

## ОТЗЫВ

официального оппонента

кандидата химических наук Смирнова Сергея Александровича

на диссертационную работу 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)

**Актуальность работы** связана с важной научно-технической проблемой – разработкой биологически устойчивых полимерных материалов, что безусловно будет способствовать расширению областей использования полимеров.

**Целью работы** является исследование и разработка процесса нанесения защитных наноструктурированных антиадгезионных покрытий на поверхности полимерных материалов методами ионно-плазменной технологии с использованием различных фторуглеродных газовых смесей при пониженном давлении, а также исследование влияния свойств поверхности фторуглеродных покрытий (рельефа, химического состава и поверхностного заряда) на антиадгезионные свойства по отношению к микроорганизмам.

Основные результаты, определяющие **научную новизну работы**, могут быть обобщены в виде следующих положений:

1. Установлено, что для формирования на поверхности модельных полимерных материалов (ПЭТФ, ПС, ПТФЭ) фторуглеродной плёнки с антиадгезионными свойствами по отношению к микроорганизмам на длительные сроки можно использовать газовые смеси  $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$  и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{C}_6\text{H}_{12}$  при содержании фторсодержащего компонента в плазме от 30% до 60%.
2. Установлено, что для обеспечения антиадгезионных свойств на поверхности полимерных материалов, модифицированных фторуглеродными плёнками при использовании газовых смесей  $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$  и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ , необходимо создать рельеф поверхности с периодической структурой, определенным химическим составом и поверхностным зарядом.
3. Доказано, что динамический поверхностный заряд влияет на антиадгезионные свойства до момента его стекания или перераспределения в

системе «покрытие-полимер» за 7 дней после формирования покрытия. На дальнейшее сохранение антиадгезионных свойств влияет как рельеф, так и химический состав поверхности.

В качестве основных достижений автора, представляющих наибольший интерес с точки зрения **теоретической и практической значимости**, можно выделить следующие моменты:

1. Доказано, что антиадгезионные свойства поверхности модифицированных полимерных материалов (ПЭТФ, ПС, ПТФЭ), которые лишают микроорганизмы возможности образовывать биопленки, сохраняются на протяжении более 12 месяцев, что связано с угнетением микроорганизмов с помощью периодической структуры рельефа и повышенного содержания фтора на поверхности.

2. Разработаны и апробированы основы технологического процесса создания наноструктурированных антиадгезионных по отношению к микроорганизмам фторуглеродных покрытий при использовании различных фторсодержащих компонентов ( $CF_4$ ,  $C_4F_8$ ) на полимерных материалах (ПЭТФ, ПС, ПТФЭ) с заданными параметрами рельефа, химическим составом и поверхностным зарядом. Толщина сформированных фторуглеродных покрытий составляет от 40 нм до 160 нм в зависимости от содержания фторсодержащего компонента в плазмообразующей смеси. Установлено отсутствие токсичности антиадгезионных фторуглеродных покрытий по отношению к клеткам человека (лейкоцитам, эритроцитам), что обеспечивает перспективность и безопасность их использования в различных медицинских применениях (импланты, катетеры, лабораторная посуда и др.), в микроэлектронике (для защиты печатных плат), в пищевой промышленности (в качестве упаковочного материала) и т.п.

3. Разработаны и апробированы методы контроля для технологии нанесения антиадгезионных покрытий, которые позволяют с высокой точностью определить наличие антиадгезионных свойств у формируемых и сформированных фторуглеродных покрытий на поверхности полимерных материалов.

**Достоверность результатов**, представленных автором, не вызывает сомнений и подтверждается использованием фундаментальных научных теорий, надежных физико-химических методов исследований. В целом, не подвергается сомнению и достоверность выводов соискателя по механизмам физико-химических процессов, лежащих в основе экспериментально обнаруженных эффектов и явлений. Результаты работы прошли хорошую апробацию на конференциях российского и международного уровня.

**Рекомендации по использованию результатов и выводов.** Полученные автором практические результаты могут быть рекомендованы для внедрения

на промышленных предприятиях, использующих традиционные технологии увеличения стойкости полимерных материалов к биологической деструкции.

Результатами диссертационной работы заинтересованы ООО «Ува-Молоко» (п. Ува) и Союз потребительских обществ Удмуртской Республики «УДМУРТПОТРЕБСОЮЗ» (г. Ижевск), что подтверждается письмами о заинтересованности в реализации проекта по созданию «активной» упаковки на основе фторуглеродных покрытий для увеличения сроков хранения продуктов питания.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация построена по традиционной схеме и состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 164 страницах машинописного текста, включая 68 рисунков, 26 таблиц и библиографию из 217 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы, основные научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведён анализ современных технологий защиты полимерных материалов от воздействия окружающей среды, в частности от биодеструкции. Показаны основные стадии развития биопленок и последствия их формирования на поверхности полимеров. Установлены основные факторы, влияющие на адгезию микроорганизмов.

Рассмотрены основные методы борьбы с биоплёнками, которые являются причиной биодеструкции, до их образования и после. Проанализированы различные технологии создания антимикробных и антиадгезионных по отношению к микроорганизмам покрытий. Отмечены перспективы использования антиадгезионных фторсодержащих покрытий, которые предотвращают процесс биодеструкции.

Во второй главе рассматриваются свойства модельных полимерных материалов, описан технологический процесс формирования фторуглеродных покрытий и методы исследования их свойств.

В качестве подложек для формирования антиадгезионных фторуглеродных покрытий были использованы: полиэтилентерефталат (ПЭТФ); полистирол (ПС), политетрафторэтилен (ПТФЭ).

Формирование фторуглеродных покрытий толщиной проводилось на вакуумной установке УВН-71-ПЗ, оснащенной двумя источниками ионов (ИИ-4-0,15).

Третья глава посвящена разработке процесса формирования антиадгезионных покрытий при использовании двухкомпонентных фторсодержащих газовых смесей. Установлено, что при использовании газовой смеси  $C_4F_8 + C_6H_{12}$  наблюдается область «переходных» процессов при содержании фторсодержащего компонента от 30% до 60%, как и при использовании смеси

$\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ . Данная область сопровождается увеличением скорости роста покрытия на подложке, а также значительным изменением радикалов в плазме при формировании покрытия.

Четвертая глава посвящена результатам исследования рельефа, химического состава и поверхностного заряда модельных полимерных материалов, модифицированных фторуглеродными покрытиями, а также приведены результаты исследования токсичности фторуглеродных покрытий.

При использовании газовых смесей  $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$  и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{C}_6\text{H}_{12}$  в области «переходных» процессов на ПЭТФ и на ПС наблюдается формирование специфического рельефа с периодической структурой и расстоянием между пиками неоднородности менее 250 нм.

В пятой главе приведены результаты исследования антимикробной активности и грибовстойкости фторуглеродных покрытий, а также влияния параметров поверхности фторуглеродных пленок на антимикробную активность.

Диссертация написана хорошим доступным и понятным языком, хотя и содержит некоторые синтаксические ошибки и опечатки.

По работе имеются следующие замечания:

- 1) В эмиссионных спектрах плазмы регистрируются линии и полосы возбужденных атомарных и молекулярных компонентов, а не пики.
- 2) На стр. 92 автор пишет: «происходит рост интенсивности излучения плазмы на длинах волн 486 нм, что соответствует увеличению содержания элемента H $\beta$ , и 656 нм – элемента H $\alpha$ ». Тогда как в этом случае нужно говорить о спонтанных излучательных переходах между электронными состояниями атомарного водорода  $4d^2D \rightarrow 2p^2P^0$  и  $3d^2D \rightarrow 2p^2P^0$ .
- 3) На стр. 93 автор пишет: «При исследовании плазмы  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{C}_6\text{H}_{12}$  также была выявлена область «переходных» процессов в диапазоне длин волн 425-430 нм, в которой происходит изменение пика интенсивности на длине волны 429 нм на пик 426 нм при увеличении фторсодержащего компонента в плазмообразующей смеси». В данном случае автор не приводит рассуждений или оценок, позволяющих ассоциировать интенсивность излучения частицы с ее концентрацией в плазме. Из анализа работ по молекуле  $\text{CF}_4$  можно заключить, что кроме ступенчатой диссоциации, в разрядах пониженного давления с высокой эффективностью протекают процессы диссоциативной ионизации и диссоциации с отщеплением атомов фтора. Если продуктами плазмохимических реакций являются атомы фтора в основном состоянии, они возбуждаются электронным ударом и хорошо проявляются в излучении, в том числе - в доступном автору диапазоне длин волн. В частности, линии атомов фтора 685.6 нм и 703.8 нм являются хорошо известными актинометрическими линиями. В спектрах излучения плазмы присутствуют многочисленные линии фтора (см. рис. 3.10). Автору следовало бы

- проанализировать изменение отношения интенсивностей основных излучающих компонентов плазмы. Тогда бы в предлагаемой автором методике оптической диагностики исследуемой системы можно было отказаться от использования в качестве критерия «интенсивности в относительных единицах на длинах волн» который имеет научную значимость только на данной установке с данной геометрией и данным регистрирующим прибором.
- 4) По-видимому, делать выводы об изменении концентрации углеводородных и фторуглеродных радикалов в плазме на основании изменения интенсивности излучения соответствующих полос излучения при существенном изменении состава плазмообразующей смеси несколько преждевременно. На интенсивность излучения, кроме концентрации частиц, влияют еще и условия возбуждения – константа скорости (через функцию распределения электронов по энергии) и концентрация электронов. При существенном изменении состава смесей  $\text{CF}_4 + \text{C}_6\text{H}_{12}$  и  $\text{C}_4\text{F}_8 + \text{C}_6\text{H}_{12}$ , скорее всего, изменяется и первое, и второе, и третье.
  - 5) На рисунке 3.12 для широкого диапазона длин волн приведены спектры пропускания полимерных образцов, модифицированных фторуглеродными покрытиями. Можно было попробовать по дифференциальным спектрам определить изменение концентраций различных функциональных групп в поверхностном слое. Такой подход существенно информативнее обсуждения изменения интегральных коэффициентов пропускания полимеров, модифицированных фторуглеродной плёнкой.

Отмеченные замечания не снижают достоверности и важности полученных в диссертации результатов.

Результаты диссертации докладывались на 36 российских и международных симпозиумах, конференциях, выставках и представлены в 12 статьях в журналах, включенных в международные системы цитирования или входящих в перечень ВАК.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертационной работы.

Диссертационная работа «Исследование и разработка процессов модификации поверхности полимерных материалов с использованием двухкомпонентных фторсодержащих газовых смесей при пониженном давлении» соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №482, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Щур Павел Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение.

Официальный оппонент  
заведующий кафедры технологии приборов и  
материалов электронной техники  
ФГБОУВО «ИГХТУ»,  
кандидат химических наук, доцент

С.А. Смирнов

Сведения о составителе отзыва:

Смирнов Сергей Александрович

кандидат химических наук (02.00.04 – физическая химия)  
почтовый адрес: 153000, г. Иваново, Шереметевский просп., 7  
тел.: +7(961) 1188456

адрес электронной почты: sas@isuct.ru

наименование организации: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования «Ивановский  
государственный химико-технологический университет»

должность: заведующий кафедры технологии приборов и  
материалов электронной техники.

Подпись С.А. Смирнова удостоверяю:

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

к.э.н.



А.А. Хомякова

«18» ноября 2022 г.

Адрес организации:

153000, г. Иваново, Шереметевский просп., 7

Тел.: +7(4932) 329241

rector@isuct.ru

https://www.isuct.ru/