (рис. 10). Впервые предложено объяснение таких контактов. Они выгодны, по-

видимому, по двум причинам: 1) из-за уменьшения электростатического отталкивания между одноименно заряженными кристаллами; 2) из-за усиления гидрофобных взаимодействий благодаря наличию гидрофобной поверхности, состоящей преимущественно из СН-групп, на концевых частях нанокристаллов. Такие агрегаты, созданные за счет взаимодействия концевых групп, могут состоять из десятков частиц НЦ.

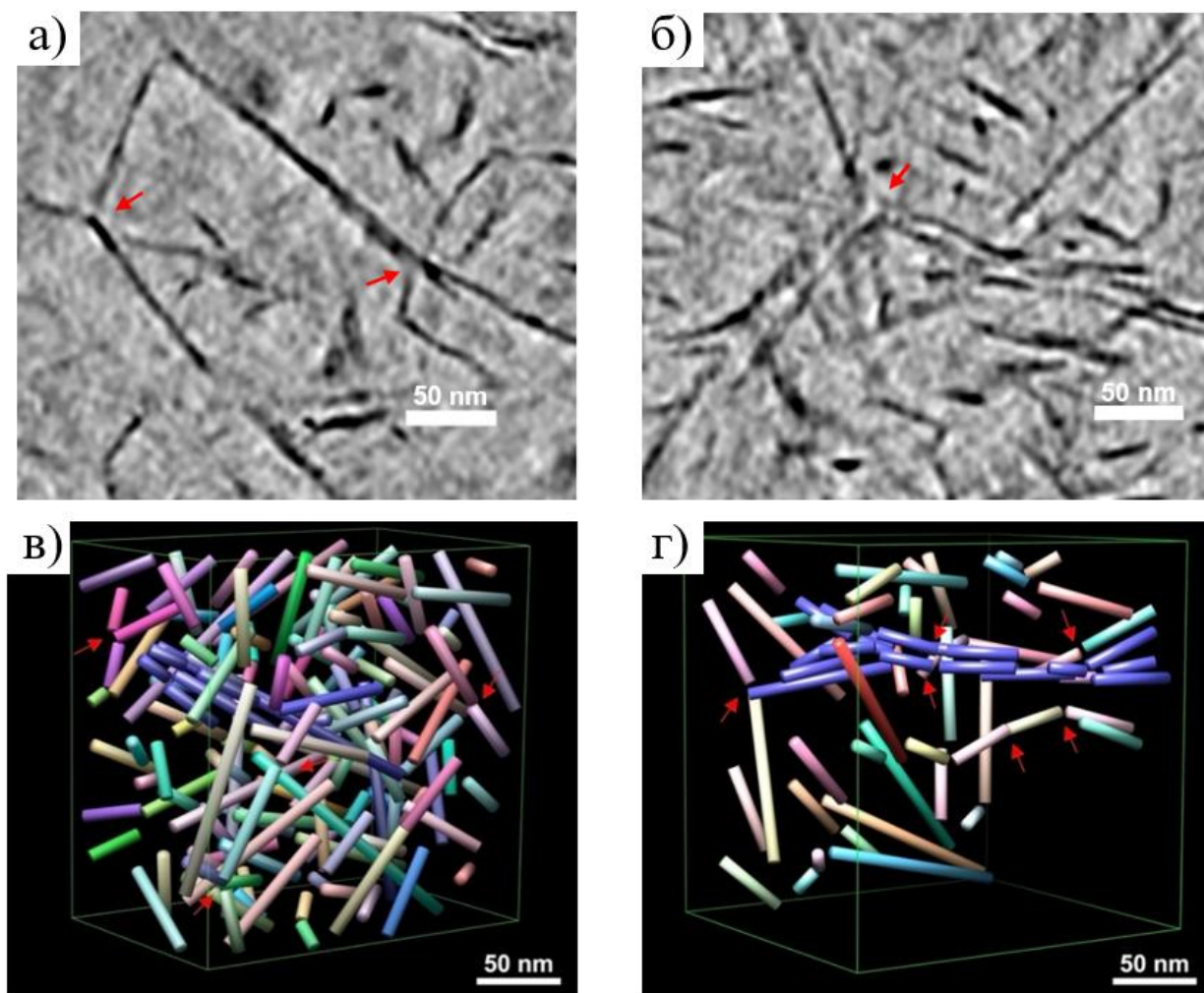


Рисунок 10. а,б) Срезы томограммы сетки ГПГ/НЦ- Ca^{2+} , содержащей 1 вес.% ГПГ, 3 вес.% НЦ и 50 мМ CaCl_2 . в,г) 3D-модели расположения НЦ внутри (в) сетки НЦ- Ca^{2+} , содержащей 3 вес.% НЦ и 50 мМ CaCl_2 , и (г) сетки ГПГ/НЦ- Ca^{2+} , содержащей 1 вес.% ГПГ, 3 вес.% НЦ и 50 мМ CaCl_2 , полученные методом криоэлектронной томографии. Фиолетовым цветом показаны нанокристаллы, образующие вытянутые фибриллоподобные агрегаты. Красными стрелками отмечены контакты концевых групп НЦ.

На изображениях, полученных криоэлектронной томографией, (рис. 10в,г) видно множество концевых контактов не только между отдельными стержнями, но и между пучками стержней. В последнем случае образуются толстые фибриллоподобные агрегаты (рис. 10г). В точках контакта между соседними НЦ агрегат может изгибаться иногда под малым, а иногда под большим углом (рис.

10г). Благодаря этому агрегаты приобретают гибкость, позволяющую им увеличивать свою конформационную энтропию. Впервые показано, что соединение нескольких стержней своими концами, приводит к образованию узлов сшивки в сетке НЦ. Чаще всего узлы сшивки образуются тремя НЦ, в этом случае нанокристаллы расположены под углом 120° (рис. 10 а,б), что может быть обусловлено отталкиванием между боковыми поверхностями стержней, где сосредоточены одноименно заряженные группы.

УФ-облучением смесей ГПГ-МА и НЦ- Ca^{2+} в присутствии фотоинициатора ТРО- Li формировали ковалентную сетку ГПГ-МА, армированную физической сеткой НЦ- Ca^{2+} . С ростом концентрации НЦ от 0 до 8 вес.% модуль накопления G' возрастал с 3,2 до 12,9 кПа, модуль Юнга при растяжении увеличивался с 13 до 40 кПа, а предел прочности – с 10 до 91 кПа (рис. 11а). Одновременно относительное удлинение при разрыве возрастало до 140%. Таким образом, включение жесткой сетки НЦ- Ca^{2+} в мягкую сетку ГПГ-МА позволяет одновременно повысить и прочность, и эластичность гидрогеля. В результате добавления НЦ энергия разрушения геля увеличивается в 6 раз. Это означает, что НЦ существенно повышает сопротивление распространению трещин. Заметим, что энергия разрушения геля ГПГ-МА/НЦ- Ca^{2+} достигает значения $1,1 \text{ кДж/м}^2$, что близко к энергии разрушения хрящевой ткани.

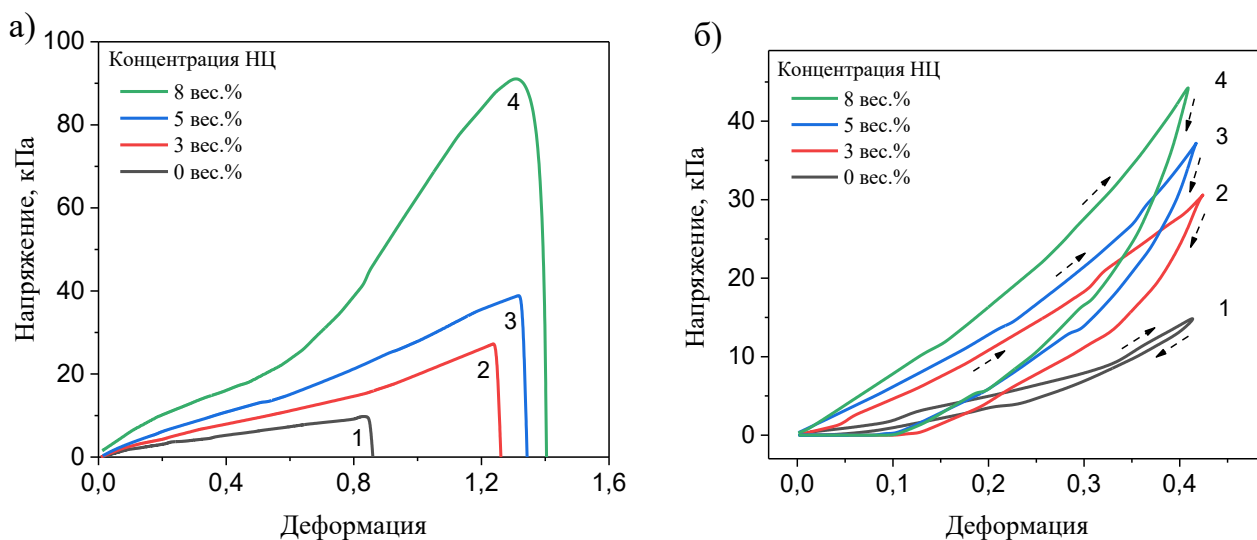


Рисунок 11. а) Зависимости напряжения от деформации для гидрогелей ГПГ-МА/НЦ- Ca^{2+} , полученных фотосшиванием суспензий, содержащих 8 вес.% ГПГ-МА ($[\text{МА}]=0,45 \text{ мол.}\%$) и разные концентрации НЦ, указанные на рисунке. б) Первый цикл нагрузка-разгрузка при сжатии для тех же гелей ГПГ-МА/НЦ- Ca^{2+} с разными концентрациями НЦ, указанными на рисунке.

В экспериментах на сжатие проведены циклические тесты нагрузка-

разгрузка (рис. 11б). Показано, что энергия, рассеянная в течение цикла, для двойной сетки (до 3,3 кДж/м³) существенно выше, чем для одиночной сетки ГПГ-МА (0,46 кДж/м³). Значительный рост диссипации энергии в двойной сетке связан с обратимым разрушением связей в жертвенной сетке НЦ-Ca²⁺, что не наблюдается в одиночной сетке ГПГ-МА. Можно полагать, что при нагрузке в первую очередь разрушаются контакты между концевыми группами нанокристаллов и их пучками, а затем - ионные связи Ca²⁺/COO⁻. Показано, что полное восстановление механических свойств геля после нагрузки происходит за 30 мин. По-видимому, это время уходит на восстановление обратимо разрушенных физических связей, а также на релаксацию и переориентацию НЦ в равновесную конфигурацию перколяционной сетки.

Суспензии ГПГ-МА/НЦ-Ca²⁺ были использованы в качестве чернил для 3D-печати. На рисунке 12а показано, что до фотосшивания вязкость суспензии ГПГ-МА/НЦ-Ca²⁺ уменьшается более чем на 4 порядка при увеличении скорости сдвига. Такое поведение обусловлено ориентацией наностержней НЦ и цепей ГПГ-МА вдоль направления потока. При скоростях сдвига, характерных для экструзии при 3D-печати (50-300 с⁻¹), вязкость суспензии ГПГ-МА/НЦ-Ca²⁺ становится менее 100 Па·с, что соответствует требованиям к чернилам для экструзионной печати. Добавление нанокристаллов значительно снижает растекание материала по поверхности, что приводит к более высокому качеству печати. Последующее УФ-облучение позволяет оперативно фиксировать форму изделия. Способность напечатанного изделия точно воспроизводить заданную форму количественно оценивали при помощи теста на провисание нити (рис. 12б), измеряя угол отклонения θ нити, подвешенной между опорами. С увеличением концентрации нанокристаллов угол θ монотонно уменьшался во всём диапазоне расстояний между опорами, подтверждая, что жёсткая перколяционная сетка НЦ-Ca²⁺ эффективно противодействует гравитационному провисанию нити и ее растеканию, что важно для обеспечения точности воспроизведения формы при печати.

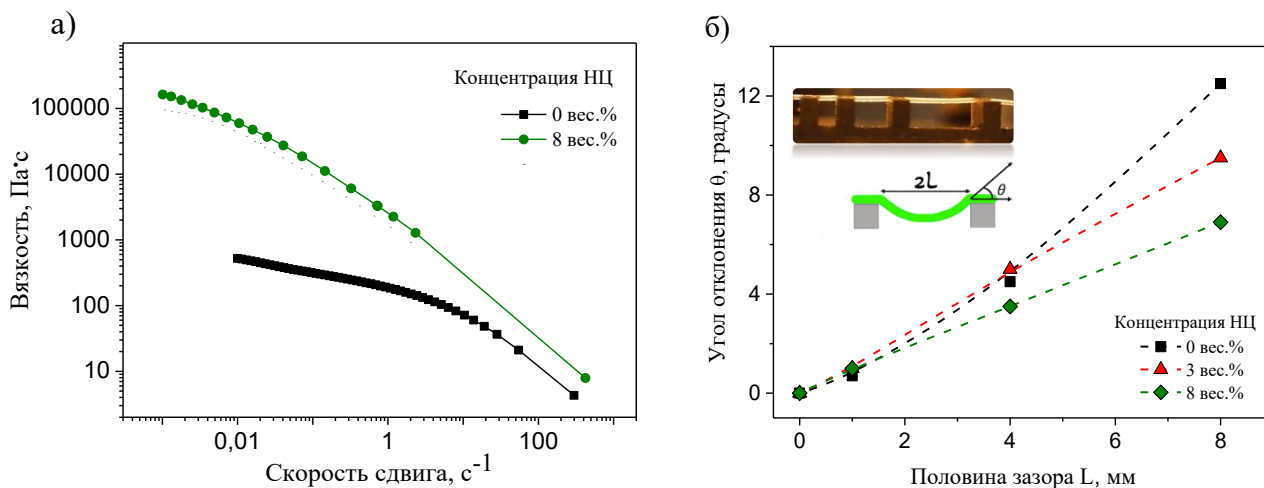


Рисунок 12. а) Кривые течения, полученные до фотосшивания суспензий ГПГ-МА/НЦ- Ca^{2+} , содержащих 8 вес.% ГПГ-МА ($[\text{MA}] = 0,55$ мол.%) в отсутствие НЦ (квадраты) и в присутствии 8 вес.% НЦ (круги) при соотношении НЦ/ CaCl_2 : 16,7 мМ CaCl_2 на 1 вес.% НЦ. б) Результаты теста на провисание нити. Угол отклонения θ в зависимости от полуширины зазора L между опорами для тех же гелей ГПГ-МА/НЦ- Ca^{2+} после фотосшивания. Множитель расхода составляет 1,5. На вставке: Фотография нити, изготовленной из геля ГПГ-МА/НЦ- Ca^{2+} , через 30 секунд после печати над опорами. Схематическое изображение нити (зеленый цвет), подвешенной между двумя опорными столбиками (серый цвет), находящимися на расстоянии $2L$ друг от друга.

Для анализа точности воспроизведения заданной геометрии изделия были напечатаны решетчатые структуры из гелей. Показано, что повышение содержания нанокристаллов приводит к уменьшению ширины нити, увеличению высоты слоёв и росту площади пор (рис. 13), что связано с подавлением растекания материала. В отсутствие нанокристаллов поры теряли заданную квадратную форму и становились округлыми, тогда как введение НЦ- Ca^{2+} обеспечивало сохранение чёткой прямоугольной геометрии.

Полученные результаты открывают перспективы использования разработанных гидрогелей в качестве экологических чернил для 3D-печати. Учитывая природное происхождение, биосовместимость и биоразлагаемость обоих компонентов, такие гели обладают высоким потенциалом для широкого круга применений, включая биомедицинские. В частности, для тканевой инженерии 3D-печать скаффолдов позволяет добиться их точного соответствия форме места имплантации. Биоактивные компоненты, такие как клетки и факторы роста, можно вводить до гелеобразования, обеспечивая их равномерное распределение. Ориентация НЦ, достигаемая в процессе 3D-печати, способна придать направленность и упорядоченность на наноуровне, что благоприятно для выравнивания и направленной миграции клеток вдоль пор.

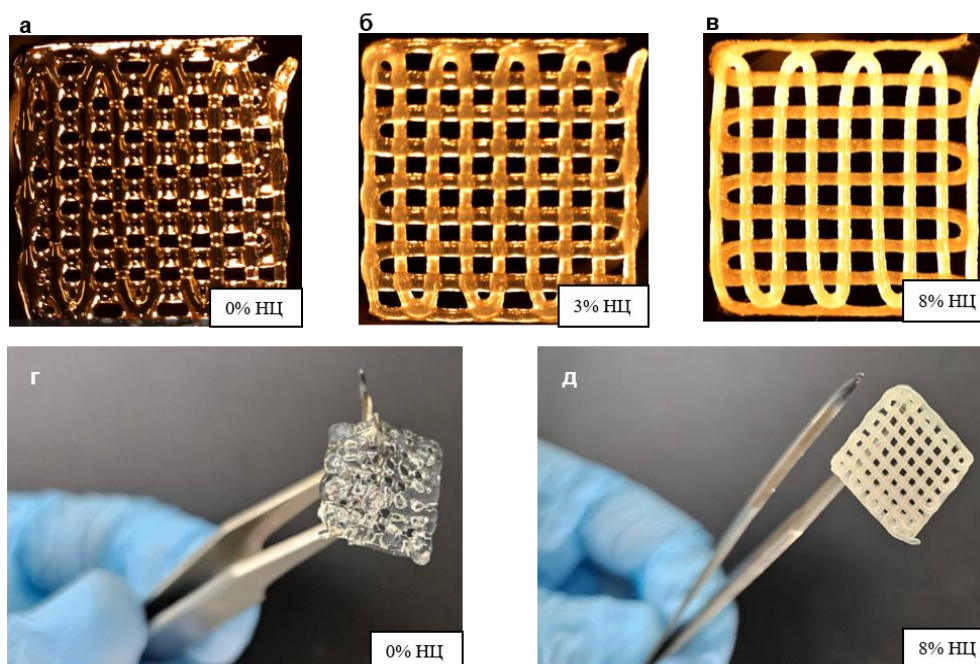


Рисунок 13. Решетчатые структуры, изготовленные при помощи 3D-печати из суспензий ГПГ-МА/НЦ- Ca^{2+} , содержащих 8 вес.% ГПГ-МА ($[\text{MA}] = 0,55$ мол.%) и разное количество НЦ: 0 вес.% (а, г), 3 вес.% (б) и 8 вес.% (в, д) при постоянном соотношении НЦ/ CaCl_2 : 16,7 мМ CaCl_2 на 1 вес.% НЦ, после фотосшивания.

Кроме того, такие гидрогели можно использовать как раневые повязки. По сравнению с традиционными гидрогелевыми повязками, 3D-печать позволяет сформировать дышащую микропористую структуру, сходную с естественной биологической тканью. Такая структура способна ускорять клеточную пролиферацию и транспорт веществ, способствуя восстановлению и регенерации тканей. Более того, напечатанные на 3D-принтере гидрогели открывают возможности для более персонализированного лечения, так как они могут быть адаптированы к форме раны и содержать индивидуально подобранные терапевтические средства, такие как лекарственные препараты, противомикробные или ранозаживляющие агенты (включая факторы роста).

Заключение

1. Впервые получено метакрилированное производное полимера природного происхождения гидроксипропилгуара ГПГ-МА и синтезированы гели на его основе путем УФ-сшивания. Разработанный способ синтеза геля гидроксипропилгуара перспективен для использования в экструзионной 3D-печати.

2. Впервые получены гели ГПГ-МА с введенными в них цепями поли(3-(акриламидо)фенилбороновой кислоты) ПФБК, содержащие два типа сшивок: необратимые ковалентные сшивки за счет метакрилатных групп и лабильные

сшивки за счет взаимодействия фенилборат-ионов с цис-диольными группами ГПГ. Цепи ПФБК не только создают лабильные сшивки, увеличивающие модуль упругости геля в 5 раз, но и придают ему рН чувствительность, что обеспечивает контролируемое высвобождение антисептика и делает такие гели перспективными для создания «умных» антисептических покрытий.

3. Сшивание карбоксиметилированных нанокристаллов целлюлозы хлоридом кальция приводит к росту модуля накопления на полтора порядка при сохранении способности геля к быстрому восстановлению структуры после воздействия сдвигового напряжения. Методами криоэлектронной микроскопии и криоэлектронной томографии впервые показано, что добавление ионов кальция приводит к росту агрегатов нанокристаллов целлюлозы не только в ширину, но и в длину, что объясняет усиление реологических свойств гелей.

4. Впервые получены и исследованы двойные сетки гибкоцепного полимера и нанокристаллов целлюлозы, сшитых ионами кальция. Включение жесткой сетки нанокристаллов целлюлозы, сшитых ионами кальция, в мягкую сетку ГПГ-МА позволяет одновременно повысить прочность и удлинение при разрыве композитного гидрогеля, а также увеличить энергию разрушения в 6 раз. Методами криоэлектронной микроскопии и криоэлектронной томографии впервые внутри двойных сеток обнаружены фибриллоподобные агрегаты из нанокристаллов целлюлозы, представляющие собой пучки из двух–пяти нанокристаллов, соединённых с соседними пучками своими концами. Впервые предложено объяснение тенденции нанокристаллов связываться друг с другом своими концами. Эти физические контакты наряду со сшивками ионами кальция играют роль жертвенных связей, обеспечивающих эффективную диссипацию энергии при циклических нагрузках и полное восстановление механических свойств после снятия нагрузки.

5. Показано, что суспензии, содержащие фотосшиваемый полимер ГПГ-МА и нанокристаллы целлюлозы, сшитые ионами кальция, являются перспективными чернилами для экструзионной 3D-печати. При экструзии они проявляют выраженное падение вязкости при сдвиге на 4 порядка. После нанесения они быстро восстанавливают высокие значения вязкости, что в сочетании с последующим УФ-облучением позволяет оперативно фиксировать форму изделия. Показано, что точность формы печати возрастает с увеличением концентрации нанокристаллов за счёт подавления растекания материала.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования «eLibrary Science Index», а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук:

1. Ospennikov A.S., Shibaev A.V., Philippova O.E. Double photocrosslinked responsive hydrogels based on hydroxypropyl guar // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Vol. 24, № 24. – P. 17477. EDN: ZMXEFL. Импакт-фактор 4,9 (JIF), 1,2 п.л. Вклад автора – 0,7.

2. Ospennikov A.S., Chesnokov Y.M., Shibaev A.V., Lokshin B.V., Philippova O.E. Nanostructured hydrogels of carboxylated cellulose nanocrystals crosslinked by calcium ions // Gels. – 2024. — Vol. 10, № 12. – P. 777. EDN: VFCNFL. Импакт-фактор 5,3 (JIF), 1,2 п.л. Вклад автора – 0,6.

3. Ospennikov A.S., Kwiatkowski A.L., Philippova O.E. Cellulose Nanofibrils vs Nanocrystals: Rheology of Suspensions and Hydrogels // Gels. – 2025. – Vol. 11, № 11. – P. 926. EDN: WQJTJX. Импакт-фактор 5,3 (JIF), 1,5 п.л. Вклад автора – 0,7.

4. Ospennikov A.S., Shibaev A.V., Chesnokov Y.M., Samokhin A.S., Leontiev N.V., Evdokimov P.V., Kuklin A.I., Philippova O.E. 3D-printable bio-sourced nanocomposite hydrogels based on two polysaccharide components: hydroxypropyl guar macromolecules and cellulose nanocrystals // Journal of Colloid and Interface Science. – 2026. – Vol. 702, Part 1. – P. 138836. EDN: HSABCX. Импакт-фактор 9,7 (JIF), 1,8 п.л. Вклад автора – 0,6.