

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Макаровой Светланы Витальевны «Исследование структуры и свойств механохимически синтезированных апатитов с катионным и анионным замещением», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Актуальность темы диссертационной работы Макаровой С.В. определяется необходимостью создания новых материалов для реконструкции и регенерации костной ткани. Такие материалы должны обладать комплексом физико-химических свойств, включающих заданный химический состав, скорость биорезорбции, близкой к кинетике формирования костной ткани *de novo*, комплексом механических свойств, цитотосовместимостью и биосовместимостью. Представленная работа соответствует направлению в) переход к персонализированной медицине, высокотехнологичному здравоохранению и технологиям здоровьесбережения, в том числе за счет рационального применения лекарственных препаратов (прежде всего антибактериальных) - Стратегий научно-технологического развития Российской Федерации, Утвержденной Указом Президента Российской Федерации от 1 декабря 2016 г. N 642.

Цель работы состояла в исследовании возможностей механохимического синтеза лантан-силикат-, цинк-силикат- и железо-силикат-замещенных апатитов с различными степенями замещения и выявление влияния природы заместителя на структуру и свойства материала. Для ее достижения был использован комплексный подход, связанный с решением ряда задач, направленных на определение оптимального времени механохимического синтеза катион-анион-замещенных апатитов в планетарной шаровой мельнице АГО-2, определение предела возможных замещений, определение влияния заместителей на структурные характеристики апатита, его термическую стабильность и свойства. Был проведен сравнительный анализ полученных серий катион-анион-замещенных апатитов.

Научная новизна работы определяется следующими основными результатами, которые выносятся на защиту:

1. Для получения лантан-силикат-, цинк-силикат- и железо-силикат-замещенных апатитов составов $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_6-x(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}\text{O}_{x/2}$, $\text{Ca}_{10-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{O}_x$, $\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$, $\text{Ca}_{10-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}\text{O}_{x/2}$ с равной степенью катион-анионного замещения можно использовать механохимический способ синтеза.
2. Химическая природа вводимых ионов-заместителей влияет на предел замещения. В случае одновременного введения катиона лантана и силикатного аниона предел замещения возможен до $x = 6,0$. При введении катионов цинка и железа совместно с силикатной группой замещение ограничивается $x = 1,0$.
3. Размер кристаллитов структуры апатита с двойным замещением при механохимическом способе синтеза зависит от концентрации ионов-заместителей. Средний размер кристаллитов во всех исследованных системах при степени замещения $x = 1,0$ составляет ~ 15 нм.

4. На величину параметров решетки апатита при двойном замещении оказывают влияние оба типа вводимых заместителей и их концентрация.
5. Во всех исследованных системах преимущественное катионное замещение происходит в позиции Ca2. Ионы лантана в данной позиции смещаются к кислороду, расположенному на оси с, в то время как ионы цинка и железа приближаются к кислороду тетраэдра. Силикатные группы замещают фосфатные.
6. Термическая стабильность апатитов с двойным замещением зависит от комбинации замещающих ионов. Одновременное введение катиона лантана и силикат-аниона позволяет повысить термическую стабильность до 1400 °С, в то время как одновременное введение силикат-аниона с катионом цинка или железа понижает термическую устойчивость материала до 650 – 800 °С и 600 – 700 °С, соответственно.

Комплексный подход и использование современных взаимодополняющих методов исследования позволяет считать полученные результаты достоверными и надежными, а сформулированные выводы – обоснованными. Важную роль в успешном проведении исследований сыграл тщательный анализ большого объема литературы, проведенный Макаровой С.В. как в литературном обзоре, так и при обсуждении результатов.

Практическая значимость работы не вызывает сомнений и определяется найденными условиями механохимического синтеза апатитов с двойным замещением, которые могут использоваться для производства биорезорбируемых гранул и керамических имплантатов для применения в реконструктивно-восстановительной хирургии, стоматологии и онкологии.

Материалы диссертационной работы опубликованы в высокорейтинговых научных изданиях и апробированы на всероссийских и международных научных конференциях.

Диссертационная работа изложена на 140 страницах машинописного текста, иллюстрирована 27 таблицами и 67 рисунками. Список цитируемой литературы содержит 245 ссылок. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В **первой** главе представлен литературный обзор, в котором приведены структура гидроксиапатита, возможные пути и типы замещений, описаны ряд методов получения апатитов. На основании приведенного литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования.

Во **второй** главе описана методология механохимического синтеза замещенных апатитов в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с указанием реакций синтеза, а также временных режимов механохимической обработки. Описаны методы и аппаратурное оформление для характеристики и анализа полученных соединений и керамики, а также исследования их свойств.

В заключении работы автор делает **выводы** на основе полученных экспериментальных результатов, демонстрируя умение систематизировать и обобщать материал.

При ознакомлении с текстом работы возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В работе не представлены данные химического анализа состава полученных порошков, например методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, которые могли бы подтвердить полученные составы соединений. При этом есть сведения о содержании железа в материалах в зависимости от наличия и отсутствия футеровки стенок барабана планетарной мельницы и шаров. В связи с этим возникает вопрос, по какой причине не был проведен анализ продуктов синтеза на содержание кремния, лантана, цинка и железа, а также соотношения катионов к анионам фосфата и силиката в полученных материалах?
2. В работе не рассматриваются причины снижения плотности спеченных образцов лантан-силикат-замещенных апатитов. Спекание данных материалов является важным технологическим этапом для получения керамических гранул.
3. Для оценки биологического поведения материалов не приведены сведения о влиянии апатита, замещенного только силикат-анионами, которые могли бы прояснить вклад различных катионов, исследуемых в работе.
4. В работе используется термин «биосовместимые» при описании цитосовместимых образцов, что не является корректным.
5. В работе встречаются опечатки и качественные характеристики, например, «наилучшая оптическая плотность».

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования, выполненного на высоком научном уровне. Диссертационная работа «Исследование структуры и свойств механохимически синтезированных апатитов с катионным и анионным замещением» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискания ученой степени кандидата наук в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 (в действующей редакции), а ее автор – Макарова Светлана Витальевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. – Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

кандидат технических наук,

старший научный сотрудник лаборатории керамических композиционных материалов

ФГБУН Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Гольдберг Маргарита Александровна

30.11.2023

Контактные данные:

тел.: +7 (929) 651-63-31, e-mail: mgoldberg@imet.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Адрес места работы:

119334, город Москва, Ленинский проспект, 49, ИМЕТ РАН

тел.: +7 (929) 651-63-31, e-mail: mgoldberg@imet.ac.ru

Согласна на обработку персональных данных.

Гольдберг Маргарита Александровна

Подпись М.А. Гольдберг заверяю.

Ученый секретарь ИМЕТ РАН

30.11.2023



Фомина Ольга Николаевна