

До спеціалізованої вченої ради Д. 26.182.02  
при Інституті електрозварювання  
ім. С.О. Патона НАН України,  
03150 м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11

### ВІДГУК

офіційного опонента **Макогона Юрія Миколайовича** на дисертаційну роботу **Горностая Олексія Володимировича** «**Закономірності отримання наночастинок Ag і Cu з парової фази у вакуумі в рідких та на порошкоподібних матрицях біомедичного призначення**», яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство

#### **Актуальність теми дисертаційної роботи**

Стрімкий розвиток сучасної фізики нанорозмірних матеріалів та нанотехнологій обумовлено тим, що з переходом в область наноматеріалів, завдяки розмірному фактору, відкриваються широкі можливості створення нового класу матеріалів і пристроїв, що працюють на інших принципах, не характерних для масивних матеріалів, і знаходять застосування в різних областях знань, таких як: фізика, хімія, матеріалознавство, біологія, медицина, електроніка та енергетика. Розвиваються нанометалознавство, наноелектроніка, спінтроніка. Характерною особливістю наночастинок є порівнянність об'ємної енергії з поверхневою. Тому, важливим є врахування не тільки поверхневих явищ, а й їх розмірної залежності. Для отримання нанорозмірних структур, які можуть бути використані в якості функціональних матеріалів з необхідними властивостями, потрібні дослідження фізичних механізмів і закономірностей формування їх фазового складу, структури, а також оцінка впливу розмірного фактора. Це актуально також для різних галузей медицини, де зростає використання наночастинок металів, властивості яких залежать від форми, розміру, концентрації, хімічного складу і способу отримання. Важливим практичним завданням, окрім синтезу наночастинок, є їх стабілізація, зберігання і внесення наночастинок у використовуваний матеріал. При цьому потрібно дотримуватися екологічної безпеки існуючих методів і зменшити неконтрольоване потрапляння наночастинок в навколишнє середовище.

Таким чином, тема дисертаційної роботи Горностая О.В. є актуальною і своєчасною, як для розвитку фундаментальних досліджень, так і практичних додатків. Робота Горностая О.В. виконувалася в рамках 4 державних наукових бюджетних проектів за тематикою дисертаційної роботи. В результаті виконання цих науково-дослідних проектів отримано ряд нових наукових результатів. Робота є узагальненням цілеспрямованого вивчення процесів синтезу наночастинок срібла і міді, їх структурних характеристик і оцінкою біологічно активних властивостей. Вносить вагомий внесок в розвиток технології створення функціональних (бактеріостатичних) матеріалів для медичних виробів (катетерів, дренажів, плівок і т. д.) і застосування в медицині і фармації.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність та новизна.** Обґрунтування та достовірність наукових положень і висновків дисертації забезпечено використанням сучасних експериментальних методів досліджень: лазерної кореляційної спектроскопії, трансмісійної електронної мікроскопії, растрової електронної мікроскопії, полуменевої атомно-абсорбційної спектрометрії, рентгеноспектрального аналізу, спектрофотометрії, комп'ютерного аналізу зображень та обробки статистичних даних за допомогою комплексу комп'ютерних програм «MediaCyberneticsImageAnalysisprogram» Image-ProPlusVersion 6.0 і Statgraphics.

#### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Вперше отримані дисперсні системи з НЧ срібла та міді за допомогою електронно-променевого одностадійного методу: гліцерин – Ag (11...43 нм), гліцерин – Cu (27...59 нм), ПТГФ – Ag, (32 нм), ПТГФ – Cu (58 нм), олія льону – Ag (33 нм), олія кедру – Ag (59 нм), олія амаранту – Ag (38 нм), олія кавуну – Ag (28 нм). Отриманні НЧ мають полікристалічну структуру, форму приплюснутих сфероїдів та проявляють пригнічувальну дію на ріст і розмноження штамів мікроорганізмів (бактерій, грибів, міксоміцетів), яка корелюється з концентрацією наночастинок.

2. Вперше отримані дискретні покриття металів на поверхні порошкоподібних матеріалів неорганічного і органічного походження (тальк,

амбен, аміксин, амізон, арбідол, ремонтадін) з середнім розміром НЧ Ag (14...33 нм) та Cu (40...68 нм). Отримані НЧ зменшують на 25% цитотоксичний вплив медичних субстанцій та посилюють противірусну активність у 1,7...5,1 раз.

3. Встановлено наступні закономірності зміни середнього розміру (СР) наночастинок срібла та міді з часом при кімнатній температурі: в дисперсних системах ПТГФ - Ag, ПТГФ - Cu зафіксована стабільність СР упродовж 250 діб; в гліцерині насиченому НЧ Ag та Cu спостерігається зміна СР унаслідок процесу агрегації НЧ після 7 та 10 діб; при додаванні в дисперсну систему поверхнево активних речовин зафіксована стабільність СР упродовж 550 діб; в жирних оліях процес агрегації НЧ Ag відбувається після 30...180 діб.

**Практична цінність.** Результати роботи мають суттєве наукове та практичне значення. Теоретично розрахована й експериментально підтверджена залежність між часом осадження та кількістю сконденсованого матеріалу. Це дає змогу технологічно контролювати синтез наночастинок срібла та міді і отримувати дисперсні системи з попередньо заданою концентрацією наночастинок в діапазоні від 10...1000 мг/л. Вперше отримано стабільні дисперсні системи з наночастинками срібла і міді на основі політетрагідрофурану молекулярною масою 1000 г/моль, який є складовим компонентом для виготовлення поліуретанових виробів медичного призначення: катетерів, трубок, дренажів та інших матеріалів з біоактивними властивостями. Вперше отримані дискретні нанорозмірні покриття металів на поверхні порошкоподібних матеріалів неорганічного і органічного походження з середнім розміром 14...33 нм Ag, 40...68 нм Cu.

**Повнота опублікованих результатів дисертації.** За темою дисертаційної роботи Горностая О.В. опубліковано 16 робіт, 6 статей у фахових вітчизняних та закордонних періодичних виданнях, з яких 1 стаття у виданні, що входить до міжнародної наукометричної бази даних Scopus, тези 6-ти доповідей на науково-технічних конференціях, а також 4 патенти України на корисну модель.

Автореферат виконано відповідно до вимог ДАК МОН України. В ньому викладена основна суть проведених наукових досліджень, а також наведені висновки та список публікацій. В цілому зміст автореферату дисертаційної роботи адекватно відображає головну суть виконаної роботи.

**Структура дисертації, мова і стиль викладу.** Дисертаційна робота Горностая О.В. викладена логічно, зрозуміло з достатнім обсягом ілюстративного матеріалу для розуміння наукових положень і результатів.

**Оцінка змісту роботи.** Дисертаційна робота Горностая О.В. складається з анотації, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку літератури. Повний обсяг дисертації складає 141 аркуш, включає 10 таблиць, 43 рисунки, **163 посилання на літературні джерела опубліковані не раніше 2000 року.**

У **вступі** дана коротка характеристика дисертаційної роботи, обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульована мета та визначені завдання дослідження, викладена наукова новизна і практична цінність отриманих результатів, відображений особистий внесок автора і представлена апробація результатів досліджень.

У **першому розділі** розглянуто сучасний стан розвитку нанотехнології, термінологію, класифікацію наноматеріалів, структуру, властивості наночастинок срібла, міді, області їх застосування та подано стисло характеристику існуючих методів їх синтезу. Проаналізовано переваги методу фізичного осадження з парової фази та обґрунтовано вибір методу електронно-променевого випаровування і конденсації у вакуумі для формування наночастинок. Проаналізовано проблеми формування наночастинок срібла і міді в рідких та на поверхні порошкоподібних матриць біомедичного призначення.

У **другому розділі** автором наведено характеристики технологічного обладнання електронно-променевої установки УЕ-142. Наведені приклади застосування технологічних схем та технічних прийомів випаровування. Представлені результати удосконалення устаткування для отримання дисперсних систем з наночастинками срібла та міді. Визначено ККД схеми випаровування.

Розглянуто методи дослідження структури і властивостей наночастинок металів, методики пробо-підготовки зразків. Обґрунтовано вибір матеріалів, що випаровуються та дисперсних матриць біомедичного призначення. Використані методики дослідження відповідають сучасному науковому рівню, що свідчить про достовірність отриманих результатів.

У **третьому розділі** отримані наночастинок срібла і міді в дисперсних системах на основі мономерів та рослинних олій. Встановлено структурні характеристики наночастинок: морфологія, розмір, форма, концентрація.

На основі аналізу літературних даних, експериментів і розрахунків автором встановлена залежність між технологічними параметрами методу електронно-променевого осадження у вакуумі та розміром наночастинок металів в рідких матрицях. Розмір наночастинок срібла, осаджених в об'єм гліцерину при ламінарному перемішуванні лінійно залежить від швидкості випаровування. При силі струму  $I = 15 \dots 24$  мА розмір частинок Ag змінюються в діапазоні 42...111 нм при осадженні парового потоку в об'єм гліцерину.

У **четвертому розділі** автором проведено дослідження морфології та структурних характеристик наночастинок срібла та міді отриманих на поверхні модельного порошку тальку та фармацевтичних субстанцій середній розмір отриманих наночастинок становить для Ag (14...33 нм) та Cu(40...68 нм) відповідно.

Показано, що середній розмір наночастинок срібла лінійно залежить від часу осадження на модельному порошку тальку. При часі осадження  $t = 180 \dots 280$  с розмір наночастинок Ag змінюються від 16 до 51 нм при силі струму електронного променя  $I = 18$  мА. Експериментально встановлено, що збільшення концентрації призводить до зменшення повторюваності середнього розміру наночастинок. Також зростання концентрації призводить до збільшення діапазону розподілу наночастинок срібла за розміром.

У **п'ятому розділі** автором дисертаційної роботи наведені результати дослідження стабільності відносно агрегації наночастинок срібла та міді в рідких матрицях мономерів та жирних олій. Встановлено дві закономірності зміни

значення середнього розміру наночастинок срібла та міді з часом. Для дисперсних систем на основі гліцерину та жирних олій час складає 7...10 діб та 30 діб відповідно, для політетрагідрофурану час становить не менше 250 діб.

Представлені результати досліджень структурних характеристик наночастинок в об'ємі поліуретанових плівок, синтезованої на основі отриманих дисперсних систем політетрагідрофурану. Встановлено збереження структурних параметрів наночастинок після полімеризації плівок, що дозволяє переробляти одержаний поліуретановий матеріал методом екструзії та виробляти на його основі катетери, дренажі та ін. прилади медичного призначення з функціональними властивостями.

Наведені результати оцінки протимікробної, протигрибкової та противірусної активності отриманих НЧ до поширених штамів мікроорганізмів.

#### **Щодо дисертаційної роботи можна висловити наступні зауваження:**

1. Окрім розміру наночастинок по дифракційним кільцям варто було б визначити розмір зерен (областей когерентного розсіювання) у них.
2. Не строго застосовуються матеріалознавчі терміни, наприклад:
  - а. ... «наявність в наночастинах **монокристалів (доменів)** з різною орієнтацією ...». Тобто, домени – це окремі кристаліти (зерна);
  - б. у той же час «Наночастинки срібла в поліуретановій плівці, не об'єднуються і зберігають вихідні структурні параметри, розподілені **по межах жорстких доменів** і ізольовані одна від одної.» У цьому випадку мається на увазі, що домени – окремі області аморфної підкладинки;
  - в. присутність світлих і темних секторів в окремих частинках свідчить про дефекти кристалічної структури у **вигляді доменів**, що також підтверджується присутністю концентричних кілець на електроннограмі. Тобто, в описі структури наночастинок слово домени має три значення.

3. Огляд літератури має занадто загальний характер, тобто багато місця відведено питанням, які не відображені в основному змісті дисертації (напр., пункт 1.1. Класифікація, фізичні причини властивостей, та області застосування наночастинок металів (с. 16-29)). У той же час недостатньо висвітлена література з сучасних методів синтезу наночастинок на поверхні порошків синтетичного і органічного походження, отримання яких фактично є метою проведених в роботі експериментальних досліджень.

4. У п. 1 наукової новизни «застосовано підхід отримання наночастинок срібла та міді з парової фази, який полягає в тому, що використовується осадження направлено парового потоку на поверхню рідких та порошкоподібних матриць-носіїв, що дозволяє підвищити ККД до 50%...». При цьому у висновках і в табл. 2.1 (с. 54) автор приводить значення ККД на рівні 36...40%, що значно менше вказаного значення в науковій новизні.

5. В роботі на рис. 3.13 і 4.11 (с. 87, 105) наведені результати вимірювання розмірів частинок отриманих в різних матрицях-носіях, проте дисертант не наводить достатнього пояснення, чому для різних матриць характерний різний розмір наночастинок.

6. В розділі 5 рис. 5.3 (с. 113) залежність середнього розміру наночастинок від часу витримки в дисперсних систем на основі жирних олій представлена тільки для наночастинок срібла, для наночастинок міді даних результатів не приведено, і не наведено пояснення, чому дисперсні системи на основі жирних олій не були отримані разом з наночастинками міді.

7. Автором, запропоновано новий продуктивніший метод синтезу наночастинок, про те було б вельми інформативно представити порівняльний аналіз продуктивності запропонованого методу з вже існуючими методами.

8. Дисертація написана зрозумілою мовою, але все, ж містить стилістичні неточності і незначні помилки. Наприклад, в авторефераті зустрічаються не розшифрування скорочення – на стор. 20 (ПВП) полівінілпіролідон.

Слід зазначити, що зазначені недоліки не знижують загальної високої оцінки дисертаційної роботи **Горностая О.В.**, яка обумовлена актуальністю її теми, вдалим вибором об'єктів та методів досліджень, науковою новизною і обґрунтованістю отриманих результатів.

### **Загальні висновки щодо дисертації.**

Виходячи з вищенаведеного, вважаю, що представлена дисертаційна робота Горностая О.В. за своєю актуальністю, новизною, обсягом виконаних досліджень, науковому рівню і значенням отриманих результатів відповідає всім вимогам п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 № 567, а її автор Горностає О.В. заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство.

Офіційний опонент,  
професор кафедри фізики металів  
Інституту матеріалознавства та  
зварювання ім. Є.О. Патона  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
.д.т.н., проф.



Ю. М. Макогон

Підпис доктор технічних наук, проф.

Макогона Ю.М. засвідчую:

Вчений секретар

КПІ ім. Ігоря Сікорського

кандидат технічних наук, доцент




В.В. Холявко