

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию **Щура Павла Александровича**

«Исследование и разработка процессов модификации поверхности полимерных материалов с использованием двухкомпонентных фторсодержащих газовых смесей при пониженном давлении», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. – Материаловедение (технические науки)

В настоящее время одним из основных трендов в развитии практически всех отраслей современной техники и технологии является широкое использование полимеров и изделий на их основе. Так, высокомолекулярные соединения являются активными компонентами, входящими в состав «умных» конструкционных и функциональных материалов нового поколения для радио- и оптоэлектроники, аэрокосмических технологий, а также пищевой и фармацевтической промышленности, биологии и медицины. Однако для повышения эффективности их использования и уменьшения чувствительности к негативным факторам окружающей среды часто требуется дополнительная модификация и функционализация полимеров. При этом во многих случаях крайне важным становится придание полимерам устойчивости к колонизации их поверхности различными микроорганизмами (в том числе и патогенными) и к формированию антибиотико-резистентных биопленок, что предотвращает биокоррозию и биодеструкцию полимерных материалов. Известно, что для защиты полимерных материалов от биологической деструкции эффективным является создание антиадгезионных антибактериальных поверхностей.

Несмотря на наличие достаточно большого количества химических способов модификации и функционализации полимеров, многообещающими являются методы, основанные на физическом воздействии на материал. Одним из таких методов является плазменная обработка, которая и изучается в диссертационном исследовании применительно к упомянутым выше задачам. Привлекательность ионно-плазменных технологий обработки связана с их универсальностью, хорошей управляемостью процессом, возможностью выполнять различные технологические операции (очистку и травление поверхности) в рамках единого технологического цикла. Кроме того, ионно-плазменная обработка позволяет формировать на полимерных подложках тонкие покрытия, обладающих высокой адгезией к субстрату, и придавать поверхности новые свойства, не ухудшая функциональных свойств исходного материала или изделия. Научные и инженерные аспекты ионно-плазменных способов формирования таких антибактериальных поверхностей являются предметом исследования многих коллективов, занимающихся разработкой технологий на основе низкотемпературной плазмы. Тем не менее, до сих пор остается ряд вопросов, касающихся влияния условий обработки полимерных материалов (в частности, характеристик газовой среды) на конечные антимикробные свойства полученных пленок, оптимизации параметров процесса ионно-плазменной модификации, выявления основных характеристик пленок, обуславливающих антибактериальную их активность.

Вышесказанное определяет **актуальность** работы П.А. Щура, которая посвящена исследованию и разработке синтеза наноструктурированных антибактериальных антиадгезионных покрытий с помощью ионно-плазменной модификации синтетических органических полимеров при пониженном давлении с использованием фторсодержащих газовых смесей. При этом автор поставил перед собой цель не только получить такие поверхности, но и установить взаимосвязи между параметрами обработки, структурой покрытия и его

биологическими свойствами. Следует отметить, что такая постановка проблемы является классической для материаловедения.

Для достижения поставленной цели автор, применив экспериментальные подходы и современные аналитические методики анализа поверхности, решил несколько научных и прикладных задач:

- Разработал технологию нанесения защитных наноструктурированных антиадгезионных покрытий на поверхности полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полистирола (ПС) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) методами ионно-плазменной модификации в смесях тетрафторметан/циклогексан и октафторциклобутан/циклогексан;
- Проанализировал структурные и функциональные свойства полученных покрытий (морфологию, химический состав, поверхностный заряд, смачиваемость по воде) и их биологическую активность (антимикробные свойства и цитотоксичность в отношении некоторых клеток крови) в зависимости от условий синтеза. Определил основные характеристики фторуглеродной плазмы, которые способствуют формированию антиадгезионных покрытий;
- Разработал методы контроля ионно-плазменной технологии нанесения антиадгезионных покрытий с помощью оптической спектроскопии;
- Выявил корреляции между характеристиками сформированных покрытий и их антимикробными свойствами.

Отдельного внимания заслуживает и то, что П.А. Щур исследовал формирование фторуглеродных пленок в области «переходных» режимов, когда на полимерной подложке одновременно протекают конкурирующие между собой процессы нанесения тонкого покрытия и его травление под воздействием активных атомов фтора. Хотя изучению таких сложных взаимодействий, посвящено достаточно небольшое число работ, полученные автором результаты являются интересными и важными, способствуя более детальному пониманию физико-химических механизмов синтеза фторуглеродных покрытий в «переходной» области. Важно что, наноструктурированные фторуглеродные покрытия, сформированные в области «переходных» процессов, обладают рядом специфических улучшенных характеристик, необходимых в инжиниринге современных материалов. Это также позволяет сделать вывод об **актуальности** диссертации.

С задачами диссертационной работы связана ее **практическая ценность**, поскольку разработанный метод может применяться как для модификации уже существующих полимеров, так и создания новых инновационных (smart) материалов, способных к самоочищению и невосприимчивых к биокоррозии. Полученные автором результаты могут быть в дальнейшем использованы и в промышленных условиях при выборе оптимальных режимов ионно-плазменной обработки разнообразных полимеров и композитов. Перспективность результатов диссертации для практического внедрения подтверждается письмами о заинтересованности в реализации ООО «Ува-Молоко» и Союза потребительских обществ Удмуртской Республики.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации могут быть следующими: полученные результаты целесообразно использовать для разработки технологии создания упаковки, увеличивающей сроки хранения продуктов питания и фармацевтических препаратов, а также обеспечивающей стерильность медицинского инструментария в течение длительного времени. Разработанные автором методы диагностики нанесения антиадгезионных покрытий с помощью оптической спектроскопии, позволяют с

достаточно высокой точностью контролировать состав и антиадгезионные свойства сформированных фторуглеродных покрытий и также могут быть использованы на практике.

Результаты также допускают и предполагают межотраслевой перенос, поскольку полученные антибактериальные антиадгезионные покрытия, могут быть востребованы и в других областях: аэрокосмических технологиях, микро- и нанoeлектронике, создании приборов и конструкций, эксплуатируемых в экстремальных условиях. Многие результаты диссертационной работы получены впервые.

Научная новизна заключается в том, что впервые проанализировано влияние основных характеристик фторуглеродных покрытий, сформированных на полимерах ионно-плазменной обработкой в области «переходных» процессов, на их антиадгезионные свойства по отношению к микроорганизмам. При этом определены значения ключевых параметров поверхности (шероховатость, содержание фтора, величина поверхностного заряда), при которых проявляется максимальная антимикробная активность. Доказано, что при оптимизации условий ионно-плазменной обработки удается создавать антимикробные покрытия, которые сохраняют свои свойства в течение длительного времени. Также впервые установлены характеристики плазмы для получения антимикробных покрытий в смесях тетрафторметан/циклогексан и октафторциклобутан/циклогексан, обеспечивающие воспроизводимость результатов.

Диссертационная работа построена по традиционному плану и состоит из введения, пяти глав, включающих описание материалов, методов и полученных результатов, основных выводов и общего заключения.

Во введении обоснованы актуальность работы, цель и задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В 1 главе автор провел подробный анализ современного состояния проблемы защиты полимерных материалов от биологического разрушения в результате жизнедеятельности микроорганизмов и описал основные подходы к защите полимеров от биодеструкции, их преимущества и недостатки. Автор заключил, что с этой точки зрения антиадгезионные покрытия, тормозящие прикрепление бактерий к полимерной поверхности, являются достаточно эффективными. Такие покрытия возможно наносить с помощью ионно-плазменной технологии при пониженном давлении с использованием двухкомпонентных фторсодержащих плазмообразующих смесей, что обосновывает выбор темы диссертационной работы и предложенных подходов к ее решению.

Во 2 главе описана разработанная технология формирования фторуглеродных покрытий при пониженном давлении, обоснован выбор плазмообразующих газов (CF_4 , C_4F_8 , C_6H_{12}) и полимерных материалов подложек (ПЭТФ, ПТФЭ, ПС), на которые наносились покрытия. Особое внимание уделено выбору современных методов исследования фторуглеродных покрытий; подробно описаны основные методы исследования параметров полученных покрытий (морфологии, химического состава и поверхностного заряда, смачиваемости), методики оценки антимикробных свойств, грибостойкости и цитотоксичности по отношению к клеткам крови человека.

В 3 главе представлены результаты отработки процессов получения фторуглеродного покрытия при использовании двухкомпонентных плазмообразующих смесей тетрафторметан/циклогексан и октафторциклобутан/циклогексан $CF_4+C_6H_{12}$ и $C_4F_8+C_6H_{12}$. Установлено, что при использовании смесей, содержащих от 30% до 60% CF_4 (или C_4F_8), формирование покрытия происходит в области «переходных» процессов. Описаны методы контроля получения фторуглеродных покрытий посредством оптической спектроскопии. Положение характерных пиков в спектрах излучения плазмы, данные о величине интегрального

коэффициента пропускания полимерных материалов, модифицированных фторуглеродными плёнками, позволяют достаточно обоснованно предсказывать появление антиадгезионных свойств поверхности.

В 4 главе представлены результаты исследования ряда характеристик поверхности модифицированных полимеров, а именно рельефа (среднеквадратического отклонения шероховатости, средней высоты пиков неоднородности и среднего расстояния между ними), химического состава (содержания фтора на поверхности сформированной пленки), поверхностного заряда. Представлены зависимости указанных величин от состава газовой смеси. Выявлено, что покрытия, полученные в области «переходных» процессов, имеют специфический рельеф с упорядоченной структурой с периодом менее 250 нм и низкими значениями среднеквадратического отклонения шероховатости. Также обнаружено увеличение содержания фтора на поверхности и повышение ее гидрофобности. Показано отсутствие токсичности полученных покрытий по отношению к эритроцитам и лейкоцитам крови человека.

В 5 главе представлены результаты исследования антимикробной антиадгезионной активности полученных покрытий в отношении *E.coli*, *S.aureus* и *C.albicans* и ее изменения с течением времени. Установлены закономерности, связывающие антиадгезионную способность покрытий и ее физико-химические характеристики. Показано, что морфология плазменно-модифицированной поверхности и повышенное содержание фтора позволяет сохранить ее антиадгезионные свойства на протяжении 12 месяцев.

В заключении подведены итоги всей работы и сформулированы ее основные выводы, даны рекомендации по использованию результатов. Выводы и рекомендации обоснованы, логичны, соответствуют поставленным задачам и достаточно полно отражают содержание проведенной автором работы.

Достоверность полученных результатов подтверждается достаточно тщательной отработкой методик проводившихся экспериментов, применением современного аналитического оборудования и использованием аттестованных методик измерений для характеристики полученных образцов.

Личный вклад автора достаточен и подтверждается наличием у П.А. Щура статей в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий. Результаты опубликованы в 15 статьях в русско- и англоязычных научно-технических журналах (из которых 7 включены в перечень ВАК РФ) и докладывались на представительных научных конференциях и симпозиумах.

Автореферат в целом соответствует содержанию диссертации.

При в целом положительной оценке диссертационной работы следует указать на некоторые ее недостатки, а также **сформулировать ряд вопросов:**

1. В диссертации не приведены некоторые важные количественные характеристики процесса ионно-плазменной обработки, в частности неясно, какова была плотность ионного тока, попадающего на образец в процессе его травления. Следовало бы также указать площадь образцов модельных полимеров в разделе «Формирование наноструктурированных фторуглеродных покрытий при пониженном давлении» (раздел 2.2).
2. Более подробно и внимательно следовало бы рассмотреть вопрос контроля температуры полимерного образца во время его обработки, тем более что при синтезе покрытий автор наблюдал «деформацию полимерных материалов вследствие повышенных температур» (раздел 3.1 «Разработка процессов

- формирования антиадгезионных покрытий при использовании двухкомпонентных фторсодержащих газовых смесей»). Как контролировалась температура образцов во время рутинных экспериментов? Не влияют ли термическое воздействие на полимерную подложку и процессы, происходящие во время ее термостабилизации, на свойства полимерной подложки и дальнейший синтез фторсодержащего покрытия?
3. На рисунке 3.3. показана зависимость скорости роста фторуглеродных покрытий на поверхности кремния от содержания CF_4 или C_4F_8 в плазмообразующей смеси. Непонятно, почему данная зависимость исследовалась именно на кремниевой подложке, если в диссертационной работе фторсодержащие покрытия синтезировали на поверхности органических полимеров. Из рисунка также видно, что закономерности скорости роста покрытия для разных смесей различаются. Чем может объясняться это различие?
 4. В главе 3.3 («Контроль наличия антиадгезионных свойств *in situ* с помощью исследования излучения плазмы в условиях «переходных» процессов») говорится о том, что «воспроизводимость покрытий с антиадгезионными свойствами составляла 71%». Воспроизводимость какого именно параметра полученных покрытий имеется в виду (среднеквадратического отклонения шероховатости, содержания фтора, контактного угла смачивания по воде)? Является ли по мнению автора 71% воспроизводимость параметров покрытия достаточной для реальных практических технологий?
 5. Обзор литературы следовало сократить, убрав подробное описание процессов формирования биопленок и механизмов антибактериального действия известных в настоящее время антимикробных покрытий, а также иллюстрирующие их схемы (по крайней мере, частично). В то же время, учитывая тему диссертации, следовало бы расширить разделы, посвященные созданию антиадгезионных и антибактериальных поверхностей физическими воздействиями (и особенно технологиями с применением низкотемпературной плазмы). Кроме того, следовало бы более тщательно структурировать литературный обзор, сделав его рубрикацию более понятной. Из главы «Материалы и методы» без ущерба ее информативности можно было бы убрать подробное описание свойств модельных полимеров и теории использованных аналитических методик, ограничившись литературными ссылками.

Перечисленные замечания не ставят под сомнение основные научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, не снижают научной и практической значимости полученных автором результатов и не влияют на общее положительное впечатление от диссертационной работы.

Диссертация Щура Павла Александровича «Исследование и разработка процессов модификации поверхности полимерных материалов с использованием двухкомпонентных фторсодержащих газовых смесей при пониженном давлении» на соискание ученой степени кандидата наук является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные решения и разработка принципов создания защитных антиадгезионных по отношению к микроорганизмам покрытий методами ионно-плазменной технологии в вакууме при использовании фторсодержащих плазмообразующих смесей, а также проведения модификации поверхности материалов различной природы для изделий радиоэлектроники, медицины и упаковочного производства.

Представленная работа отвечает требованиям п. 9 Положения ВАК Российской Федерации о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Щур Павел Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. – Материаловедение (технические науки).

Официальный оппонент

доктор технических наук, доцент
профессор департамента химии
ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»

Васильева Т.М.

15 ноября 2022 г.

Почтовый адрес:

141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9

Раб. телефон: +7 (495) 408 74 41

E-mail: vasileva.tm@mipt.ru

Подпись Васильевой Татьяны Михайловны заверяю

Ученый секретарь ученого совета

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

к.ф.-м.н., доцент

15 ноября 2022 г.



Евсеев Евгений Григорьевич

Почтовый адрес: 141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9

Контактный телефон: +7(498)576-41-77 *

Адрес электронной почты: evseev.eg@mipt.ru