

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Цыгановой Анны Анатольевны "Синтез и изучение физико-химических свойств композиционных материалов на основе фосфатов кальция и полисахаридов", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – неорганическая химия

Неисчезающий интерес к синтезу материалов на основе фосфатов кальция связан с возможностями использования этого класса материалов для решения многих медико-биологических проблем.

Работа представляет собой экспериментальное исследование, основу которого составляет синтез композиционных материалов с матрицей, содержащей природные полимеры, дисперсной фазой, состоящей из смеси фосфатов кальция, и анализ физико-химических свойств полученных материалов.

Достоверность представленных результатов основана на применении стандартных методов анализа состава и свойств материала, использовании современных приборов, а также подтверждается публикациями в специализированных журналах (Журнал неорганической химии, Неорганические материалы и др.).

Научная новизна. Оригинальная часть работы состоит в применении авторской методики синтеза подобных материалов с использованием разных полисахаридов (альгинат натрия, хитозан, гиалуроновая кислота и их композиции), а также в анализе возможных областей применения этих материалов в медицине, основанный на сопоставлении их физико-химических свойств.

Структура работы. Диссертационная работа имеет объём 147 страниц, включающих 70 рисунков и 16 таблиц. Состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы (223 наименования) и 3 приложений.

Глава 1 содержит обзор литературы, описывающий характеристики различных материалов на основе фосфатов кальция, используемых в медицине (ортопедии, стоматологии). Особое внимание уделено материалам, в состав которых входят полимерные компоненты. На основании обзора сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

В главе 2 весьма кратко описаны использованные методики синтеза композитов фосфатов кальция с различными биополимерами и аналитические методики определения свойств синтезированных материалов.

В главе 3 приведены результаты и их обсуждение. Там же описаны основные положения термодинамической модели образования минеральных фаз и расчет условий их осаждения. К сожалению, они приведены весьма бегло и с использованием нетрадиционных представлений. В частности, использовано неклассическое определение мольной доли как отношения равновесной концентрации i -й частицы к общей концентрации i -содержащего компонента в системе, позволяющее утверждать, что мольная доля катиона в растворе равна единице. Увы, подобное определение предлагается в учебнике Уральского федерального университета (Лакиза Н. Основы химических методов анализа). Тем не менее, корректный расчёт индексов пересыщения действительно позволяет оценивать возможность образования малорастворимых соединений. Детали расчёта в самой диссертации не приведены, они есть в работах [210] и [211]. Поля устойчивости (рис.13) описывают условия, при которых образование фазы термодинамически выгодно, однако утверждение, что в области, находящейся *"выше плоскости ... образование фазы термодинамически невозможно"* необоснованно, так как не допускает существования метастабильных фаз. Кинетические исследования представлены большим массивом экспериментальных данных по кинетике растворения образцов в различных средах. Их результаты, пожалуй, представляют наиболее ценную часть работы. Выбор начальной скорости растворения в качестве ключевой характеристики позволяет сравнивать свойства и возможности применения материала, а зависимость концентрации насыщенного раствора от количества дисперсной фазы формально свидетельствует о химическом взаимодействии матрицы с наполнителем, что отмечено в выводе 2. Большой объём экспериментальных данных представляет несомненный интерес для более детального обсуждения и теоретической интерпретации свойств синтезированных материалов и процессов, в которых они участвуют.

Заключение содержит основные выводы, которые согласуются с поставленными задачами и приведёнными результатами эксперимента.

При знакомстве с работой возникли замечания и вопросы

Замечания

1. В разделе 3.1. отсутствуют формулы и данные, необходимые для расчёта условных произведений растворимости и индексов пересыщения. Какой смысл имеет утверждение на стр. 65, что молярные доли катионов равны 1? И в физике, и в химии мольная доля по определению равна отношению числа молей компонента к суммарному количеству молей всех компонентов (катионов, анионов, растворителя и примесей).
2. Если "На основании данных о термодинамических значениях произведений растворимости были определены функциональные зависимости $pC(\text{Ca}^{2+})=f(pH, pC(\text{PO}_4^{3-}))$ " (стр. 67), то надо бы привести описывающее их уравнение, на рис. 13 они представлены очень неудачно.
3. Утверждение на стр. 67 "*Область, находящаяся выше плоскости, описывает условия, при которых образование фазы термодинамически невозможно, что позволяет судить об устойчивости системы в тех или иных условиях*" не совсем корректно, так как в этой области возможно существование термодинамически устойчивых метастабильных фаз. К сожалению, на рис. 12–13 эту область рассмотреть весьма сложно, было бы лучше представить эти данные иначе (в виде уравнения, таблицы или двумерной диаграммы). В тексте отсутствуют "функциональные зависимости", представленные на рис. 13.
4. Графики с кинетическими кривыми растворения 28–59 кроме данных о скорости процесса содержат информацию о фазовом равновесии материал – раствор. Зависимость равновесной концентрации насыщенного раствора кальция от доли наполнителя в матрице формально свидетельствует о химическом взаимодействии матрицы с наполнителем (как и отмечено в выводе 2).

Так как наполнитель во всех случаях одинаковый, то представляет интерес вопрос:

– Почему концентрация насыщенного раствора в некоторых случаях (для отожжённых при одной температуре образцов) немонотонно зависит от количества дисперсной фазы, например для альгината рис. 28 концентрации для 10% и 50% наполнителя близки, а для 20% очень сильно выпадает. Чем можно объяснить такие экстремумы?

- Почему для хитозановой матрицы в буферном растворе (рис.36) различия концентрации pCa насыщенного раствора малы, а в растворах HCl и $NaCl$ (рис.35 и 37) они становятся существенными?
 - Какие факторы при этом влияют на равновесную концентрацию pCa ? Эти растворы взаимодействуют с матрицей или меняют активности ионов?
5. Основная часть кривых растворения на рис. 28 – 59 не позволяет утверждать, что процесс растворения описывается кинетическим уравнением первого порядка. Область, соответствующая уравнению первого порядка, присутствует на кинетических кривых процессов, приведённых на рис. 65 – 67 и отдельных кривых на рис. 30 и 58. В большинстве случаев растворение имеет более сложную, в некоторых случаях многостадийную кинетику. При этом выбор начальной скорости в качестве критерия для сравнения свойств материала представляется вполне разумным.
 6. Непонятен смысл уравнения " $C(Ca^{2+}) = f(\tau(сут))/\Delta C(Ca^{2+}) = f(\tau(сут))$ " на стр.108. Эти символы не расшифрованы в тексте, в подписи к рис.68, а также в приложении 3, где размещены исходные данные.
 - Величины " $C(Ca)(SBF)мМ$ " и " $C(Ca)(буфер)мМ*10^{-6}$ " в прил.3, согласно заголовкам столбцов $C(Ca)$ в буфере и SBF отличаются в 10^6 раз, размерность $мМ*10^{-6} =$ наномоль или киломоль, а скорее всего микромоль $= M*10^{-6}$?
 - Судя по рис. 68 и 70 (в автореферате рис. 27) насыщение в буферном растворе не достигается даже за месяц. Не противоречит ли это всем приведённым выше (рис.28–59) кинетическим кривым, где равновесная концентрация устанавливается за минуты? Видимо, стоит разъяснить, какие величины показаны на графиках 68, 70 (на рис. 68 величина ΔC , по смыслу эксперимента может соответствовать разности между начальной концентрацией кальция в SBF до и после 5-суточной выдержки, если сформировавшийся слой практически нерастворим). Интересные данные представлены не очень толково.

Замечания по оформлению. Хотя работа оформлена достаточно аккуратно, впечатление о ней портят неточности в формулах, таблицах, на рисунках и в тексте.

– В методиках для одних компонентов указано "масс.%", а для других (там же) просто "%" без уточнения массовые, объёмные или мольные. Подобная неопределённость есть и в других местах (разд. 3.3.5). В одном абзаце (стр.51) используется температура в градусах Кельвина и Цельсия.

– Есть неточности в оформлении формул, обозначений к ним, например, в уравнении (3) потеряны "мл"; в уравнениях (4), (7)–(9) строчные буквы в формулах конкурируют с заглавными в тексте, там же лишние индексы; в (4) не расшифрован символ $p_{эт}$.

– Есть неточности в оформлении таблиц (например, в табл. 5 очевидно должно быть ммоль/литр, в табл. 9 mM и ммоль/л использованы одновременно, в табл. 15 плотность дана в % без уточнения). В табл. 6 произведения растворимости (ПР) приведены для кристаллогидратов – возможно, это связано с путаницей понятий pK_s и ПР.

– Не на всех фотографиях показана масштабная линейка.

– Оформление ряда графиков выбрано очень неудачно: трёхмерные столбчатые диаграммы не позволяют оценить величины и количественные соотношения между ними, некоторые задние "столбики" полностью заслоняются. К счастью, часть численных данных для некоторых из них можно найти в таблицах приложения. На рис. 63 нет подписи осей, на рис. 68 (в автореферате рис. 27) есть непонятная/нерасшифрованная величина ΔC .

Заключение

Замечания не обесценивают результаты и выводы работы.

Цель работы можно считать достигнутой – предложена методика, предлагающее решение научной задачи синтеза композиционных материалов на основе смеси фосфатов кальция и органических биополимеров, установлены их физико-химические свойства, расширяющая возможность практического применения этого класса материалов.

Диссертационная работа Цыгановой Анны Анатольевны "Синтез и изучение физико-химических свойств композиционных материалов на основе фосфатов кальция и полисахаридов" является научно-квалификационной работой, представляющей законченное экспериментальное исследование. Содержание автореферата соответствует тексту диссертационной работы. Работа основана на экспериментальных данных, полученных автором, и соответствует направлению исследований "Дизайн

и синтез новых неорганических соединений с заданными свойствами" и "Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы" паспорта специальности 1.4.1. – неорганическая химия. Диссертация обладает научной новизной, имеет практическую ценность, по объему и содержанию соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9-14), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям. Это позволяет утверждать, что Цыганова Анна Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук
(специальность 02.00.04 – физическая химия, хим. науки),
ведущий научный сотрудник
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургической химии им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук (ИМХ РАН),
тел. +79101207768, e-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Цыгановой Анны Анатольевны, и их дальнейшую обработку.

Подпись,

22.02.2024

дата

Виктор Борисович Федосеев

Подпись д.х.н. Федосеева В.Б. заверяю:

Зам. директора по научной работе ИМХ РАН



А.В. Пискунов

Служебный адрес: 603950, г. Нижний Новгород, Бокс–445, ул. Тропинина, 49,
тел.: +7 (831) 462-7709, Факс: +7 (831) 462-7497.

Вход. № 05-7879
« 01 » 03 2024 г.
ПОДПИСЬ