

В диссертационный совет МГУ.014.8 по химическим наукам на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Почиталкиной Ирины Александровны, доктора технических наук, профессора федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на диссертационную работу Мусоева Шарифджона Ахатовича на тему «Реакционно-связанные материалы на основе замещенных средних фосфатов кальция», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Актуальность темы. Диссертационная работа Мусоева Шарифджона Ахатовича посвящена научному поиску решения проблемы ортопедии - создании имплантатов, способных частично или полностью заменить собственную костную ткань пострадавшего в результате травмы или различных заболеваний, вследствие которых произошли необратимые механические и дегенеративные изменения костной ткани или суставов. Оперативное лечение в сегменте восстановления коленного и тазобедренного суставов устраниет эту проблему, поэтому количество подобных операций, способных повысить качество жизни пострадавших в результате дорожно-транспортных происшествий, спортивных соревнований и локальных вооруженных конфликтов в близкой и среднесрочной перспективе будет увеличиваться - это является важным фактором, стимулирующим внедрение костных имплантатов и заменителей при операциях различной сложности. Для создания эффективных биоимплантатов исследуются свойства различных материалов, в частности, на основе ортофосфатов кальция, вследствие их химической близости к составу неорганического компонента костей, связи с чем диссертационное исследование Мусоева Шарифджона Ахатовича является актуальным.

Научная новизна работы в представленной диссертации обоснованно и четко сформулирована и заключается в установлении:

- 1) закономерности влияния изоморфных замещений ионов в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ на времена схватывания и морфологию получаемых из этого фосфата брушистых цементов.

- 2) закономерности влияния силикатного (базальтового) стекловолокна и Na соли карбоксиметилцеллюлозы на микроструктуру, время схватывания и прочностные характеристики брушиных цементов, полученных из замещенного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
- 3) в проведении расчета энергий точечных дефектов в β - и α -полиморфных модификациях $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в атомистической модели, позволившие показать их связь с фазовыми переходами в замещенном $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и процессами формирования цементов.
- 4) в уточнении условий изоморфного замещения иона фосфата на сульфат в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Практическая значимость работы заключается:

- 1) в получении научных результатов, которые могут быть положены в основу разработки методов управления временем схватывания, микроструктурой, резорбируемостью и механическими характеристиками кальций-фосфатных цементов брушиного типа медицинского назначения через использование для получения таких цементов ортофосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с изоморфными замещениями различного типа, а также добавление в них армирующих силикатных (базальтовых) волокон и/или регулятора схватывания – натриевые соли карбоксиметилцеллюлозы.
- 2) в разработке модели потенциалов межатомного взаимодействия, позволяющей в рамках атомистических расчетов описывать энергические характеристики точечных дефектов в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и связанные с ними свойства вещества, что может быть использовано при разработке и оптимизации свойств материалов на основе упомянутого фосфата.

Автором на защиту выносятся следующие установленные в работе положения:

1. Изоморфные замещения ионов (фосфата на сульфат или ортосиликат, кальция на натрий или калий) в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и использование различных затворяющих жидкостей (водного раствора фосфорной кислоты или воды при добавлении в твердый компонент $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) приводят к изменению времени схватывания и микроструктуры брушиных цементов, получаемых из твердых растворов на основе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.
2. Силикатное (базальтовое) стекловолокно, как армирующий и локально изменяющий состав жидкой фазы компонент позволяет направленно изменять время схватывания, микроструктуру, прочность при сжатии, а также кислотность водной фазы при ее длительном контакте с брушиными цементами, полученными из $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ различными как катионными, так и анионными изоморфными замещениями.
3. Рассчитанные энергии точечных дефектов в рамках атомистической модели межатомного взаимодействия, позволяют объяснить особенности термодинамики твердых растворов на основе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, включая переход из β в α модификацию $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ как незамещенного, так и с изоморфным замещением катионов или анионов, а также выявить корреляцию микроструктуры получаемых из замещенного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ брушиных цементов с изменением пересыщения системы при образовании твердых растворов.

Достоверность полученных результатов обеспечена комплексом физико-химических методов исследования и атомистических расчетов, характеризующих энергии точечных дефектов в рамках атомистической модели межатомного взаимодействия и условия модификационного перехода $\beta \rightarrow \alpha$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ как не замещенного так и изоморфно катионно/анионно замещенных образцов, а также корреляцией микроструктуры получаемых из замещенного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ брушитных цементов с изменением пересыщения системы при образовании твердых растворов.

Значимость результатов исследований для науки и практики. Материалы работы опубликованы в 4 научных статьях, 3 из которых в журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела», 2 статьях в сборниках научных статей, 2 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях; отдельные части работы представлены на 8 конференциях в виде устных и стендовых докладов: на Международной научно-практической конференции «Перспективные технологии и материалы» ПТиМ-2021 (Севастополь, 2021), XX и XXI Всероссийской конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью» (Красновидово, 2021, 2022), XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2022), XXIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2022» (Москва, 2022), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2022» (Екатеринбург, 2022), Седьмой международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2023» (Москва, 2023), XVI Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ «РКТС-16» (Махачкала, 2023).

Структура работы. Диссертационная работа изложена на 109 страницах машинописного текста, иллюстрирована 40 рисунками и 28 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 110 ссылок. Работа состоит из 7 глав, включая список используемых обозначений, введение, литературный обзор, экспериментальную часть (описание методов синтеза и исследования материалов), обсуждение результатов, заключение, а также список литературы.

Во введении кратко обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы, а также описаны основные этапы исследования.

В литературном обзоре рассмотрено строение кости и биоматериалов, описаны свойства биоматериалов, включающие в себя биорезорбируемость, совместимость, нетоксичность, механические свойства. В обзоре, также приведено описание кристаллических структур трикальцийфосфата (α - и β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), методы их синтеза, фазовые диаграммы ТКФ в системе с ренанитами калия ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaKPO_4), натрия

($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4), сульфата ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaSO_4) и силиката кальция ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - Ca_2SiO_4). Рассмотрены потенциалы, описывающие межатомное взаимодействие, которые могут быть использованы для оценки энергии кристаллической решетки фосфатов, дано определение цементным и реакционносвязанным материалам. При этом, обсуждаются условия синтеза, применения цементных и реакционносвязанных материалов с армирующими компонентами для улучшения характеристик получаемых конечных продуктов. На основании проведенного обзора и анализа имеющейся литературы автором сделан вывод о научной актуальности сформулированных цели и задач работы.

В экспериментальной части содержится описание основных методик, использованных в работе. Автором показано описание методики получения брушита и трикальцийфосфата, замещенных фосфатов кальция, ТКФ замещенных брушитных цементов с армированием и без, цементов из ТКФ, замещенных ионами K^+ или SiO_4^{4-} , армированных базальтовым волокном и содержащих карбоксиметилцеллюлозу, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с двойным гетеровалентным замещением для получения кальций-фосфатных цементов. Раскрыта оценка энергий точечных дефектов в α - и β - формах $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в полученных образцах. Их анализ проводился методами рентгеновской дифракции, ионометрии, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектральным микроанализом (РСМА), определено время схватывания цементной пасты и прочность на сжатие.

В обсуждении результатов автор, интерпретируя данные РФА показал, что системы ТКФ, замещенные натрием, калием и ортосиликатом кальция до 10 мольных % образуют твердые растворы со структурой $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, а система с Ca_2SiO_4 при 1 и 3% образует твердые растворы со структурой $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Результаты дифракционного исследования образцов системы ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaSO_4) с составами 0,90:0,10, 0,80:0,20 и 0,85:0,15 свидетельствуют о фазовой стабильности CaSO_4 с содержанием от 0,85:0,15 и выше. При этом повышение температуры термообработки данных образцов до 1100°C приводило к исчезновению пиков CaSO_4 и появлению пиков гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, интенсивность которых увеличивалась по мере увеличения содержания CaSO_4 в образце. РФА цементных образцов, полученных из ТКФ с замещением кальция на калий или натрий в количестве 10, 5 и 2 мольн. % (также в случае с замещением ионом SO_4^{2-}) показал, что при затворении приготовленных порошков как ортофосфорной кислотой, так и водой в присутствии в порошковой смеси твердого МКФМ, формируется в качестве основной фазы брушит.

При использовании для получения кальций-фосфатных цементов, содержащих карбоксиметилцеллюлозу и твердых растворов $\beta\text{-TKF-K}$ после затворения образцов как кислотой, так и водой в присутствии МКФМ в составе цемента, по данным РРФА образуются фазы брушита и монетита, примерно, в равных количествах. Расчетом соотношения фаз по корундовым числам было определено, что в образцах фаза монетита является преобладающей.

При получении брушитных цементов из α -ТКФ, с замещающим ионом SiO_4^{4-} , преобладающей фазой, при затворении водой в присутствии МКФМ, и при затворении 3М раствором H_3PO_4 , будет являться брушит, а также остается часть не вступившего в реакцию ТКФ. Сопоставляя полученные результаты с данными, полученные для систем без КМЦ, можно увидеть, что добавление стекловолокна и карбоксиметилцеллюлозы не оказывают существенного влияния на фазовый состав получаемых цементных образцов.

Результаты РФА брушитных цементов, полученных из ТКФ с двойным гетеровалентным (на Na^+ и SO_4^{2-}) замещением затворенных 3М раствором H_3PO_4 показали, что в случае ТКФ-0,75, основной фазой будет являться брушит, а при соотношении ТКФ-0,85 и 0,95 образуются как фаза брушита, так и фаза монетита и остается часть ТКФ.

На основе полученных данных автор предположил, что при уменьшении доли ТКФ в исходных образцах, уменьшается и его остаточное содержание в конечном цементном продукте, а содержание фазы брушита – наоборот увеличивается, при этом фаза монетита остается почти неизменной. Таким образом, содержание большего количества CaSO_4 и Na_2SO_4 в образцах, способствует почти полному протеканию реакции ТКФ с кислотой в составе затворяющей жидкости. Расчеты размеров областей когерентного рассеяния показали, что вне зависимости от изменения состава фаз конечных образцов, они остаются примерно одинаковыми.

При оценке энергий точечных дефектов в α - и β -формах $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ автор заключил, что сопоставление полученных энергий точечных дефектов в ТКФ с наблюдавшимися в работе микроструктурами, получаемых из твердых растворов на основе ТКФ брушитных цементов на предмет поиска возможных корреляций, позволил отметить, что дополнительное пересыщение системы в реакциях ТКФ одинаковой структурной модификации с затворяющей средой закономерно приводил к получению более мелких частиц игольчатых брушитных новообразований, формирующих цементный камень.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы, которые находятся в полном соответствии с результатами проведенных испытаний.

Замечания и вопросы по диссертации и автореферату:

1. В экспериментальной части и при обсуждении результатов при оценке резорбируемости образцов, полученных в различных условиях затворения цементов, не приведены уравнения химических реакций, описывающих рассматриваемые процессы, которые были бы уместны на стр. 68 или стр. 95 диссертации (эти реакции есть в автореферате стр. 9).
2. В диссертации (стр. 78) рассматриваются 2 варианта затворения образцов ТКФ водными растворами H_3PO_4 (3М) и МКФМ, но при описании полученных результатов опускается присутствие МКФМ и речь идет только о затворении ТКФ водой (в легенде и в подрисуночных подписях рис. 37 стр. 95) и, таким образом, не раскрывается роль МКФМ.
3. При описании механизма резорбируемости (стр. 68 диссертации) автор объясняет снижение значения рН постепенным переходом брушита в равновесную в этих условиях

фазу апатита, ранее указывая формулу гидроксиапатита. Однако, костная ткань содержит фторид кальция, в работе отсутствует информация об этом. На каких характеристиках рассматриваемых образцов это может отразиться?

4. Выщелачивание в дистиллиированную воду не отражает реальную картину для медицинского исследования, где рассматривается выщелачивание в 0,9% растворе NaCl с органическими соединениями (компонентами) крови.

5. Для обеспечения срастания имплантата с натуральной костной тканью фрагменты должны иметь не только идентичную морфологию, но и пористость, в этой связи определение текстуры фрагментов различного генезиса (в том числе, армированного базальтовым волокном) методом низкотемпературной адсорбции азота для их сравнения и прогнозирования результата представляется целесообразным.

6. Есть ли информация о рисках аллергической реакции или ее отсутствии со стороны организма на базальтовые волокна в имплантате?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости докторской диссертации Мусоева Шарифджона Ахатовича. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует 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. Докторская диссертация оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите докторских диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук 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.

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Российский химико-
технологический университет имени Д.И.
Менделеева», доктор технических наук
(специальность 05.17.01 – Технология
неорганических веществ), профессор

Почиталкина Ирина Александровна

09.12.2025

Почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, стр. 1,
кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов
Телефон +7 (916) 948-04-77

Адрес электронной почты: pochitalkina@list.ru

Подпись Почиталкиной Ирины Александровны заверяю:

Мирошников В. С.