

О Т З Ы В

на автореферат диссертации Евдокимова Павла Владимировича «Двойные фосфаты $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) как основа макропористой биокерамики со специальной архитектурой», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 - химия твердого тела

Диссертационная работа П.В.Евдокимова посвящена актуальной проблеме создания новых неорганических биоматериалов, которые можно было бы успешно применять для замены поврежденных или утраченных участков костной ткани в биомедицинской практике. В последнее время заметный акцент в этой области делается на резорбируемые материалы, которые в процессе их применения замещаются новообразованной костью, выполняя первоначальную опорную функцию и являясь источником неорганических веществ, необходимых для процесса костеобразования.

Улучшение резорбционных свойств наблюдают у керамики, приготовленной из трикальцийфосфата $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\beta\text{-ТКФ}$) или композитов ГА(гидрок시아патит)/ТКФ. Повышение предела и скорости резорбируемости связано с уменьшением отношения Ca/P в материале имплантата или с переходом к кальцийфосфатным соединениям, кристаллическая решетка которых менее устойчива, чем у ГА.

В этой связи основным направлением работы П.В. Евдокимова стала разработка методов получения остеокондуктивных материалов, предназначенных для замены костных тканей, обладающих повышенным уровнем резорбции по сравнению с ГА и ТКФ. В качестве таковых предложено использовать двойные фосфаты кальция и натрия общей формулой $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($x=0\div 1$, $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) со структурой $\beta\text{-ТКФ}$ ($x<0.15$) и $\beta\text{-CaNaPO}_4$ ($x=1$) в качестве компонентов керамики или многофазных композитов.

Для достижения указанной цели диссертантом были решены следующие задачи: исследование процессов фазообразования и установление фазовых отношений в субсолидусной области квазибинарных разрезов $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaMPO}_4$ систем $\text{CaO} - \text{M}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ (где $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$); определение условий синтеза двойных фосфатов кальция и натрия; получение керамических материалов на основе $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($x=0\div 1$, $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$), а также оценка влияния полиморфного превращения на возможность получения прочной керамики и на ее резорбируемость; разработка способов получения макропористой остеокондуктивной керамики со специальной архитектурой методами трехмерной (3D-) печати; оценка резорбируемости избранных составов керамики $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ в растворяющей среде при различных значениях pH; проведение прочностных испытаний макропористых имплантатов и выборочные медико-биологические испытания.

Диссертантом было впервые показано, что основные отличия системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaKPO}_4$ от $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4$ заключаются в смещении неинвариантных равновесий в область более высоких температур, в замедлении фазовых превращений, а также в отличной от натриевого аналога структуре низкотемпературной $\beta\text{-CaKPO}_4$. Замедление фазового превращения $\alpha/\beta\text{-ренанит}$ в материалах на основе $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ с $\text{Ca}/\text{M} > 1$ позволяет стабилизировать высокотемпературную фазу $\alpha\text{-ренанита}$ и снизить растрескивание керамики. Впервые в работе автором получены образцы макропористой керамики на основе двойных фосфатов кальция и щелочных металлов с архитектурой Кельвина, обеспечивающей остеокондуктивность, используя методы 3D-печати. Автором было показано, что керамика, содержащая фазы на основе $\alpha\text{-CaMPO}_4$, обладает высокой растворимостью, что подтверждает принятую в работе стратегию повышения резорбируемости вследствие снижения энергии кристаллической решетки.

Практически важным результатом можно считать разработку методики получения двойных фосфатов кальция и щелочных металлов твердофазным синтезом с указанием исходных веществ, температуры и времени синтеза. Кроме того, определены основные параметры процесса стереолитографии кальцийфосфатных суспензий, который позволил создать керамические имплантаты с заданным размером макропор (от 50 мкм), общей

пористостью 70-80% и достаточной механической прочностью (до 10 МПа). Было показано, что разработанные материалы являются биосовместимыми.

Работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, результаты отличаются значительной степенью новизны и могут представлять интерес для специалистов в области химии твердого тела, неорганической химии и химии материалов. В целом, работа П.В. Евдокимова является законченным научным трудом, автореферат написан связно и логично, выводы диссертационной работы отражают существо проделанной работы. Опубликованные в авторитетных рецензируемых журналах статьи отражают содержание диссертации и свидетельствуют наряду с тезисами докладов на конференциях о серьезной апробации работы.

По работе возникли следующие замечания:

1) Из автореферата не вполне ясно, каким образом связана растворимость вещества с его энергией кристаллической решетки.

2) В работе проведено исследование растворимости образцов макропористой керамики на основе двойных фосфатов кальция и щелочных металлов в растворе лимонной кислоты. Не вполне ясен выбор вполне конкретных условий (значения pH, температура) для проведения исследования.

Приведенные замечания не снижают общего благоприятного впечатления от диссертационной работы Евдокимова П.В. Учитывая вышеизложенное, считаю, что по своей актуальности, новизне и научно-практической значимости, а также по объему проведенных исследований работа Евдокимова Павла Владимировича, безусловно, удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям химия твердого тела, а ее автор заслуживает присуждения ему искомой ученой степени.

Диссертационная работа П.В. Евдокимова: «Двойные фосфаты $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ (M=Na, K) как основа макропористой биокерамики со специальной архитектурой» является законченной научно-квалификационной работой, отвечающей требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.21 – химия твердого тела, в соответствии с п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842).

Ведущий научный сотрудник
Института экологического почвоведения
МГУ им. М.В.Ломоносова,
доктор биологических наук

Г.Н. Федотов

30 декабря 2014 г.

Федотов Геннадий Николаевич, доктор биологических наук, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Института экологического почвоведения МГУ им. М.В.Ломоносова, Мытищи, Московская обл., ул. Щербакова, 10, кв. 35., 89035921007, gennadiy.fedotov@gmail.com



Подпись Г.Н. Федотова
заверено [И.П. Майеркина]