

30 04 2021 828

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Горностая Олексія Володимировича на тему "**Закономірності отримання наночастинок Ag і Cu з парової фази у вакуумі в рідких та на порошкоподібних матрицях біомедичного призначення**", представлену на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю **05.02.01 – матеріалознавство**. Галузь знань 13 "Механічна інженерія".

Друга половина ХХ століття стала початком бурхливого розвитку нанотехнологій. Внаслідок розмірного ефекту наночастинок проявляють унікальні властивості, які нехарактерні для масивних об'єктів. Наявність специфічних властивостей таких матеріалів відкриває широке поле їх застосування в різних галузях промисловості. На сьогоднішній день ведуться зокрема дослідження в області діагностичного, терапевтичного і профілактичного застосування наночастинок металів та їх сплавів в медицині та фармакології. Наночастинок золота, срібла, міді, заліза, цинку використовуються для візуалізації різноманітних клітин при діагностуванні, для адресної доставки лікарських препаратів і в якості термічних мішеней для впливу на злоякісні пухлини. У країнах Європи, США, Японії та Китаю нанотехнології в медицині набули широкого розвитку. Для цього використовуються зокрема вакуумні методи отримання наноматеріалів, такі як магнетронне розпилення, імпульсне-дугове випаровування, катодне розпилення, іонно – плазмова технологія диспергування необхідних матеріалів. Широкі можливості для формування нанокристалічних структур відкриває електронно-променева технологія випаровування та конденсації парової фази різних матеріалів у вакуумі. Ця технологія дозволяє випаровувати метали зі значною швидкістю, яка значно перевищує цей параметр в існуючих вакуумних способах і яку можна достатньо просто контролювати. Тому дисертаційна робота Горностая О.В., яка присвячена отриманню наночастинок срібла і міді в рідких та на порошкових матрицях біомедичного призначення за допомогою електронно-променевого випаровування та конденсації у вакуумі та їх дослідженню в

залежності від технологічних параметрів є безумовно актуальною.

Актуальність та значущість роботи підтверджується також її зв'язком з державними науково – технічними програмами Національної академії наук України. Дисертація Горностая О.В. виконувалась відповідно до плану науково-дослідних робіт Інституту електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України в рамках тем: «Дослідження фізико – хімічних процесів отримання наноастинок систем метал (сплав) – газ (пар) у пористих матрицях неорганічних речовин, що видаляються» (1.6.1.84.05), «Розробка наукових засад електронно-променевих технологій отримання твердо- та рідкофазних медичних субстанцій з нанорозмірною структурою» № ДР 0110U001628 (2010-2012 рр.); «Дослідження фізико-хімічних процесів конденсації дискретних наноструктур металічних систем на поверхні порошків органічних та неорганічних речовин» № ДР 0112U001511 (2012-2016 рр.); «Інформаційна технологія прогнозування, дизайну та оптимізації нових ефективних противірусних нанопрепаратів: нанесення нанорозмірних металів на поверхні органічних сполук та їх дослідження» № ДР 0118U005290 (2018-2019 рр.).

Дисертаційна робота Горностая О.В. загальним об'ємом 141 сторінка машинописного тексту складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, переліку використаної літератури із 163 найменувань, містить 43 рисунки та 10 таблиць. Матеріали дисертаційної роботи викладені у 16 публікаціях, з яких: 3 статті у профільних наукових виданнях, що затверджені нормативними документами МОН України; 3 статті в наукових періодичних виданнях інших держав, які внесені до реєстру міжнародних наукометричних баз даних; 4 патенти України на корисну модель; 6 тез доповідей на національних і міжнародних науково-технічних конференціях.

У вступі наведена загальна характеристика дисертації, показана актуальність теми, визначені мета та задачі роботи, що розв'язувалися для її досягнення, сформульована наукова новизна та практичне значення одержаних результатів.

Відображено особистий внесок автора, надано інформацію про апробацію результатів досліджень, показано структуру та обсяг дисертації.

Перший розділ роботи присвячений аналізу літературних даних щодо сучасного стану розвитку нанотехнології, класифікації наноматеріалів, розгляду структури і властивостей наночастинок срібла і міді, методів отримання та прикладів їх застосувань. Проаналізовано основні проблеми їх одержання і вплив технологічних параметрів на фізико-структурні характеристики наночастинок. Показано переваги методу фізичного осадження з парової фази та обґрунтовано вибір методу електронно-променевого випаровування і конденсації у вакуумі для отримання наночастинок. Проведено відбір рідких і порошкових матриць. На основі літературного огляду автором обґрунтована необхідність проведення відповідних досліджень, сформульована мета роботи, а саме: встановлення закономірностей отримання стабільних наночастинок срібла та міді в композиціях з матрицею-носієм, що мають біологічно активні властивості методом електронно-променевої технології. Для досягнення поставленої мети сформульовані задачі досліджень. Слід відзначити, що поставлені дисертантом в роботі основні задачі досліджень є слушними і в сукупності забезпечують досягнення наукових і технічних результатів, які заявлені в меті роботи.

У другому розділі дисертації автор докладно розглядає характеристики лабораторної електронно – променевої установки, яка використовувалась для випаровування срібла та міді. Представлено розроблені і застосовані схеми випаровування з направленням парового потоку згори вниз, що дозволило осаджувати паровий потік як на поверхнях рідких матриць-носіїв, так і на поверхнях порошкових матеріалів. Рідка матриця, яка перемішується зі сталою швидкістю під час осадження парового потоку, розміщується у мідному водоохолоджувальному тиглі, щоб запобігти надмірному перегріванню цього матеріалу. У випадку порошкового варіанту матеріал матриці знаходиться в обертовому барабані, що розташований під кутом. Розроблена конструкція графітового випарни-

ка для непрямого нагріву, плавки і випаровування обраних для дослідження сферичних навісок металів, які мали постійну площу поверхні і масу задля забезпечення повторюваності отриманих структур і концентрації. Для дослідження морфології наночастинок срібла і міді, елементного та фазового складу, структури і фізичних властивостей застосовувались лазерна кореляційна спектроскопія, просвічуюча і растрова електронна мікроскопія, атомно-абсорбційна спектроскопія, рентгеноспектральний аналіз, спектрофотометрія, комп'ютерний аналіз зображень за допомогою комплексу комп'ютерних програм Media Cybernetics Image Analysis Program і Statgraphics. Підібрані матеріали рідких і порошкових матриць. В'язкість рідких матриць-носіїв, яка була важлива для визначення розміру частинок, досліджувалась за допомогою віскозиметра Пінкевича. Використання автором широкого набору сучасних методів дослідження дозволило отримати великий обсяг необхідної інформації щодо структурних та фізичних характеристик наночастинок срібла та міді і надало цій інформації достатню достовірність.

У третьому розділі дисертації подані результати досліджень морфології та структурних характеристик наночастинок срібла і міді в дисперсних системах мономерів та в жирних оліях. Дослідження зразків колоїду гліцерин – срібло за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії дозволило дисертанту визначити морфологію та дисперсність наночастинок срібла. Визначено, що наночастинки мають переважно сферичну форму з середнім розміром 22 нм. Відносний діапазон розподілу за розміром становить від 10 до 90 нм, при цьому 96% частинок срібла мають розмір від 10 до 50 нм. Наночастинки розміром ≥ 40 нм мають еліпсоїдну форму внаслідок процесів коалесценції менших частинок між собою. Неоднорідність контрастності зображення мікроструктур, таких як присутність світлих і темних секторів в окремій частинці срібла, свідчить про полікристалічну структуру. Дисертантом досліджено також вплив технологічних параметрів

осадження, таких як тривалість осадження і сила струму електронного променя на структуру і середній розмір наночастинок металів. Показано, що середній розмір частинок зменшується при зростанні швидкості випаровування. Аналогічні результати отримані при дослідженні колоїдів політетрагідрофуран- срібло або мідь. На основі отриманих даних автор приходить до висновку, що зміна розміру наночастинок при осадженні направленої парового потоку на поверхню рідкої матриці за допомогою електронно-променевої технології корелює зі швидкістю випаровування і не залежить від виду рідкої матриці. Результати досліджень морфології і структури наночастинок срібла в 5 - ті типах жирних олій свідчать, що вони мають близьку до сферичної форму розміром 30...70 нм і полікристалічну структуру.

У четвертому розділі досліджувалась морфологія і структурні характеристики наночастинок срібла і міді на поверхні порошоків тальку і фармацевтичних речовин, таких як амбен, аміксин, ремонтадин, амізон, арбідол. Проведено аналіз впливу швидкості перемішування на зміну розміру фракцій порошку на прикладі тальку. Знайдено, що тальк не перемелюється і практично зберігає розмір фракції при швидкості обертання 120 об./хв, яка була підібрана емпіричним шляхом. Направлений паровий потік срібла і міді осаджувався на тальк в залежності від потужності електронного променя з тим, щоб отримувати дискретні і суцільні металеві покриття на порошковій речовині. Результати структурного аналізу дискретних покриттів срібла і міді свідчать, що середній розмір частинок складає 21 та 19 нм відповідно. Частинок дискретного покриття мають переважно сферичну форму. На прикладі системи аміксин – срібло проведено роботи з визначення повторюваності отримання середнього розміру наночастинок металу при його різних концентраціях. Отримані результати свідчать, що збільшення концентрації призводить до зменшення повторюваності середнього розміру наночастинок. Досліджувався також вплив швидкості і тривалості випа-

ровування срібла і міді на розмір і форму осаджених на порошкові матеріали частинок цих металів. Встановлено, що дискретне покриття на порошку талька, яке сформовано на протязі 180сек, складається з наночастинок округлої форми.

Збільшення часу осадження металу до 250сек призводить до формування подовжених частинок металу, а при тривалості 280сек утворюються червоподібні структури, що зумовлено бічним ростом наночастинок. Збільшення швидкості осадження призводить до зменшення середнього розміру частинок. Дослідження розміру наночастинок срібла і міді на порошках біомедичного призначення показало, що середній розмір частинок срібла становить: арбідол – 31 нм, аміксин – 19 нм, амізон – 33 нм, а для частинок міді: арбідол – 8 нм, аміксин – 44 нм, амбен – 18 нм. Встановлено, що нанокompозити аміксину з частинками срібла і міді знижують токсичність речовини на 25% з 15...20 мг/кг металевої компоненти при зберіганні рівня її противірусної активності.

У п'ятому розділі приведено результати практичного застосування наноструктурних частинок срібла і міді в рідких матрицях мономерів та жирних олій. Досліджувалась стабільність середнього розміру наночастинок відносно їх агрегації в дисперсних системах мономерів у часі. У всіх досліджених дисперсних системах спостерігається ріст середнього розміру частинок з часом. Для систем гліцерин – срібло ріст відбувається упродовж 10 діб, а для систем гліцерин – мідь упродовж 7 діб, що підтверджується утворенням осаду внаслідок седиментації. Використання поверхнево активних речовин у якості стабілізатора запобігає процесу агрегації. Середній розмір наночастинок срібла і міді в системі гліцерин – полівінілпіролідон залишається стабільним упродовж 550 діб. В дисперсних системах на основі політетрагідрофурана спостерігається збереження середнього розміру упродовж 250 діб, як для наночастинок срібла, так і міді, що пояснюється переходом цієї речовини у тверду фазу при температурі 23°C, утворюючи нанокompозит з частинками металу. Дослідження стабільності роз-

міру наночастинок срібла в дисперсних системах жирних олій у часі також свідчать про збільшення їх розміру. Спостерігається формування осаду і зміна кольору. Дані процеси прискорюються при світловому, тепловому і іонізуючому випромінюванні. Сформовані також поліуретанові плівки з вмістом наночастинок срібла 68 мг/кг, міді – 200 мг/кг та їх суміші: срібло – 308 мг/кг та міді – 667 мг/кг. Отримані зображення мікроструктури свідчать про те, що розподіл наночастинок срібла в об'ємі поліуретановій плівки не є однорідним. Максимальна кількість наночастинок спостерігається по границям жорстких доменів. Розмір сферичних частинок срібла знаходиться в інтервалі 10...70 нм при середньому розмірі 22 нм. Дослідження металовмісних поліуретанів з наночастинками срібла, міді та їх суміші показали, що плівки виявляють підвищені бактерицидні властивості по відношенню до грампозитивних та грамнегативних бактерій, а також до дріжджоподібних грибів, стійких до антибіотиків. Результати свідчать, що чутливість штамів мікроорганізмів до срібла і міді прямо пропорційно залежить від концентрації металевих наночастинок. Показано також, що жирні олії з наночастинками срібла мають значно ширший спектр антибактеріальної активності, затримаючи ріст восьми мікробних культур найпоширеніших штамів мікроорганізмів. Для олії з частинками срібла підтверджена фунгіцидна активність проти штамів грибів. Найбільшу затримку росту колоній мікроорганізмів викликає лляна олія з наночастинками срібла. Таким чином, можна зробити висновок, що отримані в роботі результати мають велику практичну цінність, дозволяючи значно розширити лікувальні властивості медичних препаратів.

Загальні висновки до дисертаційної роботи повністю висвітлюють отримані в роботі наукові і практичні результати.

По дисертаційні роботі слід зробити деякі зауваження:

- відсутня розшифровка медичних термінів в тексті дисертації, що затрудняє розуміння суті висловлювань, зроблених автором, тим паче що дисертант подав

свою роботу на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук;

- невідповідність цифрових позначень і деталей схеми імпульсної дугової установки (рис. 1.4);

- не завжди ретельно зроблено переклад тексту: наприклад, на рисунку 2.3 замість "живлення катоду" написано "харчування катоду", "поверхня зливка" замість "поверхня зливка", "оптимальна розгортка променю" замість "оптимальна розвертка променю";

- не зрозуміло, куди дівається решта металу при використанні графітового випарника з направленим паровим потоком, ККД якого складає 36... 40% при вертикальній схемі і 16... 18% при кутовій схемі;

- в тексті замість рисунку 44в подано рисунок 11в;

- чому в тексті дисертації температура на графіках дана в градусах Цельсія, а в тексті – в градусах Кельвіна;

- надмірне використання в тексті дисертації іноземних слів замість вітчизняних: наприклад, солюбілізована фаза, спектри екстинції і т.д.

Не зважаючи на зроблені зауваження можна сказати, що дисертаційна робота Горностая О.В. має закінчений характер, достовірність наведених даних визначається ретельністю виконання експерименту з використанням сучасних фізичних методів. Розроблені автором наукові положення обґрунтовані. Це ж можна сказати і про висновки дисертації. Зауваження, які було зроблено по ходу розгляду дисертації, не мають кваліфікаційного характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Публікації і автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.

Підсумовуючи вищесказане вважаю, що дисертаційна робота Горностая Олексія Володимировича "Закономірності отримання наночастинок Ag і Cu з парової фази у вакуумі в рідких та на порошкоподібних матрицях біомедичного призначення" за обсягом експериментальних даних та теоретичних узагальнень повністю відповідає сучасному рівню розвитку технічних наук та вимогам пунктів

9, 11 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 щодо кандидатських дисертацій, а її автор Горностаї Олексій Володимирович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук по спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук,
провідний науковий співробітник відділу
фізики міцності і пластичності
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України

А.В. Демчишин

Підпис д.т.н. А.В. Демчишина засвідчую
Учений секретар Інституту проблем
матеріалознавства НАН України
к.ф.-м.н.



В.В. Картузов