

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 546'41 185

КАЛЬЦИЙФОСФАТНАЯ ПЕНОКЕРАМИКА С РЕГУЛИРУЕМОЙ БИОАКТИВНОСТЬЮ

В.К. Крутько¹, А.И. Кулак¹, О.Н. Мусская¹, Т.В. Сафронова², Н.Л. Будейко¹

¹ ГНУ «Институт общей и неорганической химии

Национальной академии наук Беларуси»

220072, Республика Беларусь, Минск, ул. Сурганова, 9/1

² ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

119991, Москва, Ленинские горы, 1

tsuber@igic.bas-net.by

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.374

Аннотация: Введение в гидроксипатитовый шликер 10–50 масс.% порошка брушита либо трикальцийфосфата, прогретого при 50–70 °С, после отжига при 1200 °С приводит к формированию резорбируемых кальцийфосфатных фаз, что позволяет регулировать степень биоактивности пенокерамики.

Ключевые слова: кальцийфосфатная пенокерамика, гидроксипатит, брушит, трикальцийфосфат, биоактивность.

1. Введение

Существуют определенные требования к имплантатам, предназначенным для ревизионной хирургии бедра, заполнения дефектов после опухолевой или реконструктивной ортопедической хирургии. Гидроксипатит (ГА) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, являясь минеральной фазой кости и обладая биоактивностью, среди других фосфатов кальция широко используется в качестве заменителя поврежденной костной ткани [1]. Синтетический ГА не представляет опасности внесения инфекции. Покрытия на основе ГА наносят на биоинертные керамические или металлические имплантаты для ускорения процесса заживления твердых тканей, поскольку он поддерживает клеточную пролиферацию и остеоинтеграцию. Полимеры в сочетании с ГА не только частично решают проблему хрупкости, но и способствуют адгезии, миграции, дифференцировке и пролиферации остеобластов, поэтому такие композиционные материалы применяют для восстановления кости. Например, в работе [2] костно-замещающий материал получали с использованием коммерческих полимерных пенопластов, на которые наносили ГА. Варьирование пористости от 50 до 96 об.% и размера пор 400–900 мкм в полимерных пенопластах позволяет их использовать в качестве биокерамических каркасов, адаптированных к определенным «сайтам» имплантации, либо для культивирования клеток.

Деградируемые биоматериалы могут решить недостатки постоянных имплантатов такие, как хроническое воспаление и продолжительное физическое взаимодействие. В процессе заживления временные биоматериалы несут полную нагрузку, и по мере заживления имплантат

постепенно резорбируется и выводится без образования токсичных продуктов. Потенциальная активность постепенно переносится на вновь регенерированную костную ткань. Оптимальная регенерация требует, чтобы имплантат соответствовал морфологическим и механическим критериям естественной кости. В этом отношении наиболее перспективными являются биodeградируемые пенопласты и резорбируемая кальцийфосфатная (КФ) керамика [3]. Пористые металлы перспективны в качестве костных каркасов, потому что обеспечивают вращение новой костной ткани и обмен жидкостями организма, тем самым способствуя репарации поврежденной кости. В качестве биоразлагаемых материалов используют пенопласты железа [4], полученные методом реплики, которые покрывают полимолочной кислотой в сочетании с ГА.

Важнейшей задачей исследования современных костных имплантатов является повышение биоактивности материала и улучшение межфазовой биосовместимости. Поэтому цель работы – изучить влияние на степень биоактивности КФ пенокерамики присутствие фазы трикальцийфосфата (ТКФ), образующейся в процессе отжига.

2. Постановка задачи

Пенокерамику получали методом прямой реплики пенополиуретана с использованием порошка ГА, термообработанного при 800 °С, 10–50 масс.% КФ порошков (брушит, ТКФ), прогретых при 50–70 °С, и 1 % раствора поливинилового спирта в процессе отжига при 1200 °С [5]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при $Cu_{K\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$. Пористость (Π) определяли по методике [6] и рассчитывали по формуле: $\Pi = \frac{m - m_0}{\rho(V_2 - V_3)} \cdot 100\%$, где m_0 – исходная масса образца (г), m – масса образца после извлечения из этанола (г), ρ – плотность этанола (0,86 г/см³), V_2 – объем этанола с образцом (см³), V_3 – объем этанола без образца после 30 мин (см³).

Биоактивность КФ пенокерамики оценивали *in vitro* по удельному приросту массы биомиметического апатита [7-9], образующегося при выдерживании в растворе SBF (Simulated body fluid). Оценка степени биоактивности материалов в растворе SBF основана на том, что между имплантатом и костной тканью образуется слой биомиметического апатита, который ускоряет сращивание имплантата с костью. Такой тест позволяет осуществлять предварительную оценку биоактивности материала, за счет корреляции между увеличением массы образующегося биомиметического апатита и возрастанием биоактивности материала.

Раствор SBF получали смешиванием в дистиллированной воде 7,99 г

$NaCl$, 0,35 г $NaHCO_3$, 0,22 г KCl , 0,23 г $K_2HPO_4 \times 3H_2O$, 0,31 г $MgCl_2 \times 6H_2O$, 40 мл 1 М HCl , 0,28 г $CaCl_2$, 0,07 г Na_2SO_4 , 6,06 г $(CH_2OH)_3CNH_2$ при 36,5 °С, постоянном перемешивании, и доводили дистиллированной водой до объема 1000 мл. Величину рН измеряли на рН-метре HANNA HI 221 (Венгрия), которая должна находиться в диапазоне 7,20–7,45. Раствор SBF необходимо хранить в полиэтиленовой посуде при 5–10 °С, так как стекло инициирует образование апатита.

В пластиковые контейнеры с 50 мл раствора SBF с $pH=7,4$ помещали образцы КФ порошков либо пенокерамики и выдерживали в течение 21 сут при температуре около 37 °С. Учтено, что в растворе SBF содержалось 2,5 ммоль/л Ca^{2+} . На 14 и 21 сут определяли концентрацию ионов Ca^{2+} в растворе SBF ($C_{Ca^{2+}}$). После 21 сут образцы высушивали на воздухе в течение 3–4 сут и взвешивали. Для исключения самопроизвольного образования биомиметического апатита использовали раствор SBF без образца (контроль), который выдерживали в тех же условиях.

Количество ионов Ca^{2+} , остающихся в модельном растворе после образования биомиметического апатита, определяли титриметрически с использованием раствора Трилона Б и индикатора «Эриохром черный Т».

Абсолютный прирост массы (m_{abs}) рассчитывали как разность между массой образца после выдерживания в растворе SBF и исходной массой. Удельный прирост массы (m_{sp}) рассчитывали как отношение массы образовавшегося биомиметического апатита к исходной массе образца.

3. Результаты и обсуждение

В ходе эксперимента раствор SBF без образца (контроль) оставался прозрачным, что свидетельствует об отсутствии самопроизвольного образования осадка биомиметического апатита. После выдерживания в растворе SBF порошков брусита (50 °С) и ГА (60 °С) их масса увеличилась (см. Таблицу 1), а содержание ионов Ca^{2+} в растворе уменьшилось с 2,5 ммоль/л до 0,5–0,0 ммоль/л.

Таблица 1. Характеристика КФ порошков после выдерживания в растворе SBF

КФ порошок	m_{KF} , г	pH_{SBF} на 14 сут	$C_{Ca^{2+}}$ на 14 сут, ммоль/л	pH_{SBF} на 21 сут	$C_{Ca^{2+}}$ на 21 сут, ммоль/л	m_{KF} после 21 сут, г	m_{abs} , г	m_{sp} , %
брусит (50 °С)	0,0503	8,24	0,7	8,89	0,0	0,0539	0,0036	7,2
ГА (60 °С)	0,1253	7,79	1,1	8,23	0,5	0,1324	0,0071	5,7

Величина pH раствора SBF возрастала и в большей степени до 8,89 в растворе с порошком брусита. Такая тенденция может быть обусловлена протеканием гидролитических процессов, сопровождающихся трансформацией КФ порошков в ГА. Большой удельный прирост массы 7,2 % наблюдался для порошка брусита (см. Таблицу 1), который обладает высокой растворимостью в воде и способностью гидролитически трансформироваться в ГА при повышении величины pH [10], что подтверждается отсутствием ионов Ca^{2+} в растворе SBF после 21 сут.

Рентгенофазовым анализом установлено, что при хранении в течение года порошка брусита $CaHPO_4 \times 2H_2O$ (см. рис. 1 а) происходит его переход в безводную модификацию монетит $CaHPO_4$, который после выдерживания в растворе SBF частично трансформируется в аморфизированный ГА. Значит, в растворе SBF происходит частичная трансформация монетита в аморфизированный ГА и образование биомиметического апатита.

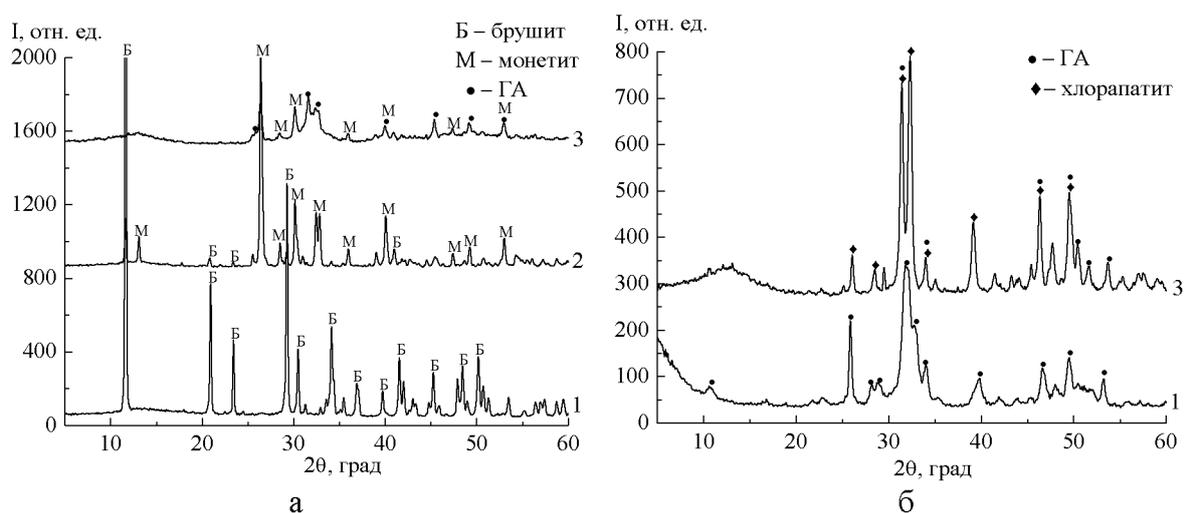


Рис. 1. Дифрактограммы порошков брусита (а) и ГА (б) до и после выдерживания в растворе SBF в течение 21 сут: 1 – исходный; 2 – хранение 1 год; 3 – после SBF.

Для порошка ГА (60 °С) характерна такая же тенденция, но с меньшим приростом биомиметического апатита, вследствие низкой растворимости ГА в воде. При выдерживании порошка ГА в растворе SBF, конкурирующей реакцией была трансформация ГА в хлорапатит за счет наличия избытка ионов Cl^- , а биомиметический апатит характеризуется наличием гало в области малых углов 2θ около 10–15 ° (см. рис. 1 б).

Установлено, что КФ пенокерамика на основе порошка ГА (800 °С) после 1200 °С не претерпевает фазовых превращений (см. рис. 2, дифрактограммы 1, 2, Таблицу 2), и образование биомиметического апатита характеризуется наличием гало в области малых углов 2θ . При использовании шликера на основе порошка ГА / 20 % α -ТКФ (800 °С)

после отжига происходит увеличение в 2 раза количества фазы α -ТКФ и состав пенокерамики не изменяется (см. рис. 2, дифрактограммы 3-5, Таблицу 2). На основе шликера ГА (800 °С) / 30 масс.% брушит (50 °С) образуется пенокерамика состава β, α -ТКФ / ГА с преобладанием фазы β -ТКФ (см. рис. 2, дифрактограмма 6, Таблицу 2). Образование биомиметического апатита также характеризуется наличием небольшого гало в области малых углов 2θ .

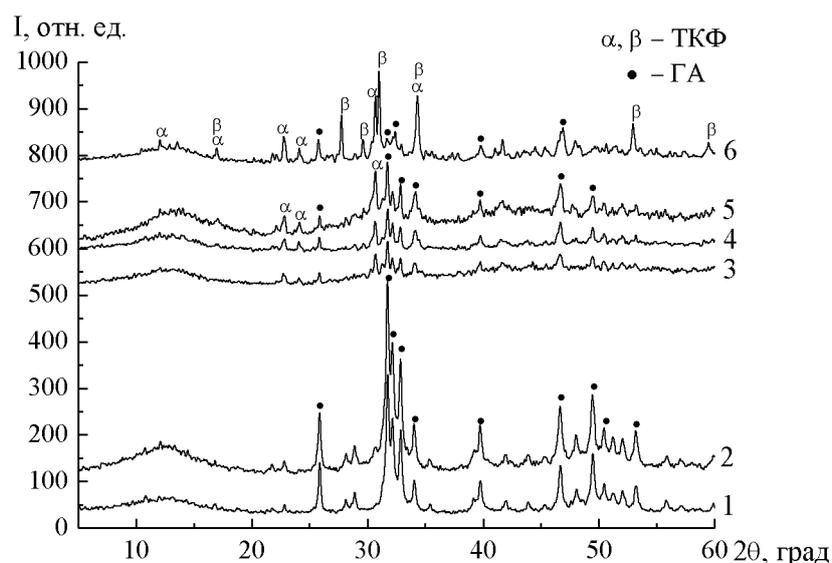


Рис. 2. Дифрактограммы КФ пенокерамики после выдерживания в растворе SBF в течение 21 сут: (1, 2) – ГА; (3, 4, 5) – ГА / α -ТКФ; 6 – β, α -ТКФ / ГА.

Таблица 2 – Характеристика КФ пенокерамики после выдерживания в растворе SBF

Номер образца	1	2	3	4	5	6
Состав шликера	ГА (800 °С)		ГА/20% α -ТКФ (800 °С)			ГА (800 °С)/30 масс.% брушит (50 °С)
Состав КФ пенокерамики	ГА		ГА/ α -ТКФ			β -ТКФ/ α -ТКФ/ГА
Количество фаз, %	100	100	60/40	58/42	53/47	42/30/28
Пористость, %	40	57	40	49	67	57
Масса образца, г	0,1003	0,0775	0,0641	0,0525	0,0451	0,0907
$C_{Ca^{2+}}$ на 14 сут, ммоль/л	1,8	2,3	2,0	2,3	1,6	2,3
pH _{SBF} на 21 сут	8,1	8,4	7,9	8,0	8,3	8,3
$C_{Ca^{2+}}$ на 21 сут, ммоль/л	0,6	2,0	1,8	0,4	1,3	1,8
m пенокерамики после 21 сут, г	0,1129	0,0816	0,0715	0,0592	0,0477	0,1027
m_{abs} , г	0,0126	0,0041	0,0074	0,0067	0,0026	0,0120
m_{sp} , %	12,6	5,3	11,5	12,8	5,7	13,2

После выдерживания образцов КФ пенокерамики в растворе SBF при $pH = 7,4$ в течение 21 сут удельный прирост массы биомиметического апатита по сравнению с КФ порошками немного увеличился до 13 % (см. Таблицу 2). Причем, удельный прирост массы образцов не зависел от состава КФ пенокерамики и ее пористости, которая колебалась в пределах 40–67 %. Величина pH раствора SBF возрастала в меньшей степени по сравнению с нетермообработанными КФ порошками, что может быть обусловлено высокой кристалличностью КФ пенокерамики, вследствие чего замедлялись гидролитические процессы. Содержание ионов Ca^{2+} в растворе SBF на 14 сут изменялось незначительно, а на 21 сут уменьшилось до 0,4 ммоль/л (см. рис. 3). Не наблюдалась прямая корреляция между составом и пористостью КФ пенокерамики.

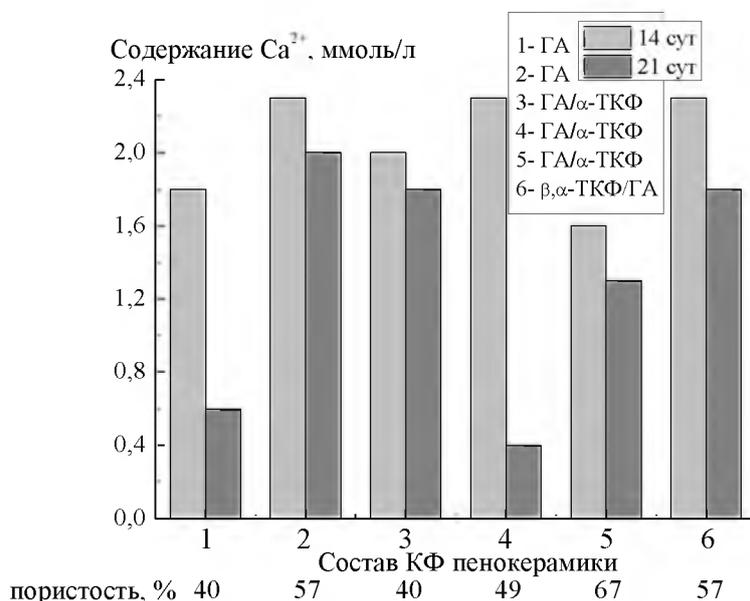


Рис. 3. Гистограмма распределения содержания ионов Ca^{2+} в растворе SBF после выдерживания КФ пенокерамики в течение 14–21 сут от ее состава и пористости.

На основании сравнения удельного прироста массы биомиметического апатита после выдерживания в растворе SBF можно предположить, что КФ пенокерамика, состоящая из ГА, ГА / α -ТКФ и β, α -ТКФ / ГА, будет обладать примерно одинаковой биоактивностью. Однако, большей биоактивностью будет обладать пенокерамика состава β, α -ТКФ / ГА вследствие большей резорбируемости.

4. Заключение

Таким образом, при выдерживании КФ порошков в растворе SBF возрастание величины pH обусловлено протеканием двух процессов: гидролитическая трансформация КФ порошков в ГА и образование биомиметического апатита. Пенокерамика на основе ГА, ГА / α -ТКФ и

β, α -ТКФ / ГА после выдерживания в растворе SBF в течение 21 сут не претерпевает фазовых превращений, но на ней образуется большее количество биомиметического апатита. Установлено, что введение в КФ шликер 10–50 масс.% порошка брушита (50 °С) позволяет повысить резорбируемость КФ пенокерамики, а соответственно и ее биоактивность, за счет образования резорбируемых фаз ТКФ β - и α -модификаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «БРФФИ–РФФИ-2018» (проекты: № X18P-063 бел. и № 18-53-00034 рос.).

Библиографический список:

1. Крутько, В.К. Синтетический гидроксипатит – основа костнозамещающих биоматериалов / В.К. Крутько, А.И. Кулак, О.Н. Мусская, Ю.А. Лесникович // София: электронный научно-просветительский журнал. – 2017. – № 2. – С. 50-57.
2. Deisinger, U. Hydroxyapatite ceramics with tailored pore structure / U. Deisinger, F. Stenzel, G. Ziegler // Key Engineering Materials – 2004. – V. 264-268. – P. 2047-2050.
3. Сафронова, Т.В. Кальцийфосфатная керамика в системе $Ca(PO_3)_2$ – $Ca_2P_2O_7$ на основе порошковой смеси, содержащей гидрофосфаты кальция / Т.В. Сафронова, В.И. Путляев, А.В. Кнотько и др. // Стекло и керамика. – 2018. – № 7. – С. 37-47.
4. Hrubovčáková, M. Biodegradable polylactic acid and polylactic acid/hydroxyapatite coated iron foams for bone replacement materials / M. Hrubovčáková, M. Kupková, M. Džurón, M. Giretová, L. Medvecký, R. Džunda // International Journal of Electrochemical Science. – 2017. – V. 12. – I. 12. – P. 11122-11136.
5. Крутько, В.К. Влияние фазы трикальцийфосфата на прочность гидроксипатитовой пенокерамики в процессе термического отжига / В.К. Крутько, А.И. Кулак, О.Н. Мусская, Т.В. Сафронова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 264-270.
6. Pramanik, N. Chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite (Hap)-poly (ethylene co vinyl alcohol) (EVA) nanocomposite using a phosphonic acid coupling agent for orthopedic applications / N. Pramanik, S. Mohapatra, P. Bhargava, P. Pramanik // Materials Science and Engineering: C. – 2009. – V. 29. – I. 1. – P. 228-236.
7. Kokubo, T. How useful is SBF in predicting *in vivo* bone bioactivity? / T. Kokubo, H. Takadama // Biomaterials. – 2006. – V. 27. – I. 15. – P. 2907-2915.
8. Bohner, M. Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution? / M. Bohner, J. Lemaître // Biomaterials. – 2009. – V. 30. – I. 12. – P. 2175-2179.
9. Jalota, S. Using a synthetic body fluid (SBF) solution of 27 mM HCO_3^- – to make bone substitutes more osteointegrative / S. Jalota, S.B. Bhaduri, A.C. Tas // Materials Science and Engineering: C. – 2008. – V. 28. – I. 1. – P. 129-140.
10. Štulajterová, R. Effect of calcium ions on transformation brushite to hydroxyapatite in aqueous solutions / R. Štulajterová, L. Medvecký // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – V. 316. – I. 1-3. – P. 104-109.

References:

1. Krut'ko, V.K. Sinteticheskiy gidroksiapatit – osnova kostnozameshchayushchih

- biomaterialov / V.K. Krut'ko, A.I. Kulak, O.N. Musskaya, Yu.A. Lesnikovich // Sofiya: elektronnyj nauchno-prosvetitel'skij zhurnal. – 2017. – no. 2. – P. 50-57.
2. **Deisinger, U.** Hydroxyapatite ceramics with tailored pore structure / U. Deisinger, F. Stenzel, G. Ziegler // Key Engineering Materials – 2004. – V. 264-268. – P. 2047-2050.
3. **Safronova, T.V.** Kal'cijfosfatnaya keramika v sisteme $Ca(PO_3)_2 - Ca_2P_2O_7$ na osnove poroshkovej smesi, soderzhashchej gidrofosfaty kal'ciya / T.V. Safronova, V.I. Putlyaev, A.V. Knot'ko i dr. // Steklo i keramika. – 2018. – no. 7. – P. 37-47.
4. **Hrubovčáková, M.** Biodegradable polylactic acid and polylactic acid/hydroxyapatite coated iron foams for bone replacement materials / M. Hrubovčáková, M. Kupková, M. Džupon, M. Giretová, L. Medvecký, R. Džunda // International Journal of Electrochemical Science. – 2017. – V. 12. – I. 12. – P. 11122-11136.
5. **Krut'ko, V.K.** Vliyanie fazy trikal'cijfosfata na prochnost' gidroksiapatitovoj penokeramiki v processe termicheskogo otzhiga / V.K. Krut'ko, A.I. Kulak, O.N. Musskaya, T.V. Safronova // Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. – 2017. – I. 9. – P. 264-270.
6. **Pramanik, N.** Chemical synthesis and characterization of hydroxyapatite (Hap)-poly (ethylene co vinyl alcohol) (EVA) nanocomposite using a phosphonic acid coupling agent for orthopedic applications / N. Pramanik, S. Mohapatra, P. Bhargava, P. Pramanik // Materials Science and Engineering: C. – 2009. – V. 29. – I. 1. – P. 228-236.
7. **Kokubo, T.** How useful is SBF in predicting *in vivo* bone bioactivity? / T. Kokubo, H. Takadama // Biomaterials. – 2006. – V. 27. – I. 15. – P. 2907-2915.
8. **Bohner, M.** Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution? / M. Bohner, J. Lemaitre // Biomaterials. – 2009. – V. 30. – I. 12. – P. 2175-2179.
9. **Jalota, S.** Using a synthetic body fluid (SBF) solution of 27 mM HCO_3^- – to make bone substitutes more osteointegrative / S. Jalota, S.B. Bhaduri, A.C. Tas // Materials Science and Engineering: C. – 2008. – V. 28. – I. 1. – P. 129-140.
10. **Štulajterová, R.** Effect of calcium ions on transformation brushite to hydroxyapatite in aqueous solutions / R. Štulajterová, L. Medvecký // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – V. 316. – I. 1-3. – P. 104-109.

CALCIUM PHOSPHATE FOAM CERAMICS WITH REGULATED BIOACTIVITY

V.K. Krut'ko¹, A.I. Kulak¹, O.N. Musskaya¹, T.V. Safronova², N.L. Budeiko¹

¹*The Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus*

²*Lomonosov Moscow State University*

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.374

Abstract: The introduction of a 10–50 mass% of brushite powder or tricalcium phosphate heated at 50–70 °C in a hydroxyapatite slip leads after annealing at 1200 °C to formation of resorbable calcium phosphate phases which make it possible to regulate the degree of bioactivity of the foam ceramics.

Keywords: calcium phosphate foam ceramics, hydroxyapatite, brushite, tricalcium phosphate, bioactivity.

Крутько Валентина Константиновна – к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

Кулак Анатолий Иосифович – член-корреспондент НАН Беларуси, д.х.н., профессор, директор ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

Мусская Ольга Николаевна – к.х.н., доцент, старший научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»
Сафронова Татьяна Викторовна – к.т.н., доцент, старший научный сотрудник факультета наук о материалах ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Будейко Николай Леонович – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических исследований и агро-химических испытаний ГНУ «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

Valentina K. Krut'ko – Ph. D., Docent, Leading Researcher of Photochemistry and Electrochemistry Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus
Anatoly I. Kulak – Corresponding Member, D. Sc., Professor, Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus, Director
Olga N. Musskaya – Ph. D., Docent, Senior Researcher of Photochemistry and Electrochemistry Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus
Tatyana V. Safronova – Ph. D., Docent, Senior Researcher of Materials Science Faculty, Lomonosov Moscow State University
Nikolay L. Budeiko – Ph. D., Leading Researcher of Physicochemical Research Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus