

**ФАНО РОССИИ**  
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ**  
**ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С.**  
**КУРНАКОВА**  
**РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**  
**(ИОНХ РАН)**

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Тел. (495) 952-0787, факс (495) 954-1279, E-mail: info@igic.ras.ru

---

\_\_\_\_\_ № \_\_\_\_\_  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

В диссертационный совет Д 002.060.04  
при Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки  
Институте металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук

**«УТВЕРЖДАЮ»**,

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института  
общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии  
наук, член-корреспондент РАН

\_\_\_\_\_  
Владимир Константинович Иванов  
«12» января 2017 г.

**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки**  
**Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова**  
**Российской академии наук**  
**на диссертационную работу Тетериной Анастасии Юрьевны на тему**  
**«Композиционные материалы на основе фосфатов кальция и**  
**биополимеров для замещения дефектов костных тканей»,**  
**представленную на соискание ученой степени кандидата технических**  
**наук по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и**  
**тугоплавких неметаллических материалов»**

Целью представленной диссертационной работы является развитие физико-химических основ технологии получения композиционных материалов в системе биополимер-фосфаты кальция для создания материалов с повышенной деформируемостью. Предполагается, что данные материалы найдут применение для замещения дефектов костной ткани человека.

В настоящее время восстановление костной ткани является важной медицинской проблемой, ее значимость обусловлена распространенностью патологических заболеваний. Поэтому, **актуальность** диссертационной работы не вызывает сомнений.

Основное внимание в работе уделено глубокому анализу и исследованию формирования композиционных КФЦ, различных по фазовому составу, структуре, механическим и биологическим свойствам.

Диссертация содержит в необходимом объеме основные разделы научной работы: введение; 6 глав, посвященных обзору литературы по материалам для замещения и регенерации костной ткани (глава 1), материалам и методам исследования (глава 2), полученным результатам и их обсуждению (главы 3–6); основные выводы; список литературы, содержащий 149 наименований; приложение (Технологический регламент, предназначенный для изготовления композиционных материалов на основе фосфатов кальция и биополимеров). Диссертация изложена на 138 страницах машинописного текста и содержит 41 рисунок и 12 таблиц.

**Научная новизна** диссертационной работы состоит в следующем:

- разработаны композиционные кальций-фосфатные цементы (КФЦ) на основе аморфного фосфата кальция, тетракальциевого фосфата и высокомолекулярного хитозана (600 кДа), в которых в процессе схватывания формируется непрерывный полимерный каркас, придающий затвердевшему цементу повышенную по сравнению с известными аналогами деформацию до разрушения. Изучены особенности формирования микроструктуры цементов и их механические свойства в зависимости от состава (соотношение компонентов твердая фаза/жидкая фаза) и условий схватывания и твердения (значение pH, выдержка на воздухе и в жидкостях, моделирующих внеклеточную жидкость организма).

- Выявлены особенности упрочнения композиционных КФЦ, армированных керамическими гранулами (100-200 и 300-500 мкм с содержанием до 30 масс. %) и гранулами альгината натрия (100-200 и 300-50 мкм с содержанием до 5 масс. %). Установлена немонотонность изменения значений прочности при сжатии от содержания гранул. Исследованы структурные изменения цементов, армированных гранулами альгината натрия в процессе формирования пористости *in situ* в условиях, моделирующих внеклеточную жидкость организма.

- Установлено влияние физиологически важных катионов магния и цинка (1, 2 и 5 % замещения по кальцию) на формирование микроструктуры композиционных КФЦ и их механические свойства при различных условиях

схватывания (выдержка на воздухе и в жидкостях, моделирующих внеклеточную жидкость организма).

- Выявлены кинетические особенности растворения разработанных материалов. Для композиционных цементов КФЦ, установлено, что растворение происходит в соответствии с кинетическим уравнением первого порядка. Армирование композиционных КФЦ гранулами ТКФ не оказывает влияния на растворимость цементов, а армирование гранулами альгината натрия приводит к обратной зависимости.

**Достоверность** выводов и результатов, полученных Тетериной А.Ю., обоснована применением современных приборов и взаимодополняющих методов, сопоставлением полученных результатов с данными других исследований в области создания материалов для замещения костной ткани и применением статистических методов обработки результатов.

**Практическое значение** результатов работы определяется тем, что разработанные материалы могут быть использованы для получения композиционных функционально – ориентированных трёхмерных каркасов на основе полимера – фосфатов кальция методом трёхмерного прототипирования. Более того, разработан технологический регламент изготовления композиционных систем биополимер – фосфаты кальция с заданной скоростью схватывания и твердения, контролируемой кинетикой биodeградации, заданными пористостью и механическими свойствами.

Основные положения диссертации нашли отражение в публикациях автора в реферируемых журналах, а также в докладах на научно – практических конференциях. По результатам проведённых исследований опубликовано 32 работы, в том числе 15 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 14 тезисов докладов трудов конференций, получен 1 патент и поданы 2 заявки на патент.

Отмечая достоинства диссертационной работы, ее практическую значимость и научную новизну, следует указать на некоторые спорные положения и высказать замечания.

#### **Общие замечания.**

1. В работе не в полной мере обоснован выбор хитозана в качестве связующего биополимера в цементной жидкости. Не приведены характеристики исходного реагента (способ его получения, степень деацетилирования и т.п.).

2. Для подтверждения выводов, сделанных на основе анализа микроструктуры композиционных материалов, следовало дополнительно

провести рентгеноспектральный микроанализ образцов в режиме картирования по поверхности.

3. В работе проведено исследование свойств кальций-фосфатных цементов, армированных гранулами трикальцийфосфата размером 100–200 и 300–500 мкм. Для получения композиционных материалов с более высокими механическими характеристиками следовало дополнительно использовать гранулы меньшего размера.

4. В работе приведены данные о значениях рН материалов на основе кальций-фосфатных цементов через определенное время после схватывания. К сожалению, в работе не указан способ определения данных величин.

5. Зависимость концентрации ионов кальция от продолжительности контакта кальций-фосфатного цемента с изотоническим раствором, приведенная на рис. 6.1.1, характеризуется наличием выраженного максимума, причина появления которого в работе не обсуждается.

6. При описании технологии приготовления цементной жидкости на основе хитозана в водных растворах ортофосфорной, глутаминовой и молочной кислот в различных концентрациях не обсуждено влияние типа кислоты и её концентрации на изменение рН цементной жидкости.

7. В тексте автореферата и диссертации имеются некорректные формулировки, опечатки и орфографические ошибки.

В целом, указанные замечания не ставят под сомнение основные теоретические и практические результаты диссертации. Работа составлена логично, читается с интересом, основные результаты опубликованы. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Результаты работы могут быть востребованы научно-исследовательскими учреждениями, занимающимися проблемами создания материалов биомедицинского назначения, в том числе материалов для восстановления костной ткани, например, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОНХ РАН, ИХБФМ Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, ГБОУ ВПО Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Самарский государственный медицинский университет, Новосибирский НИИ травматологии и ортопедии, ГБОУ ВПО Московский государственный медико-стоматологический университет.

**Заключение.** Диссертация представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу на актуальную тему, связанную с созданием

композиционных материалов для замещения дефектов костной ткани. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для российской науки и практики в области регенеративной и восстановительной хирургии. Выводы и рекомендации обоснованы. Диссертация отвечает всем критериям, предъявляемым к работам на соискание учёной степени кандидата технических наук, соответствует пунктам 9, 10, 11, 13 и 14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» от 24 сентября 2013 года № 842 и паспорту специальности 05.17.11. «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», а её автор – Тетерина Анастасия Юрьевна – заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата технических наук.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден на заседании расширенного коллоквиума лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья "12" января 2017 г., протокол №1.

Ведущий научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – «Физическая химия»)

Козюхин Сергей Александрович

*Почтовый адрес:* 119991 Россия, Москва, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д.31

*Рабочий телефон:* +7(495)9522382

*Мобильный телефон:* +7(916)4241540

*Электронная почта:* sergkoz@igic.ras.ru

Старший научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН, кандидат химических наук (специальность 02.00.01 – «Неорганическая химия»)

Баранчиков Александр Евгеньевич

*Почтовый адрес:* 119991 Россия, Москва, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д.31

*Рабочий телефон:* +7(495)6338534

*Мобильный телефон:* +7(916)1930455

*Электронная почта:* a.baranchikov@yandex.ru

