

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

по результатам предварительного рассмотрения диссертации

Чудинова Вячеслава Сергеевича

«Физические свойства углеродного нанослоя, сформированного ионно-плазменной обработкой на полимерных материалах», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

в диссертационном совете 24.2.358.03 на базе на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

Экспертная комиссия в составе:

Председателя комиссии, доктора физико-математических наук, доцента Петрова Д.А., **членов комиссии** – доктора физико-математических наук, профессора Криштопа В.В., доктора физико-математических наук Лебедева А.В., рассмотрела диссертацию Чудинова Вячеслава Сергеевича «Физические свойства углеродного нанослоя, сформированного ионно-плазменной обработкой на полимерных материалах» и пришла к следующему заключению:

1. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой и посвящена установлению зависимостей молекулярно-структурных параметров и физических макроскопических свойств углеродного слоя на поверхности полимерных материалов от режимов ионно-плазменной обработки. Установлено, что в результате ионно-плазменной обработки полимерных материалов на их поверхности формируется карбонизованный нанослой, состоящий из аморфного углерода с включениями графитоподобных кластеров, на границах которых содержатся неспаренные электроны при атомах углерода, стабилизированные π -электронным облаком. Эти неспаренные электроны обеспечивают появление уникальных физических свойств карбонизованного слоя, в частности установление ковалентной связи между поверхностью и адсорбируемыми белками с сохранением их нативной конформации, что обуславливает высокую биосовместимость карбонизованного нанослоя.

Актуальность данной диссертационной работы заключается в получении новых экспериментальных результатов о физических макросвойствах и молекулярной структуре карбонизованного нанослоя, сформированного на полимерных материалах ионно-плазменной обработкой, которые влияют на его биосовместимость и зависят от режимов ионно-плазменной обработки. В работе экспериментально определяются зависимости значений уникальных физических свойств формируемого карбонизованного нанослоя от режимов ионно-плазменной обработки. Особо значимым является установление зависимостей между взаимодействием молекул белков с обработанной поверхностью полимера и параметрами ионно-плазменной обработки. В рамках диссертационной работы разработан подход, позволяющий осуществлять ионно-плазменную обработку внутренних поверхностей полых полимерных образцов с целью создания на них карбонизованного нанослоя.

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы для разработки технологии ионно-плазменной обработки имплантатов и эндопротезов с целью достижения их наилучшей биосовместимости.

2. Представленная диссертационная работа по своему содержанию соответствует формуле специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния:

- теоретическое и экспериментальное исследование природы кристаллических и аморфных, неорганических и органических веществ в твёрдом и жидком состояниях и изменение их физических свойств при различных внешних воздействиях;

а также следующим пунктам паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния:

1. Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ (пункт 4 паспорта специальности).
2. Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами (пункт 6 паспорта специальности).

Соответствие содержания диссертационной работы специальности, по которой она представляется к защите, подтверждается апробацией работы, ее научной новизной и практической значимостью.

3. Диссертация обладает внутренним единством, полнотой и последовательностью изложения.

4. В диссертации приведены следующие новые результаты:

- По результатам исследований методами инфракрасной спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения, комбинационного рассеивания света, электронного парамагнитного резонанса и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что в результате ионно-плазменной обработки полимерных материалов, таких как полиуретаны, полиэтилены и другие, на поверхности формируется карбонизованный слой, состоящий из аморфного углерода с включениями графитоподобных кластеров размером 1-2 нм, на границах которых делокализованы неспаренные электроны при атомах углерода, стабилизированные π -электронным облаком кластеров. По результатам анализа инфракрасных спектров поверхности полимерных материалов, модифицированных ионным потоком, установлено появление в ней различных углерод-, кислород- и азотсодержащих групп, не наблюдаемых в структуре исходного материала. При этом толщина карбонизованного слоя, сформированного обработкой пучком ионов азота энергией 20 кэВ, в среднем составляет 60-70 нм, что определено экспериментально методом спектральной эллипсометрии и согласуется с численным расчетом пробега иона при заданной энергии в полимерную подложку. По результатам исследования поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии выявлены особенности морфологии поверхностного слоя полиуретанов, обработанных разными режимами ионно-плазменного метода. Поверхность карбонизованного слоя характеризуется наличием складок и трещин, морфология и частота которых зависит от энергии ионов, флюенса, механических свойств и структуры исходного полимерного материала. Основные результаты опубликованы в работах [1-5, 8].
- Неспаренные электроны, делокализованные на границах графитоподобных кластеров карбонизованного нанослоя, сформированного ионно-плазменной обработкой, обеспечивают существенное уменьшение угла смачивания и увеличение поверхностной энергии полимерных материалов, обработанных ионным пучком. Впервые определена зависимость полной поверхностной энергии и её составляющих от режимов ионно-плазменной обработки для полиуретанов, синтезированных в

рамках данного диссертационного исследования. Результаты опубликованы в работах [1, 3, 8].

- Установлено, что **неспаренные электроны**, содержащиеся в карбонизованном слое, обеспечивают ковалентную связь белков с поверхностью полимеров, обработанных ионным потоком. Впервые экспериментально доказана адсорбция белков с установлением ковалентной связи с карбонизованным слоем, который сформирован на полимерных материалах обработкой на ионно-плазменной установке, в которой образование тлеющего разряда и ускорение ионов обеспечивается разностью потенциалов между высоковольтным электродом и стенками вакуумного реактора. Результаты опубликованы в работах [1-3, 5, 7, 8].
- Предложен и реализован подход создания карбонизованного слоя на внутренней поверхности полых полимерных изделий, а также разработана и создана экспериментальная ионно-плазменная установка, обеспечивающая его реализацию. Результаты опубликованы в работах [6, 9, 10].

Полученные в данной диссертационной работе экспериментальные результаты вносят существенный вклад в развитие знаний о свойства карбонизованного слоя, сформированного ионно-плазменной обработкой полимерных материалов. Они могут послужить научной основой, позволяющей за счет ионно-плазменной обработки управлять свойствами карбонизированного слоя, в первую очередь с целью достижения улучшения биосовместимости имплантатов и эндопротезов. Разработанная и созданная ионно-плазменная установка может являться прототипом промышленного образца для медицинского применения и обеспечить продолжение развития темы в определении механических и ресурсных свойств карбонизованного слоя, созданного при различных режимах на разных полимерных материалах с учетом формы конечного изделия, в оценке биосовместимости модифицированных ионной обработкой полимерных материалов на культурах клеток и живых организмах, в разработке и реализации стабильных режимов ионно-плазменной обработки внутренней поверхности полых изделий произвольной формы.

Основное содержание работы опубликовано в 9 научных статьях, из которых 7 – в изданиях, включенных в базу данных Scopus и/или WoS, 1 статья в издании, рекомендованном ВАК РФ и отражено в 1 российском патенте на изобретение:

1. **Чудинов В.С.**, Кондюрина И.В., Шардаков И.Н., Свистков А.Л., Осоргина И.В., Кондюрин А.В. Полиуретан для медицинского применения, модифицированный плазменно-ионной обработкой // Биофизика. – 2018. – Т. 63, № 3. – С. 444-454. == Chudinov V.S., Kondyurina I.V., Shardakov I.N., Svistkov A.L., Osorgina I.V., Kondyurin A.V. Polyurethane Modified by Plasma Ion Implantation for Medical Application // Biophysics. – 2018. – V. 63, № 3. – P. 330-339. (ВАК, Scopus)
В работе определены зависимости значений смачиваемости и поверхностной энергии карбонизованного слоя, сформированного на полиуретанах, от режимов ионно-плазменной обработки. С помощью метода инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье оценена адсорбция бычьего сывороточного альбумина и изменения в молекулярной структуре поверхностного слоя полиуретана, обработанного разными дозами ионов азота энергией 20 кэВ.
2. Кондюрина И.В., **Чудинов В.С.**, Терпугов В.Н., Кондюрин А.В. Химическая пришивка альбумина на поверхность полиуретанового имплантата, модифицированного ионным пучком // Медицинская техника. – 2018. – № 4. – С. 19-21. == Kondyurina I. V., Chudinov V. S., Terpugov V. N., Kondyurin A. V. Chemical

Linking of Albumin to the Surface of Ion Beam-Modified Polyurethane Implants // Biomedical Engineering. – 2018. – V. 52, № 4, P. 243-246. (BAK, Scopus)

В работе определены изменения молекулярной структуры поверхности полиуретана после обработки потоком ионов энергий 20 кэВ дозой 10^{16} ион/см². Для этого использовались следующие экспериментальные методы: инфракрасная спектроскопия многократного нарушенного полного внутреннего отражения (ИК МНПВО), спектроскопия комбинационного рассеивания света (КРС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Показано, что в результате ионно-плазменной обработки на поверхности полиуретана сформирован карбонизованный слой в виде аморфного углерода с включениями графитоподобных кластеров нанометрового размера (около 2 нм). С помощью спектральной эллисометрии оценена толщина модифицированного слоя.

3. **Chudinov V.**, Kondyurina I., Terpugov V., Kondyurin A. Weakened foreign body response to medical polyurethane treated by plasma immersion ion implantation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2019. – V. 440. – P. 163-174. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.12.026> (WoS, Scopus)

В работе с помощью метода электронного парамагнитного резонанса показано, что в результате ионно-плазменной обработки на полиуретанах сформирован карбонизованный слой, включающий графитоподобные кластеры, на границах которых стабилизированы π -электронным облаком неспаренные электроны при атомах углерода. Определены зависимости изменения молекулярной структуры по результатам спектроскопии ИК МНПВО и РФЭС от режимов ионно-плазменной обработки. С помощью метода атомно-силовой микроскопии определены особенности морфологии карбонизованного слоя (волны и трещины), которые зависят от режимов ионно-плазменной обработки. Дано объяснение ковалентной связи белка с поверхностью полиуретана, обработанного ионным пучком.

4. **Chudinov V.S.**, Shardakov I.N., Svistkov A.L., Kondyurin A.V. Polyurethane modified by plasma ion implantation // Proceedings of 10th Anniversary international conference on nanomaterials - research & application, Brno, Czech Republic (Nanocon 2018). – 2019. – P. 295-300. (WoS, Scopus)

По результатам ИК МНПВО, КРС и ЭПР спектроскопии в работе приведены особенности молекулярной структуры полиуретана, обработанного ионно-плазменным методом.

5. **Chudinov V.**, Shardakov I., Ivanov D., Elkin A., Ivanov Y., Chudinova E., Kondyurin A. Creation of functional cover for immobilization of biomolecules on polymer material // AIP Conference Proceedings. 2280. 040012 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0018044> (WoS, Scopus)

В работе приведены зависимости изменений молекулярной структуры поверхностного слоя полиэтилена низкой плотности, обработанного на разработанной в рамках диссертационной работы ионно-плазменной установке, от количества импульсов высоковольтного источника. Впервые показана ковалентная адсорбция белков на карбонизованном слое, сформированном на полимерных материалах обработкой на ионно-плазменной установке, в которой образование тлеющего разряда и ускорение ионов обеспечивается разностью потенциалов между высоковольтным электродом и стенками вакуумного реактора.

6. **Chudinov V.S.** and Shardakov I.N. Carbon Coating on Surface of PVC Blood Bags // J.

Phys.: Conf. Ser. 1945 012068 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1945/1/012068> (WoS, Scopus)

Разработанный в рамках данной диссертации подход внутренней ионно-плазменной обработки полых полимерных изделий применен к модификации внутренней поверхности гемаконв (контейнеров для сбора и хранения крови и ее компонентов). Выполнен анализ спектров ИК МНПВО внутренней поверхности гемаконв после ионно-плазменной обработки новым методом и стандартным подходом при планарной геометрии электрода, на котором находятся плоские образцы материала гемакона. Результаты данного анализа позволяют сделать вывод о формировании карбонизованного слоя новым методом ионно-плазменной обработки внутренней поверхности полых полимерных изделий.

7. **Чудинов В.С.**, Шардаков И.Н., Кондюрина И.В., Маккензи Д. (2023). Ковалентная иммобилизация альбумина на поверхности медицинского поливинилхлорида, модифицированного плазменно-иммерсионной ионной имплантацией // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2023. – № 1. – С. 17-24. <https://doi.org/10.7242/2658-705X/2023.1.2> (РИНЦ)

В работе продемонстрировано ковалентное связывание белка бычьего сывороточного альбумина с поверхностью поливинилхлорида (материал гемаконв), обработанного ионно-плазменным методом.

8. **Chudinov V.S.**, Shardakov I.N., Kondyurina I.V., Kondyurin A.V. Attachment of Fibrinogen on Ion Beam Treated Polyurethane // Biomimetics. – 2024. – V. 9. – № 4. – Article number 234. <https://doi.org/10.3390/biomimetics9040234> (WoS, Scopus)

В работе продемонстрировано ковалентное связывание белка фибриногена с поверхностью полиуретана, обработанного разными режимами ионно-плазменного метода, в которой образование тлеющего разряда и ускорение ионов обеспечивается разностью потенциалов между высоковольтным электродом и стенками вакуумного реактора.

9. **Чудинов В.С.**, Кондюрин А.В. Вольтамперные характеристики ионно-плазменной системы для обработки внутренней поверхности полых сердечно-сосудистых имплантатов. // Вестник Пермского университета. Физика. – 2026. – № 1. – С. 5–14. <https://doi.org/10.17072/1994-3598-2026-1-05-14> (БАК)

В работе описаны вольтамперные характеристики ионно-плазменной системы, обеспечивающей реализацию разработанного в данной диссертационной работе нового подхода ионно-плазменной обработки внутренней поверхности полых полимерных изделий. В работе получены зависимости тока плазменного разряда от подаваемого высокого импульсного напряжения от источника, для различных размеров полимерных трубок и разного расхода газа. Выявлены особенности в зависимости тока в импульсе от приложенного напряжения для некоторых режимов ионно-плазменной обработки.

Патенты:

10. Патент № 2721280 от 18.05.2020, Способ создания антитромбогенного покрытия на полимерных сосудистых протезах, Шардаков И.Н., **Чудинов В.С.** В данной работе описан разработанный в данной диссертационной работе подход ионно-плазменной обработки внутренней поверхности полых полимерных изделий. С помощью ИК МНПВО спектроскопии выполнено исследование молекулярной структуры внутренней поверхности полиуретанового шунта, обработанного новым подходом.

Перечисленные выше публикации полностью соответствуют теме диссертационного исследования и раскрывают основные положения всех содержательных глав диссертации: вторая [5, 6, 9, 10], третья [1-5, 8] и четвертая главы [1-3, 5, 7, 8].

Диссертация соответствует требованиям пп. 11, 13 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. от 18 июля 2026 г.).

Приведенные в диссертации ссылки на работы других авторов выполнены корректно, список литературы оформлен в соответствии с требованиями ГОСТ. Диссертационная работа соответствует требованиям п. 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. от 18 июля 2026 г.).

На основании вышеизложенного заключаем, что:

1. Рассматриваемая диссертация является **законченной** научно-квалификационной работой на актуальную тему.
2. Тема и содержание рецензируемой диссертации **соответствуют** научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.
3. Требования к публикации основных научных результатов диссертации **соблюдены**.
4. Использование в диссертации заимствованного материала без ссылки на автора или источник заимствования, а также недостоверных сведений **не выявлено**.

Диссертационная работа Чудинова Вячеслава Сергеевича на тему **«Физические свойства углеродного нанослоя, сформированного ионно-плазменной обработкой на полимерных материалах»** рекомендована к принятию к защите в диссертационном совете 24.2.358.03 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

В качестве официальных оппонентов рекомендуются:

- Васильева Татьяна Михайловна, доктор технических наук (1.3.9. Физика плазмы (01.04.08)), профессор кафедры физической химии ФГАОУ ВО Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Москва;
- Козлов Андрей Андреевич, кандидат физико-математических наук (1.3.8. Физика конденсированного состояния), начальник лаборатории фотонных сенсоров и компонентов НИИ радиофотоники и оптоэлектроники ПАО Пермская научно-производственная приборостроительная компания, г. Пермь.

В качестве ведущей организации рекомендуется:

- ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения им. В.Е. Панина Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), г. Томск.

Председатель комиссии:

Профессор Физико-математического института ПГНИУ
доктор физико-математических наук,
доцент Петров Данил Александрович

«Я, Д. А. Петров, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку».



/ Петров Д.А.

Члены комиссии:

Гл. науч. сотр. Научно-исследовательского института радиотоники и
оптоэлектроники ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная
компания»,
доктор физико-математических наук,
профессор Криштоп Виктор Владимирович

«Я, В. В. Криштоп, даю согласие на включение своих персональных данных в
документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку».



/ Криштоп В.В.

Старший научный сотрудник лаборатории «Динамики дисперсных систем»
ИМСС УрО РАН,
доктор физико-математических наук
Лебедев Александр Владимирович

«Я, А. В. Лебедев, даю согласие на включение своих персональных данных в
документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку».



/ Лебедев А.В.

«30» сентября 2026 года