

## Відгук

офіційного опонента на дисертацію Кузнецова Володимира Миколайовича  
"Кристалічна структура та морфологія покриттів і матеріалів на основі нанорозмірних  
апатиту та брушиту під впливом фізико-хімічних факторів",  
подану на здобуття вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю  
01.04.07– фізика твердого тіла

### *1. Актуальність теми дисертації*

Сім'я апатитів нараховує десять ортофосфатів кальцію, ОФК, які застосовуються або мають потенційне практичне значення. Вони характеризуються різним відношенням Са/Р. Із них важливими є дігідрат гідрофосфат кальцію, брушит,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ДГК (Са/Р = 1), безводний гідрофосфат кальцію, монетит,  $\text{CaHPO}_4$ , БГК (Са/Р = 1), октакальційфосфат,  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ОКФ (Са/Р = 1.33), трикальційфосфат,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , ТКФ, (Са/Р = 1.5) та гідроксиапатит,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , ГА (Са/Р = 1.67).

Найбільш вивченим і практично значущим є ГА. Його застосовують як абсорбент у газовій хроматографії, каталізатор під час дегідратації спиртів, для видалення важких іонів із рідких середовищ тощо. Однак найбільший інтерес до ГА викликаний тим, що за структурою та (значною мірою) за хімічним складом він є близьким до біоапатиту, мінеральної складової опорно-рухового апарату людини. У роботах 80–90-х років переважно вивчали термічну поведінку ГА з метою одержання кераміки, медичні імпланти з якої витримували б значні механічні навантаження. Подальший масив робіт упродовж 15–20 років був присвячений створенню, дослідженню властивостей і біологічної поведінки за лабораторних умов і клінічно біфазної кераміки, ГА +  $\beta$ -ТКФ, яка, як виявилось, ефективно сприяє відновленню твердої тканини кісткових дефектах.

Роботи нинішнього періоду мають двояку направленість. По-перше, колишню, практичну. Відбувається пошук нових медичних (і не тільки) застосувань решти зазначених ОФК. Зокрема, це стосується брушиту, так як винайдено кісткові цемента, кінцевим продуктом яких є брушит. Окрім того, внаслідок термічної дегідратації брушиту утворюється пірофосфат кальцію,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , який за роботами останніх років має біоактивність навіть вищу, аніж ГА. Особливо перспективними вважають дослідження композитів, які поєднують ОФК із полімерами. Вони краще наближені до біоапатиту, який є композитом із еластичного біополімеру (колагену) та жорсткого нанокристалічного нестехіометричного ГА. По-друге, значно активізувалися роботи фундаментального характеру. Упродовж 40 років домінувала точка зору, що біоапатит утворюється в розчині спочатку як аморфний фосфат кальцію, АФК, із відношенням Са/Р = 1.5, тобто як для ТКФ. Надалі АФК адсорбує іони кальцію, поступово кристалізується та, захоплюючи сторонні іони, визріває до ГА із Са/Р  $\approx$  1.67. Цю, майже класичну точку зору, значно похитнула робота 2011 р. (Liu C. et. al.), в якій показано, що первинним формуванням є ОКФ із Са/Р = 1.33, який швидко переходить у АФК із зазначеною еволюцією. Подальшого уточнення природа первинного зародку знайшла в роботах останніх років із застосуванням сучасних резонансних методів і високороздільної електронної мікроскопії. Виявлено, що первинний зародок формується із карбонатизованого брушиту, який за рахунок адсорбції кальцію та сторонніх іонів швидко перетворюється в карбонатизований ОКФ, а подальші фазові переходи відбуваються за відомою схемою.

У зв'язку з вищевикладеним, тема кандидатської дисертації Кузнецова В.М., яка присвячена дослідженню брушито-полімерних композитів і, зокрема, еволюції карбонатизованого брушиту, є вельми актуальною та пов'язана з чільною проблематикою сучасного біоматеріалознавства.

Про актуальність дисертації свідчить і той факт, що основні результати були одержані дисертантом під час роботи в відділі радіаційної біофізики Інституту прикладної фізики НАН України та виконання держбюджетних науково-дослідних робіт «Вивчення

стабільності і мікроелементного складу біооб'єктів наноструктурних розмірів за допомогою біофізичних і ядерно-фізичних методів» (№ 0106U000119, 2007–2010 рр.), «Вивчення молекулярних механізмів радіаційних пошкоджень в біооб'єктах наноструктурних розмірів з використанням біофізичних та ядерно-фізичних методів дослідження» (№ 0111U001271 2011–2015 рр.) та в рамках двосторонніх проектів за фінансової підтримки Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України між ІПФ НАНУ та Інститутом хімічної фізики м. Ланьчжоу Академії наук КНР «Механізм формування та структурні характеристики кристалів апатиту специфічної морфології, що утворюються при процесах патологічної мінералізації» (№ 0112U003619, 2012 р.) і «Ультроструктурна організація, кристалохімічні характеристики та морфологічні трансформації наноструктурованих кальцій-фосфатів патологічних депозитів серцево-судинної системи людини» (№ 0113U005095, 2013 р., та № 0114 U006068, 2014 р.).

## **2. Основні наукові та практичні результати дисертації та їхня новизна**

Показано що:

- У композитах ДГК – хітозан відбувається хімічна взаємодія між компонентами, яка призводить до дефіциту кальцію в ДГК і збільшення кількості  $\beta$ -ТКФ у продуктах термічного розпаду композиту зі збільшенням вмісту хітозану;
- Конфігурація магнітного поля малої напруженості помітно впливає на структурні та морфологічні характеристики, а також на розподіл за розмірами частинок ДГК під час його кристалізації з розчинів без і за присутності сторонніх іонів магнію;
- Структурні та морфологічні характеристики апатиту залежать від факторів осадження на титанові підкладки;
- Запропоновано та апробовано методики:
  - Оцінки кількості та локалізації карбонату в структурі апатиту методом газової хроматографії;
  - Визначення особливостей ростового габітусу нанокристалів рентгенівським методом.

Зазначені наукові результати є новими, до того ж, як практичний наслідок, разом із значною частиною інших результатів роботи, можуть стати вагомим внеском до фізико-технологічних основ розробки нових і покращення властивостей існуючих ОФК-полімерних композитів.

## **3. Вірогідність одержаних результатів. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій у дисертації**

У роботі застосовано низку взаємодоповнюючих методів і методик, як от: рентгенівський дифрактометричний аналіз, ІЧ-спектрометрія, растрова та просвічуюча електронна мікроскопія, рентгенівський мікроаналіз і електронна мікродифракція, газова хроматографія, рентгенівські методики визначення розмірів, внутрішніх напружень і особливостей форми нанокристалів. Більшість результатів оброблено за комп'ютерними технологіями та новітніми програмами. Результати обговорено та пояснено з урахуванням сучасних уявлень із відповідних проблем.

Внаслідок, вважаю, що одержані результати є вірогідними, а наукові положення, висновки та рекомендації – обґрунтованими.

## **4. Повнота викладення основних наукових і практичних результатів в опублікованих наукових роботах. Завершеність і стиль викладення**

Основні наукові та практичні результати дисертаційної роботи опубліковано в повному обсязі в 10 статтях, із яких 5 – у фахових виданнях України, 8 – у виданнях, які індексуються базою даних Scopus, та 9 тезах доповідей на всеукраїнських і міжнародних конференціях.

Результати, їхнє пояснення та обговорення викладено в межах сучасного наукового стилю.

Зміст автореферату дисертації задовільно та об'єктивно відображає зміст основних положень дисертації.

Дисертація є актуальним науковим дослідженням, яке виконано на високому фаховому рівні.

Тема дисертації та зміст її наукових і практичних результатів повністю відповідає паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

### **5. Наукова та практична значимість результатів дисертації**

Основні наукові результати є важливими для вирішення проблеми зародження ортофосфатів кальцію та їхнього поступового перетворення в біоапатит у водному середовищі. Ця проблема є однією з центральних у міжпредметній науці про механізм і кінетику формування скелетної системи хребетних, та, в більш широкому аспекті, – сягає фундаментальної проблеми виникнення тваринного світу та розумних істот на Землі.

Експериментально знайдені взаємозв'язки впливу зовнішніх факторів і вмісту полімеру на кристалізацію, морфологію та структурні характеристики фосфатів кальцію можуть стати підґрунтям для розробки технології новітніх ефективних біоматеріалів із прогнозованими функціональними властивостями.

### **6. Зауваження до змісту дисертації**

Третій розділ, другий підрозділ.

Під час збільшення вмісту хітозану в осаді зменшується його кристалічність. Водночас збільшується вміст  $\beta$ -ТКФ у продуктах термічного розпаду одержаного композиту. У роботі це пов'язують із хімічною взаємодією між компонентами, внаслідок якої зменшується відношення Ca/P в апатиті. Однак відомо (цикл робіт Li Y. et al., 2003–2009), що введення органічних молекул у матковий розчин спричиняється до їхньої адсорбції на поверхні щойно утворених частинок АФК. Це блокує кінетику розростання частинок, їхнє збагачення іонами кальцію з розчину та затягує кристалізацію. Внаслідок утворюється слабокристалічний нестехіометричний ГА, термічний розклад якого має такий же результат, який зазначено в роботі.

Третій розділ, третій підрозділ.

Дослідження іонних заміщень за газовою хроматографією виявило, що в ОФК компакту захоплюється різна (подекуди – значна) кількість карбонатних іонів. Відомо, що це призводить до зміни сталих ґратки апатиту, особливо помітно – до зменшення сталої  $a$  у випадку В-типу заміщень, а саме такий тип заміщень домінує, виходячи зі спектрів газовиділення  $\text{CO}_2$ . Зміна сталих має наслідком зсув відповідних дифракційних максимумів. Однак на дифрактограмах, які приводяться у дисертації як додатковий доказ карбонат-фосфатних заміщень, ніяких зсувів дифракційних ліній відносно положень для стехіометричного ГА немає.

Четвертий розділ, четвертий підрозділ.

Виявлено значний вплив конфігурації магнітного поля на розподіл частинок осадженого апатиту та їхню морфологію. Такий вплив відбувався як за наявності іонів магнію в розчині, так і без них. Ефект магнітного поля не має однозначного пояснення. Викладені міркування про направляючу дію поля на частинки розчину до енергетично-вигідних позицій на поверхні кристалу та (або) повороту нанокристалів за дії магнітного поля не мають експериментального підґрунтя.

Водночас ці зауваження не спричиняються до сумніву в основних наукових і практичних результатах, положеннях і висновках роботи та не впливають на її загальну позитивну оцінку.

Вважаю, що дисертація є завершеною науковою роботою, в якій успішно вирішено одну з актуальних задач фізики твердого тіла в галузі біоматеріалознавства.

За актуальністю, обсягом виконаних досліджень, ступенем новизни, науковою та практичною значимістю результатів дисертація "Кристалічна структура та морфологія покриттів і матеріалів на основі нанорозмірних апатиту та брушиту під впливом фізико-хімічних факторів" задовольняє вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», які ставлять до кандидатських дисертацій, а її автор Кузнецов Володимир Миколайович заслуговує присудження вченого ступеню кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,  
завідувач кафедри фізики твердого тіла  
Харківського національного університету  
імені В.Н.Каразіна,  
доктор фізико-математичних наук, професор

*З. Зиман*

З.З. Зиман

- Підпис проф. З.З.Зимана засвідчує  
Учений секретар  
Харківського національного університету  
імені В.Н.Каразіна



Н.А. Вінникова

