

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный химико-
технологический университет»



М.Ф. Бутман

10 ноября 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертации Аунга Мьят Хеина, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук на тему:
«ГИБРИДНАЯ ПЛАЗМА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ КАК ИНСТРУМЕНТ КОМБИНИРОВАННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ БИОСОВМЕСТИМОСТИ»,
по специальности 01.04.08 – Физика плазмы

В последние годы плазмохимический способ модификации поверхности материалов находит все большее применение в различных областях науки и техники. Воздействие плазмы на поверхность полимерных материалов позволяет изменять различные свойства поверхности: адгезионные свойства, износостойкость, электризуемость, окрашиваемость и другие. Несмотря на огромное количество работ исследователей по всему миру по теме плазмохимической обработке полимеров на сегодняшний день в данной области остается много вопросов. Одной из задач, требующих решения, является возможность придания биосовместимости современным полимерам путем воздействия низкотемпературной плазмы на их поверхность.

Решению этого вопроса применительно к обработке полиметилметакрилата и силиконовой резины посвящена диссертация Аунга Мьят Хеина.

Тема диссертационной работы, несомненно, **актуальна**.

Структура и содержание диссертации.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, описания материалов и методов, четырех глав с экспериментальными данными, выводов и списка литературы. Содержание работы изложено на 123 страницах, включая 37 рисунков и 6 таблиц. Список литературы состоит из 273 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели, задачи исследования, выносимые на защиту положения, обоснована научная новизна и практическая значимость.

Первая глава содержит подробный обзор литературы, в котором рассмотрены примеры применения плазмы для модификации поверхности полимеров, рассмотрены известные способы и механизмы модификации полимеров в низкотемпературной плазме (НТП). Отдельно рассмотрены работы по использованию НТП для получения материалов с повышенной биосовместимостью и биоактивностью, которые представляют интерес в медицине и биологии. Результатом анализа литературы является формулировка нерешенных проблем и постановка задач диссертационной работы.

Глава 2 содержит обоснование выбора полимерных материалов и плазмообразующих сред для исследования.

В работе были использованы следующие полимеры:

1. Стоматологическая пластмасса «Villacryl Н Plus» («Жермак», Италия) на основе полиметилметакрилата (ПММА), полученная путем горячей полимеризации;
2. Силиконовая резина (ГОСТ 17133-83) – материал, часто применяемый для изготовления дренажных трубок, имплантируемых дренажных систем и проводов, катетеров, зондов, имплантатов для глазной хирургии.

Описаны методы исследования структуры, химического состава поверхности и биологической активности полимеров.

В главе 3 подробно описан разработанный плазмохимический реактор для генерации плазмы гибридного типа. Это важный раздел, поскольку причиной всех изменений в обрабатываемом полимере является плазма. Гибридный пучково-плазменный реактор был разработан как автоматически управляемая система с диагностическим комплексом, отображающим данные о режимах работы реактора, основных свойствах плазмы и параметрах обработки материалов, прежде всего – о температуре в критически важных зонах реакционного объема. Реактор имеет несколько подсистем:

- генератор электронно-пучковой плазмы, основными элементами которого являются электронная пушка, источник ее питания и выводное устройство.
- генератор ВЧ-плазмы;
- система подачи газа;
- вспомогательные системы, включая вакуумные насосы, защиту от рентгеновского излучения, систему охлаждения и некоторые другие.

Контроллер электронного пучка управляет работой электронной пушки и источника высокого напряжения. Он поддерживает ток пучка электронов и ускоряющее напряжение в соответствии с заданными параметрами.

ВЧ-сигнал подается на активный электрод системы от ВЧ-генератора через согласующий блок, который компенсирует изменение нагрузки при начале инжекции электронного пучка или изменении его тока.

Диагностический комплекс реактора обеспечивает непрерывный мониторинг процесса обработки. Используется оптический ИК-пирометр Optris LS (Optris GmbH, Германия), масс-спектрометр HALO 201-RC (Hiden Analytical, Великобритания), оптические спектрометры УФ-, видимого и ИК-диапазонов AvaSpec-2048-2 и AvaSpec-NIR256-1.7 (Avantes, Нидерланды).

С целью снижения трудоемкости экспериментальных исследований было проведено компьютерное моделирование генерации плазмы в объеме реакционной камеры.

В главе 4 представлены результаты вычислительных экспериментов. Были рассчитаны: профили температуры стенки реакционной камеры, пространственное распределение энерговыведения в реакционной зоне, рассчитаны концентрации и потоки активных частиц плазмы на поверхность реакционной камеры.

Изучена возможность управления температурой полимерного образца и потоками активных частиц на его поверхность посредством регулирования давления плазмообразующего газа и изменением режима сканирования электронного пучка.

Расчеты показали, что профиль энерговклада, температура внутренней стенки коаксиального реактора, в котором происходит модификация образцов, и потоки частиц, падающих на эту стенку, не постоянны вдоль оси, и, следовательно, однородность обработки материалов не гарантируется. Положение максимумов потоков атомарного и синглетного кислорода, падающих на поверхность полимерного образца, не обязательно совпадает с положением максимума энерговыведения.

Одним из способов управления пространственным распределением энерговклада является варьирование давления плазмообразующего газа. Для верификации метода были проведены прямые измерения температуры модельной титановой трубы. Измерения показали, что профиль температуры вдоль оси имеет максимум, и местоположение этого максимума зависит от давления плазмообразующего газа и от угла начальной расходимости электронного пучка. Таким образом, выбирая давление и угол начальной расходимости электронного пучка, можно регулировать температуру обработки материалов и однородность условий обработки во всей зоне реакции.

В главе 5 представлены экспериментальные результаты пространственного распределения интенсивности свечения различных зон ВЧ-разряда в реакторах различной конфигураций и спектрального состава излучения гибридной плазмы. Установлено что инжекция электронного пучка значительно расширяет диапазон рабочих давлений

реакторов гибридного типа. Так же при инъекции электронного пучка значительно изменяется спектральный состав излучения плазмы.

Глава 6 посвящена изучению изменения поверхностных свойств ПММА и силиконовой резины, обработанных в гибридной плазме. Здесь приведены данные о контактных углах смачивания водой и дийодметаном и обсуждаются полученные результаты по свободной поверхностной энергии ПММА, а также стабильность свойств поверхности модифицированных полимеров в процессе хранения.

Краевой угол смачивания водой модифицированного в плазме кислорода ПММА понижался по сравнению с исходными образцами, что свидетельствует об улучшении гидрофильных свойств. Значительное уменьшение угла смачивания отмечалось уже после 2 минут обработки. Полная свободная поверхностная энергия увеличивалась с длительностью плазмохимического воздействия. При этом значение полярной компоненты поверхностной энергии возрастало, что, по-видимому, связано с формированием на поверхности ПММА кислородсодержащих полярных групп (C=O, -COOH, -OH и др.), в то время как вклад дисперсионной компоненты уменьшался.

Также была исследована стабильность гидрофильных свойств модифицированного ПММА в процессе хранения. Наиболее значительные изменения угла смачивания водой модифицированной поверхности ПММА произошли в течение первых 72 ч после обработки плазмой. Хотя небольшое снижение угла смачивания водой при увеличении времени хранения до 7 дней продолжалось, его конечное значение не достигало исходного значения, для немодифицированного ПММА. Такая же зависимость от времени хранения образцов наблюдалась и для полной поверхностной энергии.

Обработка в среде гексафторида серы увеличивала гидрофобность ПММА, что выражалось в возрастании контактного угла смачивания по воде до $125,8 \pm 1,5$ градусов и уменьшении поверхностной энергии до $5,02$ мДж/м². Данный эффект сохранялся в по крайней мере в течение четырех недель после обработки гибридной плазмой и значение краевого угла оставалось стабильным.

При увеличении времени обработки силиконовой резины в гибридной плазме кислорода с 2 до 5 мин контактный угол по воде у данного полимера уменьшается с 97° до 52° по сравнению необработанным образцом, а свободная поверхностная энергия увеличивается (с 17 до 39 мДж/м²).

В отдельной части главы дана характеристика биосовместимости модифицированных в гибридной плазме полимерных материалов в экспериментах на клеточных структурах, приведены результаты применения съемных протетических конструкций в клинической стоматологии.

Показано, что комбинация двух источников ионизации газа, реализованная в предлагаемом плазмохимическом реакторе дает лучшие результаты по производству материалов с повышенной и стабильной во времени биосовместимостью, чем традиционные виды газового разряда по отдельности.

Перспективность разработанного способа модификации полимерных материалов для практической клинической стоматологии была продемонстрирована при курировании пациентки, прошедшей хирургическое лечение, и гамма-терапию рака слизистой оболочки щеки. Применение съемных протезов, изготовленных из ПММА и прошедших обработку в кислородной ГП, способствовало регрессии красного плоского лишая и воспаления на слизистой оболочке полости рта и предотвращало рецидивы этих патологических процессов. Таким образом, ГП является эффективным и перспективным инструментом для использования в практической стоматологии и челюстнолицевой хирургии.

Основные результаты и выводы, сформулированные в заключение работы, соответствуют цели и задачам исследования, обоснованы выполненными экспериментами и расчетами.

Диссертация не свободна от недостатков. Ниже приводятся некоторые из них.

Замечания:

1. В тексте пропущена ссылка на рис. 1.1.2.
2. К сожалению в тексте диссертации большое количество грамматических, орфографических и синтаксических ошибок и опечаток: с. 2, 3, 4, 6, 7, 10, 12, 13, 15, 16, 18, 21, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 34, 36, 38, 40, 41, 42, 43, 44, 47, 51, 53, 60, 61, 64, 67, 69, 70, 73, 74, 75, 78, 79, 83, 84, 86, 87, 90, 91, 92
3. На странице 29 непонятны единицы и метод измерения твердости.
4. На странице 66 приведена простейшая кинетическая схема, использованная для расчета концентраций нейтральных компонентов плазмы кислорода состоящая всего из шести реакций и нигде не приведена полная схема для 12 компонентов плазмы с числом реакций 39. Аргумент что можно ограничиться упрощенной моделью (6 процессами) для расчета потоков частиц из-за не более чем 20% различия с результатами расчетов по полной кинетической модели не достаточно убедителен. И в сокращенной и в полной кинетической модели могут отсутствовать одинаковые критически важные процессы для расчета концентраций компонентов.
5. Не понятна подпись к рис. 4.3.2.
6. На странице 76 непонятная фраза – «в масс-спектре воздуха присутствует остаточный азот».

7. На странице 77 перепутаны подписи масс-спектров на рис. 5.1.2 и рис. 5.1.3.
8. На странице 78 пик с массовым числом 16 а.е.м. скорее соответствует атомарному кислороду, а не O_2^{2+}
9. На странице 87 – угол увеличивается с 97 до 52 градусов?

Перечисленные замечания не снижают важности и достоверности полученных результатов.

Можно выделить **основные, на наш взгляд, научные результаты:**

1. Создан не имеющий аналогов реактор, позволяющий проводить исследования гибридной плазмы для решения задач обработки материалов и изделий медицинской техники.
2. Получены новые экспериментальные данные об изменении поверхностных свойств стоматологической пластмассы на основе полиметилметакрилата и силиконовой резины под воздействием гибридной плазмы.
3. Найдены и проанализированы связи эффекта повышения биосовместимости полимерных материалов и изделий при пучково-плазменной модификации с условиями их обработки.
4. Разработан оригинальный способ управления энерговыведением в реакционной зоне плазмохимического реактора гибридного типа, основанный на специальных алгоритмах управления углом начальной расходимости инжектируемого в нее пучка.

Основные научные положения работы прошли апробацию на российских и международных научных конференциях. Результаты, полученные в ходе работы над диссертацией, опубликованы в 12 печатных работах, в том числе 7 статьях в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК. Основные положения и выводы диссертационной работы с достаточной полнотой отражены в опубликованных работах.

Результаты диссертационной работы могут использоваться в исследовательских, проектных и конструкторских организациях, работающих в области исследования и применения плазменных систем (ИОФ РАН, ИСЭ РАН, МГУ, МГТУ, МРТИ РАН, ФТИ РАН, ИКИ РАН, ИНХС РАН, ТРИНИТИ, ОИВТ РАН, ИСПИМ РАН, К(П)ФУ, КНИТУ, ИГХТУ и др.).

Диссертация Аунга Мьят Хеина представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует всем критериям, установленным п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней № 842 от 24.09.2013 г. Задачи и содержание работы отвечают паспорту специальности 01.04.08 – Физика плазмы. Ее автор заслуживает присуждения искомой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.08 – Физика плазмы.

Автореферат соответствует содержанию диссертационной работы.

Диссертационная работа Аунга Мьят Хеина была заслушана на расширенном научном семинаре кафедры технологии приборов и материалов электронной техники ИГХТУ 8 октября 2019 г, протокол № 2.

Заведующий кафедрой технологии приборов и
материалов электронной техники
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Ивановского государственного
химико-технологического университета»,
кандидат химических наук

С. А. Смирнов

Сведения о составителе отзыва:

Смирнов Сергей Александрович, кандидат химических наук, доцент, почтовый адрес: 153000 Иваново, Шереметевский проспект, д.7, тел.: +7(961)1188456, адрес электронной почты sas@isuct.ru, наименование организации: Федеральное государственное бюджетно образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ФГБОУВО «ИГХТУ»), должность: заведующий кафедрой технологии приборов и материалов электронной техники

Подпись к.х.н. С.А. Смирнова удостоверяю

Ученый секретарь ИГХТУ
кандидат экономических наук



А.А. Хомякова

Адрес организации: 153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7,
тел. +7(4932) 41-79-95,
e-mail: rector@isuct.ru