

**ОТЗЫВ официального оппонента**  
**на диссертацию на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук Мусоева Шарифджона Ахатовича**  
**на тему: «Реакционно-связанные материалы на основе замещенных**  
**средних фосфатов кальция»**  
**по специальности 1.4.15. Химия твердого тела**

Синтез и изучение различных фосфатов кальция представляют собой практически важное направление химии твердого тела, поскольку это расширяет современные представления о физико-химических свойствах этого обширного класса соединений и дает ценную информацию, необходимую для целенаправленного создания новых функциональных материалов для медицины, в частности для костной пластики, контролируемой доставки лекарств и биосовместимых имплантатов.

Среди различных биоактивных фосфатов кальция, фаза со структурой  $\beta$ -трикальций фосфата ( $\beta$ -ТКФ) позволяет значительно увеличить регенерацию кости за счет приемлемой скорости резорбции, а использование данной фазы как высокоосновного компонента в комбинации с затворяющей жидкостью (кислотным компонентом) позволяет получать костные цементы, в частности, брушитовые. Данные цементы известны своей инъекционной способностью, создают благоприятную остеогенную среду для ускорения заживления костей, хорошо биорезорбируются и замещаются на вновь образованную нативную костную ткань.

Однако брушитовые цементы сталкиваются с рядом ограничений, препятствующих их широкому применению. Одно из этих ограничений – короткое время отверждения, которое ограничивает время инъектирования. Другое важный лимитирующий фактор – малая прочность на сжатие, как правило, не превышающая 10 МПа, в сравнении с нативной костной тканью, где прочность достигает ~150–300 МПа для кортикальной части и 30–50 МПа

для губчатой части кости, что препятствует их применению в условиях нагрузки. Таким образом, работы, направленные на решение указанных проблем, актуальны для материаловедения (медицинского материаловедения) для расширения областей применения костных цементов.

Для улучшения механических свойств цементов в мировой научной литературе имеется ряд подходов. Первый – это введение дополнительных компонентов для армирования, таких как биополимеры, полимеры и полимерные волокна, наночастицы, в том числе гидроксипатита, диоксида циркония и др.

Далее – это увеличение времени схватывания, как с помощью введения ингибиторов, что в данной работе решается с помощью введения карбоксиметилцеллюлозы, так с помощью модификации химического состава компонентов цемента. И тут используются замещения в кристаллической структуре исходных компонентов брешитового цемента. С этой точки зрения высокоосновный компонент цемента  $\beta$ -ТКФ – обладает большой изоморфной емкостью и может выступать как матрица для введения различных ионов. Так, кристаллическая структура  $\beta$ -ТКФ может быть стабилизирована, замедляется кинетика растворения, продлевается время схватывания, и, соответственно, механическая прочность может быть увеличена.

В представленной диссертации предложены подходы для управления целевыми механическими свойствами цементов, с одной стороны – это модификация кристаллической структуры  $\beta$ -ТКФ, как в катионной, так и в анионной части, с другой стороны – это непосредственное армирование цемента при затворении, а также введение замедлителя схватывания – карбоксиметилцеллюлозы. Предложен новый метод повышения механической прочности с помощью армирования базальтовым волокном, что является новым и доступным подходом для решения данной проблемы.

Таким образом, диссертант ставит цель по разработке способов химического управления целевыми характеристиками кальций-фосфатных цементных материалов, включая установление особенностей влияния состава твердых растворов на основе  $\beta$ -ТКФ и типа затворяющей жидкости на фазообразование при схватывании и твердении получаемых брешитовых цементов, в том числе, в присутствии армирующего наполнителя с целью изменения микроструктуры цемента, и, следовательно, его прочности.

Для достижения поставленной цели в работе проводился синтез представителей семейства  $\beta$ -ТКФ с различными изоморфными замещениями и применяется комплекс физических методов: полученные образцы изучены с помощью метода рентгеновской дифракции, выполнен количественный фазовый анализ компонентов цемента, а также, собственно, цементов после твердения, проведено измерение прочностных характеристик, кислотности среды, изучена морфология поверхности методом растровой электронной микроскопии.

Диссертационная работа Мусоева Ш.А. изложена на 109 страницах. Работа содержит 40 рисунков, 28 таблиц и 110 литературных ссылок. Диссертационная работа включает в себя следующие разделы: список используемых обозначений, введение, обзор литературы, экспериментальную часть, включая описание синтеза и методов исследования образцов, обсуждение результатов, заключение и список литературы.

Во **Введении** (глава 2) диссертант обосновывает актуальность работы, определяет ее цели и задачи, рассматривает научную новизну и практическую значимость полученных результатов, приводит данные об апробации работы на различных конференциях, приводит количество опубликованных по теме диссертации научных публикаций, указывает личный вклад в исследованиях, а также формулирует основные защищаемые положения.

В соответствии с поставленными задачами в **обзоре литературы** (глава 3) описаны особенности костной ткани, различные свойства и области применения биоимплантатов. Далее рассмотрены кристаллохимические особенности структуры  $\beta$ -трикальций фосфата ( $\beta$ -ТКФ), фазообразование при катионном замещении на  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , и анионном замещении на  $\text{SiO}_4^{4-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , а также приложение потенциалов Борна-Мейера и Морзе для оценки кристаллических структур. В заключительной части обзора литературы обсуждаются реакционно-связанные материалы, природа и механизмы их химического связывания, способы повышения прочности.

К данной главе есть ряд замечаний:

– На с. 49 указано, что лимонная кислота является замедлителем времени схватывания, однако она, напротив, интенсифицирует процессы растворения и осаждения, что увеличивает скорость твердения цементов.

– В данной главе не хватает обоснования введения выбранных элементов (Na, K, Si, S) для изоморфных замещений, так как литература по замещениям в биоактивных фосфатах кальция насчитывает тысячи публикаций ежегодно. Диссертанту стоило бы дать пояснение к выбору объектов исследований.

В **главе 4** описаны методы синтеза и исследования образцов исходных фосфатов и цементов на их основе, рассмотрены последовательные химические превращения компонентов. Было использовано 2 методики получения цементов, одна из которых заключалась в смешении компонентов  $\beta$ -ТКФ и МКФМ и затворении водой, а вторая – прямое затворение  $\beta$ -ТКФ раствором 3 М фосфорной кислоты. Описываются методики армирования цементов с помощью базальтового волокна и в сочетании с карбоксиметилцеллюлозой. Приводится методика расчетной оценки энергий точечных дефектов в фосфатах кальция.

К данной главе имеется вопрос, касающийся синтетической части работы и замечание:

– Как проводился выбор температуры термической обработки при синтезе замещенных  $\beta$ -ТКФ? Так, например, для фаз, содержащих ионы серы температура синтеза составляла 950 °С (с. 55), тогда как для кремния – 1250 °С. Известно, что высокотемпературная  $\alpha$ -модификация ТКФ, стабилизируется выше температуры 1200 °С без закалки при замещениях в структуре (Lauryna Sinusaite, Aivaras Kareiva, and Aleksej Zarkov, Thermally Induced Crystallization and Phase Evolution of Amorphous Calcium Phosphate Substituted with Divalent Cations Having Different Sizes // *Crystal Growth & Design* 2021 21 (2), 1242-1248). Далее диссертант констатирует факт получения именно  $\alpha$ -фазы для Si-содержащих твердых растворов. Почему температура синтеза не была унифицирована для всех серий твердых растворов?

– Чем обоснован выбор фосфорной кислоты в качестве затворяющего агента? Как осуществлялся выбор концентрации – 3 М – для кислоты. Известно большое число публикаций, где брешитовые цементы получают в более мягких условиях, учитывая ориентацию данных материалов на биологические применения данный факт вызывает вопросы.

В главе 5 приводятся экспериментальные результаты по синтезу фосфатов и цементов на их основе, а также исследованию свойств полученных фаз с привлечением различных методов. Несмотря на большой объем проделанной работы, диссертация не свободна от недостатков. Имеются опечатки и неудачные выражения, низкое качество рисунков. Некоторые важные вопросы проработаны недостаточно, корреляции между экспериментальными данными по фазовому анализу, микроструктуре и наблюдаемыми целевыми свойствами не проведены, некоторые выводы не обоснованы должным образом.

– В разделе 5.1 приводятся данные РФА для замещенных трикальцийфосфатов и цементов на их основе, а также количественный фазовый анализ. При замещениях наблюдается образование как целевой

фазы брушита –  $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  гидрофосфата кальция, так и образование фазы монетита  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  – дигидрофосфата кальция. При этом можно отметить, что нет четкой корреляции фазового состава как от способа затворения, так и от количества вводимого допанта. При этом в выводе 1 указывается о возможности управления фазовым составом новообразующихся фаз при замещениях. Необходимо дать пояснение в контексте полученных экспериментальных результатов.

– С чем связано образование фазы монетита и как ее содержание зависит от способа затворения? Может ли ее наличие, по данным РФА (Табл. 12–15, 23, 24), указывать на неполноту протекания химической реакции, так как дигидрофосфат кальция является исходным реагентом?

– Важной характеристикой цементов является время схватывания и температура при твердении. С чем связано значительное (почти в 4 раза) увеличение время схватывания ( $\tau$ ) цементов при замещениях на ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{S}^{6+}$  (Таблица 9)? В качестве замечания также стоит отметить отсутствие измерений температуры цементной пасты при твердении. Как правило, быстрое схватывание ведет к значительному росту температуры.

– В разделе 5.2., посвященном цементам из замещенных  $\beta$ -ТКФ, армированных базальтовым волокном, диссертант указывает, что добавление стекловолокна не оказывает существенного влияния на фазовый состав полученных цементных образцов. Тем не менее, если провести сравнение данных количественного фазового анализа для неармированных (Таблицы 5–8) и армированных (Таблицы 12–15) цементов, то можно четко видеть значительное увеличение фазы монетита в полученных образцах. Также стоит отметить значительное снижение времени схватывания армированных цементов (Таблица 16) до 5–25 сек. со значений порядка 250 сек. Можно предполагать, что введение данного наполнителя ухудшает гомогенность цементной пасты, ведет к возникновению локальных областей пересыщения и препятствует протеканию в ней целевых химических превращений.

– В экспериментах по измерению рН при выдерживании в воде при контактировании с цементом отсутствует корреляция между составом цемента, способом затворения и полученной кислотности раствора. Следует отметить, однако, что все полученные значения лежат в области физиологических (рН ~ 5–7.5). Повышение рН среды диссертант связывает с формированием фазы апатита, тогда как снижение – с реакциями остаточного β-ТКФ и переходом в октакальций фосфат  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Тем не менее, при количественном фазовом анализе, приведенном в Таблицах 5–8, фазы β-ТКФ не указывается, а суммарный фазовый состав брушита и монетита составляет 100 %. Также рефлексы, соответствующие фазе β-ТКФ, на дифрактограммах не обнаруживаются. Может ли рост рН быть отнесен к другим факторам? Проведение исследований методом рентгеновской дифракции и количественного фазового анализа цементов после выдерживания позволило бы усилить данную часть работы.

В разделе 5.3 главы 5 приводится расчетная оценка энергий точечных дефектов в трикальций фосфате α- и β-модификаций. Можно ли исходя из полученных данных, сделать вывод о стабилизации/дестабилизации структуры путем проведенных замещений, и, тем самым, объяснить изменение наблюдаемых механических свойств цементов? Нестабильность структуры β-ТКФ возникает из-за отталкивания между позициями М4...Р1 и из-за небольшого числа координированных атомов кислорода в М4, согласно классическим работам Кальво К. (Calvo C., Gopal R. The Crystal Structure of Whitlockite from the Palermo Quarry. American Mineral. 1975. Vol. 60. P. 120–133). Также известно, что введение ионов малого радиуса (<0.8 Å) и их локализация в октаэдрической позиции М5 ведет к стабилизации структуры.

**Достоверность и новизна** полученных результатов не вызывают сомнений.

**Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации,** в некоторых случаях недостаточно обоснованы. Проведение корреляций между теоретическими расчетами, данными рентгеновской дифракции и наблюдаемыми свойствами полученных цементных материалов позволило бы сделать более убедительные выводы.

**Автореферат** в полной мере отражает содержание текста диссертации.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. 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, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Мусоев Шарифджон Ахатович 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 ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

ДЕЙНЕКО Дина Валерьевна

09.12.2025

Контактные данные:

тел.: 7(916)335-43-38, e-mail: [deynekodv@my.msu.ru](mailto:deynekodv@my.msu.ru)

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  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Московский государственный университет имени  
М. В. Ломоносова». Химический факультет Московского государственного  
университета имени М. В. Ломоносова

Тел.: +7 (495) 939-35-71; e-mail: [dekanat@chem.msu.ru](mailto:dekanat@chem.msu.ru)