

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Тошева Отабека Улугбековича**  
**на тему: «Керамические материалы в системах  $M_2O-CaO-P_2O_5$  ( $M = Na, K$ ),**  
**полученные обжигом цементно-солевого камня,**  
**для биомедицинских применений»**  
**по специальности 1.4.15. Химия твердого тела**

Разработка биосовместимых керамических материалов на основе фосфатов кальция для регенеративной медицины остается актуальной задачей материаловедения. Традиционно используемый гидроксипатит  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  обладает низкой резорбируемостью в среде организма, что ограничивает его применение при лечении дефектов костной ткани с помощью регенеративных подходов. В связи с этим интерес представляют более растворимые фазы:  $\beta$ -трикальций фосфат ( $\beta$ -ТКФ), пирофосфат кальция (ПФК), а также Na- и K-замещенные соединения – натриевый ренанит  $CaNaPO_4$ , калиевый ренанит  $CaKPO_4$ ,  $Ca_{10}Na(PO_4)_7$ ,  $Ca_{10}K(PO_4)_7$ . Перспективным направлением является поиск новых методов формования керамических изделий сложной формы, в том числе с использованием технологий аддитивного производства.

Вместе с тем получение пористой биокерамики с воспроизводимой и управляемой микроструктурой по-прежнему сопряжено со значительными технологическими трудностями. Применение кальцийфосфатных цементов в качестве прекурсоров для последующего обжига открывает новые возможности для управления составом и структурой керамических материалов. В этом контексте диссертационная работа Тошева О.У., посвященная получению и исследованию керамических материалов в системах  $M_2O-CaO-P_2O_5$  ( $M = Na, K$ ) обжигом цементно-солевого камня, представляет как научный, так и практический интерес для медицинского материаловедения.

Диссертационная работа Тошева О.У. изложена на 159 страницах, включая приложение, содержит 79 рисунков, 17 таблиц и список литературы из 259 наименований. Работа включает: список сокращений и терминов, введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, общие выводы, список литературы и приложение.

**Во Введении** диссертант обосновывает актуальность работы, определяет ее цель и задачи, формулирует научную новизну и практическую значимость полученных результатов. Приводятся сведения об апробации работы (14 конференций, 6 статей в реферируемых журналах ВАК), указан личный вклад автора. Цель работы – установление закономерностей фазообразования биосовместимых керамических материалов в системах  $M_2O-CaO-P_2O_5$  ( $M = Na, K$ ) обжигом цементов – сформулирована четко и последовательно конкретизирована в перечне задач. Введение написано компактно и логично.

**В Литературном обзоре** (глава 1) последовательно рассматриваются строение и химический состав костной ткани, эволюция взглядов на создание материалов для костных имплантатов, классификация биоматериалов и требования к ним, многообразие фосфатов кальция и их керамика в системах  $CaO-P_2O_5$ ,  $Na_2O-CaO-P_2O_5$  и  $K_2O-CaO-P_2O_5$ , методы получения изделий для костной пластики сложной формы, а также кальцийфосфатные цементы. Обзор содержателен и опирается на актуальные литературные источники.

К данной главе имеется замечание:

– В разделе 1.8 при описании применения цементного камня как исходного материала для получения биокерамики отсутствует систематическое сопоставление достоинств и недостатков известных подходов, что затрудняет понимание конкретного научного вклада данной работы.

**Экспериментальная часть** (глава 2) включает характеристику исходных компонентов, описание методик получения высококонцентрированных твердеющих суспензий (ВКТС), цементов на их основе, формования и обжига прекерамических образцов, а также методов исследования (РФА, ТГ/ДТА, ИК-спектроскопии, СЭМ, ионометрия, определение плотности, механические испытания, биологические испытания – *in vitro* и *in vivo*). Экспериментальная часть написана подробно. Тем не менее, стоит отметить, что некоторые исследования проведены для всех систем объектов исследования, а некоторые – используются лишь единично, например ионометрия, распределение частиц по размеру, биологические испытания, что затрудняет методический и сравнительный анализ образцов из различных серий. Не вполне обоснована необходимость введения и использования термина «цементно-солевой камень» для описания прекерамического образца, содержащего наряду с продуктами реакции непрореагировавшие исходные соли.

**Обсуждение результатов** (глава 3) является центральной частью работы и охватывает пять основных разделов. В разделе 3.1 исследованы реологические свойства суспензий на основе  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , свойства цементно-солевого камня и полученной из него керамики в системе  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ , а также проведены испытания биосовместимости методами *in vitro* и *in vivo*. Этот раздел наиболее детально проработан и убедительно демонстрирует возможности предложенного метода.

В разделе 3.2 описано получение керамики на основе  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Показано, что гетерофазное взаимодействие продуктов термического разложения сдерживает рост зерен  $\beta\text{-ТКФ}$ , определена прочность на сжатие полученной керамики.

В разделах 3.3 и 3.4 исследовано формирование цементов и керамики в системах  $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$  и  $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ , соответственно. Установлены последовательности фазовых превращений при обжиге для различных соотношений компонентов. Раздел 3.7 содержит сравнительный анализ процессов во всех исследованных системах.

К главе 3 имеются следующие замечания:

– Для полученных образцов в системах  $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$  и  $\text{K}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$  отсутствует количественный фазовый анализ, что не позволяет в полной мере оценить управляемость фазового состава. Так, на рис. 22 приведены дифрактограммы керамик с целевым фазовым составом  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2/\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  заданным как 0/100 и 20/80. Однако анализ сравнение полученных экспериментальных данных с целевым значением отсутствует.

– В работе проводятся данные по индицированию дифрактограмм полученных образцов. С чем связано увеличение размеров элементарных ячеек при повышении температуры, например для  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (Таблица 13)? По мнению оппонента, индицирование керамик на основе  $\text{CaNaPO}_4$  термообработанных при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (данные приведены в Приложении 6) и расчет параметров элементарных ячеек с точностью до 3-го знака после запятой представляется с избыточной точностью.

– в работе утверждается о получении ультразернистой керамики, приводится размер зерен, а также ультрапористой керамики. Однако данных измерения размеров зерен в работе не приводится, также этот метод отсутствуют в разделе, посвященном использованным методам исследований. Как проводились эти измерения? То же

относится и к определению пористости. Предоставление результатов измерений методом БЭТ позволило бы усилить эту часть работы.

– При описании механических свойств (раздел 3.6) приводятся данные о прочности на сжатие и изгиб керамических образцов в изученных системах. При этом образцы керамики CaK демонстрируют наименьшую прочность, что автор связывает с образованием трещин при термообработке при температурах 1000 и 1100 °С, однако причины этого явления в тексте не обсуждаются и на изображениях СЭМ не приводятся. При этом в керамика CaNa, демонстрирует прочность в 9 раз большую при 1110 °С по сравнению с CaK. С чем связано столь значительное различие в полученных данных?

– в основных выводах работы (с. 124) утверждается, что «впервые установлено, что присутствие цитрат-ионов в составе ВКТС обеспечило существенное (до 30 мин) увеличение продолжительности процесса твердения при формировании...» Какие измерения подкрепляют этот вывод? В тексте работы отсутствуют данные о времени схватывания цементов.

Также работа не лишена некоторых неточностей, в частности: на рис. 22 отмечены фазы, пояснение которых отсутствует, некоторые реакции в тексте работы не уравнены (например, на с.83).

**Достоверность и новизна** полученных результатов в целом не вызывают сомнений. Работа опирается на комплекс взаимодополняющих современных методов физико-химического анализа; получены оригинальные экспериментальные данные, результаты согласованы с литературными данными.

**Степень обоснованности научных положений и выводов**, в целом достаточная, в ряде случаев могла бы быть усилена. Проведение количественного фазового анализа для всей совокупности образцов в тройных системах и распространение биологических испытаний на натрий- и калийсодержащие материалы позволило бы сформулировать более полные и доказательные выводы.

**Автореферат** в полной мере отражает содержание диссертационного исследования.

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают достоинств диссертационной работы в целом. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова

к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова.

Диссертационное исследование оформлено 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 Тошев Отабек Улугбекович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

доцент кафедры химической технологии и новых материалов

химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Дейнеко Дина Валерьевна

29.05.2026 г.

Контактные данные:

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация:

1.4.15. Химия твердого тела

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 11, ГСП-1, МГУ, химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов.

Тел.:

e-mail: