

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию **Преображенского Ильи Ивановича** на тему:

**«Материалы для регенерации костной ткани на основе фосфатов
магния-натрия: керамика и наполненные гидрогели»**,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела»

Проблема создания костных имплантатов и использования их в медицине возникла не вчера и, совершенно очевидно, актуальность свою в обозримом будущем не утратит. Наоборот, увеличение средней продолжительности жизни и развитие медицинских технологий делает соответствующие биоматериалы и изделия из них все более востребованными. В последние годы при разработке заместителей костной ткани всё больше внимания уделяется керамическим и композиционным материалам, превосходящим по своим физико-химическим свойствам и биологической совместимости долгое время широко применявшиеся металлические. Основным аргументом в пользу первых является возможность их резорбции, т.е. постепенное разложение в организме человека. В диссертационной работе И.И. Преображенского именно композиты на основе биокерамики и гидрогелей, сочетающие выше отмеченные необходимые для костных имплантов свойства, были выбраны в качестве объектов исследования. Дополнительно они позволяют формировать готовые изделия сложной конфигурации методом 3D-печати, что расширяет возможности последующего использования. Учитывая важность тематики и акцент на самые современные материалы и материаловедческие подходы, выполненное И.И. Преображенским исследование можно оценить как обладающее несомненной актуальностью и практической значимостью.

Диссертация написана в стандартном формате. После списка терминов и сокращений (очень полезного в данной работе, где не относящиеся к

общепринятым сокращения активно используются) и традиционного введения представлен обширный литературный обзор. В этой главе содержится полезная информация о биоматериалах в целом и соединениях магния в этом качестве, о композитах на основе гидрогелей и их использования в аддитивных технологиях. Выводы из литературного обзора выглядят вполне аргументированным и логично обосновывают тему работы. В главе 2 очень подробно описаны все применяемые синтетические и аналитические методики. Уже на этом этапе ознакомления с диссертацией видно, насколько обширным и разносторонним было проведенное исследование.

Глава 3 диссертации посвящена изложению и обсуждению результатов. Здесь собран большой массив экспериментальных данных, подробно освещающих каждый шаг в работе. Возможно, даже слишком подробно, учитывая, что часть информации дополнительно вынесена в приложения: диссертация — это все-таки не лабораторный журнал, куда следует заносить каждую цифру, а некий формат обобщения полученных данных. В плане оформления главы 3 очень удобным представляется предшествующий каждому разделу список публикаций автора, в которых отражены соответствующие этому разделу результаты, а также завершающие разделы короткие обобщения. Завершается текст диссертации коротким заключением, итоговыми выводами и списком цитируемых литературных источников.

Большой объем проведенной диссертантом работы не позволяет в рамках отзыва детально прокомментировать все выносимые на защиту результаты. В качестве наиболее значимых в научном и прикладном смыслах хотелось бы выделить получение керамических материалов и их всестороннюю аттестацию, включающую строение, механические свойства, резорбируемость и цитотоксичность (*in vitro*). Здесь важно отметить, что выбор составов керамики и условий их формирования был основан на предварительном анализе полиморфных превращений и фазовых отношений в изученных системах. Согласованность полученных на этих этапах исследования экспериментальных данных подтверждает правильность

выбранного автором подхода, его результативность. Единственное пожелание в данном случае - это уделить больше внимания сопоставлению своих результатов с литературными: все-таки эта область материаловедения очень конкурентная и корректно оценить преимущества и недостатки предлагаемых автором материалов можно лишь в сравнении с "конкурентами".

Еще одна существенная часть работы связана с композитами на основе гидрогелей с биоактивными фосфатами магния в качестве наполнителей. Автору удалось оптимизировать состав полимерной матрицы по соотношению мономеров и содержанию воды, условия стереолитографической 3D-печати и степень наполнения для изготовления прототипов композитных имплантатов, сочетающих макропористую структуру, эластичность и резорбируемость. Это, конечно, еще не готовая технология, но важный шаг на пути от серьезной фундаментальной науки к практически реализации ее результатов.

Как отмечалось выше, для рассматриваемой диссертации характерно очень детальное изложение экспериментальных результатов, но по некоторым из них хотелось бы получить дополнительные разъяснения и комментарии автора.

1. При изучении гидрогелей и композитов на их основе большое внимание автор уделяет процессом набухания. Результаты соответствующих исследований представлены в форме временной зависимости двух параметров: степень набухания и равновесное содержание воды. Казалось бы, эти параметры должны быть однозначно связаны, но, судя по рисункам 3.55, 3.56, 3.57 прямая корреляция в некоторых случаях не наблюдается. В чем причина такого несоответствия?

2. Еще один вопрос, связанный с набуханием гидрогелей. На рис. 57 показано, что равновесное содержание воды сильно зависит от состава смеси ПЭГМА/ПЭГДА и варьируется в диапазоне от 20-30 до 80%. Однако, потеря массы при высыхании различается лишь в первые 150 часов выдержки, а затем для всех составов стабилизируется на уровне -45%. Как понимать эти данные?

3. В работе очень активно используется метод РСМА. Однако, в некоторых случаях результаты анализа сильно расходятся с заданной стехиометрией. Так, для керамики на основе $MgNaPO_4$ и $Mg_4Na(PO_4)_3$ (таблицы 3.3 и 3.10) расхождение достигает 10-30%, а по параметру $(Mg+Na)/P$ практически 100% (1,1-1,2 вместо 2). Даже с учетом на слишком высокой точности метода такие отклонения слишком велики, чтобы использовать полученные данные как подтверждение истинности (стабильности) состава.

4. Некоторые утверждения автора выглядят недостаточно аргументированными. Например, малое изменение объема (дилатометрия) и небольшой тепловой эффект (ДСК) не могут быть доказательством того, что наблюдаемое превращение не является фазовым переходом первого рода. А увеличение плотности фосфата при замещении кальция на магний не эквивалентно повышению прочности кристаллической решетки и, тем более, прочности спеченной керамики.

Высказанные замечания не относятся к числу критических. Общее впечатление о диссертации, несомненно, положительное. Объем и научный уровень выполненного исследования, степень проработки полученных данных свидетельствуют о высокой квалификации И.И. Преображенского и как экспериментатора, и как сформировавшегося самостоятельного химика-исследователя. Большое число публикаций в рецензируемых российских и международных изданиях (9, причем во всех случаях он является первым автором с определяющим личным вкладом) может служить еще одним подтверждением этой квалификации.

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (по химическим наукам), а именно следующим ее направлениям: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; 7. Установление закономерности «состав-структура-свойство» для твердофазных соединений и материалов; 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на

химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов. Диссертация оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова и отвечает критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Преображенский Илья Иванович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

доктор химических наук

профессор кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова»

КЛЯМКИН Семен Нисонович

Контактные данные:

тел.: 7(495) 939 45 76, e-mail: klyamkin@highp.chem.msu.ru;

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.21 – Химия твердого тела (химические науки)

Адрес места работы:

119991, Москва, ГСП–1, ул. Ленинские горы, 1, стр.3,

тел.: 7(495) 939 45 76, e-mail: klyamkin@highp.chem.msu.ru

Подпись сотрудника Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова» С.Н. Клямкина удостоверяю: