

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Пузя Артема Викторовича

«Многофункциональные покрытия для сплавов медицинского назначения»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа А.В. Пузя относится к перспективному направлению, связанному с получением и изучением свойств функциональных материалов медицинского назначения, и выполнена на стыке нескольких дисциплин, в том числе физической химии, неорганического материаловедения, электрохимии, трансплантологии. Она посвящена формированию многофункциональных покрытий на сплавах медицинского назначения, включая никелид титана, сплав магния МА8 и технически чистый титан, и исследованию их химической и термической стабильности и биологической активности. Выбранная диссертантом тематика исследования является актуальной в связи с возрастающей потребностью общества в материалах для замены костной ткани. Необходимо отметить, что ключевой проблемой на сегодняшний день является улучшение биосовместимости и способности имплантатов к интеграции с костной тканью. В связи с этим, особое значение приобретают методы направленной модификации поверхности имплантатов. Это дополнительно подтверждает актуальность диссертационного исследования.

Работа А.В. Пузя соответствует критическим технологиям Российской Федерации – «Биомедицинские и ветеринарные технологии», «Технологии снижения потерь от социально значимых заболеваний».

Диссертация построена в традиционной форме: она содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть, 3 главы, посвященных обсуждению полученных автором экспериментальных данных, а также выводы, список цитируемой литературы и список сокращений. Обзор литературы (глава 1) включает несколько разделов. В первой главе кратко описаны основные материалы (керамические и металлические), используемые в современной имплантационной хирургии, проанализирована роль фосфатов кальция в процессах остеоинтеграции и остеогенеза, рассмотрены особенности формирования кальций-фосфатных материалов в искусственных межтканевых жидкостях, приведены сведения об особенностях формирования модифицирующих покрытий на поверхности никелида титана методом плазменного электролитического оксидирования. Следует особо отметить, что автором проведена большая работа по систематизации работ, посвященных современным материалам для создания имплантов – как отечественных, так и зарубежных. В завершение обзора литературы на основании анализа литературы формулируются цель и задачи диссертационного исследования.

Вторая глава содержит описание используемых в работе материалов и способов их предварительной подготовки, краткие сведения об установке для плазменного электролитического оксидирования образцов сплавов, информацию об методах инструментального анализа материалов, а также методики исследования биологической активности материалов *in vivo* и *in vitro*.

Основную часть работы составляют главы 3, 4, 5. Глава 3 содержит информацию об особенностях плазменного электролитического оксидирования никелида титана, в том числе обоснование выбора состава электролита, а также подробные сведения о физико-химических характеристиках покрытий, сформированных на никелиде титана, в том числе их фазовом составе, коррозионной стойкости, механических характеристиках, адгезивной и температурной устойчивости.

В главе 4 диссертантом изложены полученные им экспериментальные данные о формировании кальций-фосфатных покрытий на образцах титана. Проанализированы физико-химические характеристики покрытий, полученных на крупнокристаллическом титане в результате плазменного электролитического оксидирования в различных электролитах и продемонстрировано, что оптимальным электролитом с точки зрения формирования слоя гидроксиапатита является электролит, содержащий дизамещенный фосфат натрия, при этом оксидирование следует проводить в биполярном режиме. Проанализированы основные физико-химические характеристики получаемых таким образом покрытий. В этой главе также рассмотрен метод получения кальций-фосфатных покрытий на наноструктурированном титане и изучены их физико-химические и механические характеристики, а также биоактивность (как в условиях *in vitro*, так и *in vivo*, при вживлении имплантатов в организм мышей). В завершение выполнены исследования влияния параметров кальций-фосфатных покрытий на дифференцировку стромальных стволовых клеток.

В главе 5 приведено описание разработанной автором методики получения биорезорбируемых покрытий на сплаве магния МА8, обладающих антикоррозионными свойствами. Проанализировано поведение таких покрытий в физиологическом растворе Хэнка. Показано, что ПЭО-покрытие обеспечивает двукратное снижение скорости резорбции материала в искусственной межтканевой жидкости, при этом на поверхности сплава формируются кальций-фосфатные соединения, близкие по составу к гидроксиапатиту.

В целом, полученные результаты обладают значительной новизной и несомненной практической значимостью. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса взаимодополняющих физико-химических методов исследования свойств полученных структур, таких как рентгенофазовый анализ, атомно-абсорбционная спектроскопия, электронно-зондовый микроанализ, сканирующая электронная микроскопия,

электрохимическая импедансная спектроскопия, термический анализ и калориметрия, и ряда других методов. Диссертантом сделаны обоснованные выводы из полученных результатов и предложены адекватные модели, в полной мере объясняющие полученные экспериментальные результаты.

Выводы написаны ясно и хорошо отражают результаты проделанной работы.

К диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. В тексте диссертации, в первую очередь, в обзоре литературы, встречается немало неудачных или неверных формулировок, например, «желеобразование» вместо «гелеобразование», «клеточные остеобласты», «нуклеобразование» вместо «зародышеобразование», «супернасыщение раствора», «сферолиты» вместо «сфероиды», «молекулы гидроксиапатита» и «молекулы кальций-фосфатных соединений». Встречаются также нарушения логики изложения. Так, на с. 43 после общего перечисления методов нанесения покрытий гидроксиапатита в качестве примера описано нанесение β -трикальцийфосфата. Имеются и повторы практически одинаковых фрагментов (например, классификация материалов на токсичные, биоинертные и биоактивные дублируется на с. 12 и с. 28–29 диссертации).
2. В обзоре литературы явно не хватает раздела, посвященного общему описанию метода плазменного электролитического оксидирования и его применению для получения неорганических покрытий.
3. Метод Брэгга-Брентано описывает способ фокусировки рентгеновского излучения, а не способ анализа фазового состава.
4. Приведенные в диссертации дифрактограммы (см. рис. 3.1, 4.1, 5.1) проиндексированы лишь частично. Дифрактограмма никелида титана показана только в диапазоне 10–40 град., что явно недостаточно для ее корректной расшифровки.

5. Метод рентгеноспектрального микроанализа (EDX) используется в диссертации только для определения состава покрытий в конкретных точках; куда более информативным было бы элементное картирование поверхности. Существенная информация могла быть также получена из анализа изображений в обратнорассеянных электронах.
6. Высказанная автором (с. 98) гипотеза о том, что пористые покрытия на титане, запечатанные политетрафторэтиленом, могут быть заполнены лекарственными веществами, представляется сомнительной, поскольку запечатывание поверхности проводится при высокой температуре (200°C), и такой нагрев может привести к деградации лекарственных препаратов.
7. На с. 108 на основании данных термического анализа (рис. 4.9) сделан вывод о том, что биоактивные покрытия на титане устойчивы при нагреве до 250°C. Непонятно, каким образом определена эта пороговая температура, и что именно происходит по достижении этой температуры. Было бы также желательно привести микрофотографии образцов до и после термообработки.
8. С учетом длительного срока службы имплантов было бы желательно выполнить кинетический анализ данных, характеризующих переход катионов в жидкую фазу

Указанные замечания не имеют принципиального характера и не снижают общей высокой оценки работы.

Диссертационная работа А.В. Пузя является законченным научным исследованием, выполненным автором на высоком научном уровне. Основные результаты доложены на международных и всероссийских научных и научно-технических конференциях, опубликованы в виде ряда статей в реферируемых российских и международных научных журналах и защищены патентами РФ. Полученные результаты обладают научной новизной и достоверностью, выводы обоснованы. Ключевой личный вклад

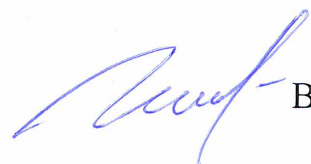
автора в данное исследование не вызывает сомнений. Автореферат и публикации автора полностью отражают содержание диссертации.

Диссертация А.В. Пузя «Многофункциональные покрытия для сплавов медицинского назначения» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, а ее автор – Пузь Артем Викторович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 физическая химия.

Официальный оппонент

доктор химических наук,

зам. директора, зав. лабораторией ИОНХ РАН

 В.К. Иванов


Подпись руки тов. _____
УДОСТОБЕРЯЮ _____
Зав. лабораторией ИОНХ РАН

