

ВІДГУК

офіційного опонента Голеуса Віктора Івановича на дисертаційну роботу Фесенко Олексія Ігоровича «Склокристалічні покриття по сплавах титану для стоматологічного ендопротезування на основі кальційфосфатосилікатних стеклол», яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Актуальність теми дисертації. На сьогоднішній день, сучасна медицина спрямована на ефективне лікування та скорочення реабілітаційного періоду пацієнтів. Вказане потребує розробки та впровадження нових ефективних матеріалів медичного призначення, які дозволять суттєво зменшити термін зрощування дентальних імплантатів з кістковою тканиною щелепи та підвищити термін їх експлуатації.

Проте відомі матеріали для відновлювальної стоматології характеризуються ще недостатньою біосумісністю та тривалими термінами зрощування з кісткою. Вирішити цю проблему можна за рахунок створення нетоксичних склокристалічних покриттів по сплавах титану з високими механічними властивостями та визначеним рівнем біоактивності відносно кісткоутворюючих клітин. Розробка та впровадження таких покриттів для дентального ендопротезування дозволить значно знизити тривалість реабілітаційного періоду після протезування та підвищити термін експлуатації виробу.

У зв'язку з цим тема дисертаційної роботи Фесенко О.І. є актуальною, так як вона спрямована на розробку склокристалічних покриттів стоматологічного призначення по титану з високими фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями.

Актуальність теми дисертаційної роботи підтверджена також тим, що здобувач як виконавець проводив дослідження у відповідності з планом науково-дослідної діяльності кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» в межах держбюджетної НДР МОН України: «Розробка склокомпозиційних кальційсилікофосфатних матеріалів та покриттів для кісткового ендопротезування» (ДР №0117U004889).

Наукова новизна і практичне значення отриманих результатів досліджень.

Основним науковим результатом дисертаційної роботи є наступне.

Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено, що основою хімічного складу резорбційних склокристалічних покриттів для дентального ендопротезування зі скороченими термінами резорбції може бути багатокомпонентне алюмоборосилікатне скло з підвищеним вмістом оксидів фосфору та кальцію ($\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$).

Встановлено умови склоутворення та раціональний кількісний вміст основних компонентів у базовому склі, його кристалізаційну здатність, а також

криталофазовий склад і температурний режим формування тонкодисперсної об'ємно кристалічної структури склокристалічних матеріалів.

На основі розроблених кальцієвофосфатосилікатних стекол встановлено основні технологічні параметри одержання як за шлікерною так і за електрофоретичною технологією нанесення нових біоактивних склокристалічних покриттів на титанових імплантатах різної конфігурації. Результати дослідження бактерицидних властивостей та мікробіологічні випробування розроблених покриттів показали перспективність використання їх в стоматологічній практиці. Новизна виконаних технологічних розробок автора захищена 1 патентом України на винахід.

Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» та використовуються при підготовці фахівців за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Наукові результати, одержані здобувачем, положення і висновки, сформульовані в дисертації, достатньо *обґрунтовані та достовірні*. Це підтверджується використанням в процесі досліджень комплексного підходу, із застосуванням сучасних та надійних взаємодоповнюючих методів дослідження властивостей модельних стекол, склокристалічних матеріалів та покриттів. В роботі успішно поєднуються експериментальні дослідження з відомими та загальноновживаними розрахунками структурних показників стекол.

Крім того необхідно підкреслити, що одержані позитивні результати проведених лабораторно-мікробіологічних досліджень дозволяють судити про можливість впровадження розроблених матеріалів в стоматологічну практику.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях та оцінка змісту автореферату. За результатами проведеної роботи опубліковано у 22 наукових публікаціях, серед них: 1 монографія, 9 статей у наукових фахових виданнях України (5 з яких у виданнях, включених до міжнародної наукометричної бази Scopus), 1 – у закордонному виданні включеному до міжнародної наукометричної бази Scopus, 1 патент України на винахід, 10 – у матеріалах конференцій (конгресі).

Автореферат є стислим викладом основних наукових положень роботи, послідовність викладення в ньому матеріалу відповідає змісту дисертації.

Аналіз та оцінка змісту дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається з анотації, яка написана двома мовами, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків.

Загальний обсяг дисертації становить 193 сторінок, з них – 29 рисунки по тексту, 19 рисунків на 13 окремих сторінках, 22 таблиць по тексту, 10 таблиць на 9 окремих сторінках, списку використаних джерел налічує 179 найменувань на 20 сторінок, 7 додатків (15 сторінок).

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми, показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами, сформульовано мету і задачу, об'єкт, предмет та методи досліджень, визначено наукову новизну та практичне значення роботи, охарактеризовано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

У першому розділі проведено аналітичний огляд літератури, в якому достатньо повно висвітлено перспективні напрямки розробок інноваційних склокристалічних покриттів, як компонентів композиційних імплантантів для стоматологічного ендопротезування, орієнтованих на скорочення реабілітаційного періоду пацієнтів після імплантування та підвищення терміну експлуатації виробів.

Проведено оцінку переваг та недоліків відомих силікатних та композиційних матеріалів для ендопротезування та відмічено, що відомі керамічні матеріали для дентальної імплантології характеризуються значним терміном зрощування з кістковою тканиною щелепи, а відомі біоактивні композиційні матеріали для замісної хірургії не відповідають в повній мірі вимогам до значень фізико-хімічних властивостей.

В літературному огляді обґрунтовано доцільність використання в якості основи імплантантів титану та його сплавів, охарактеризовано основні методи нанесення покриттів та визначена необхідність розробки покриттів з високою адгезійною міцністю в системі «титан-склокристалічне покриття-кістка».

Виконаний аналіз науково-технічної та патентної літератури дозволив автору сформулювати вірно мету дисертаційного дослідження та його основну задачу – розробку хімічного складу стекел та технологічних параметрів одержання на їх основі біоактивних склокристалічних покриттів по сплавах титану для стоматологічного ендопротезування.

Обґрунтуванню вибору напрямку, задач та методик дослідження присвячено *другий розділ* дисертації. Для досягнення поставленої мети автор передбачає послідовне виконання декількох етапів. Спочатку передбачається дослідження кальційфосфатосилікатних модельних стекел та визначення можливості створення на їх основі біоактивних склокристалічних покриттів, що відповідають сформульованому комплексу вимог до матеріалів для стоматологічного ендопротезування. А потім визначаються оптимальні технологічні параметри синтезу бездефектних склокристалічних покриттів по титану в умовах короткотривалої низькотемпературної термічної обробки.

У цьому розділі також наводиться характеристика сировинних матеріалів, розрахункових та експериментальних методів і засобів, які використовувалися при виконанні досліджень. Досить широко описані методики, які не відносяться до загальноновживаних у технології тугоплавких неметалічних матеріалів.

В цілому використання в роботі комплексу сучасних взаємодоповнюючих методик визначення фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей дозволяє отримати достовірні дані про

структуру і властивості дослідних стекел, склокристалічних матеріалів та покриттів.

Третій розділ присвячено обґрунтуванню вибору базової оксидної системи, а також синтезу та дослідженню модельних стекел, встановленню послідовності структуро- та фазоутворення в дослідних стеклах та особливостей формування на їх основі бездефектних склокристалічних покриттів по сплавах титану.

Для експериментальних досліджень з урахуванням загальних та спеціальних вимог до фізико-хімічних, експлуатаційних і технологічних властивостей склокристалічних покриттів для стоматологічного ендопротезування було обрано шість складів модельних стекел (серія FAR) з фіксованим співвідношенням $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$, які сприяють кристалізації біоактивних кристалічних фаз таких як гідроксиапатит (ГАП) та фторапатит (ФАП). На підставі проведених досліджень структуро- та фазоутворення в процесі термічної обробки модельних стекел встановлено послідовність формування об'ємно закристалізованої тонкокристалічної структури склокристалічних матеріалів. Особливістю модельних стекел даної серії є часткова їх закристалізованість безпосередньо вже після варки (наявність кристалічної фази до 20 об.%). Вказане є важливою передумовою для одержання зміцнених склокристалічних покриттів в умовах низькотемпературної короткотривалої термічної обробки.

За результатами проведених досліджень технологічних властивостей модельних стекел, а також з врахуванням розчинності склокристалічних матеріалів, для одержання біоактивних покриттів було обрано як базове скло, яке позначене FAR-5.3.

У *четвертому розділі* наведено результати розробки на основі обраного оптимального скла FAR-5.3 зміцнених склокристалічних покриттів по титану VT1-00 для стоматологічного ендопротезування та дослідження їх фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей.

Сформульовано комплекс вимог до матеріального складу та властивостей шлікерів і електроліту, які дозволять за традиційної або електрофоретичною технологією отримати бездефектні покриття в умовах низькотемпературної (780°C) короткотривалої (1,0÷1,5 хв) термічної обробки. Розроблено основні технологічні параметри одержання вказаних покриттів на суцільноциліндричних і гвинтових титанових імплантатах.

В роботі було досліджено механічні властивості розроблених покриттів, їх розчинність та особливості утворення апатитоподібного шару на їх поверхні в умовах *in vitro*.

Автором встановлено, що високі показники механічних властивостей покриттів одержаних за шлікерною та електрофоретичною технологіями є близькими за значеннями, що обумовлено протіканням в обох випадках тонкодисперсної орієнтованої кристалізації, а наближення значень механічних властивостей покриттів до відповідних показників кісткової тканини щелепи забезпечують збільшення терміну експлуатації імплантату. Отримані результати дослідження динаміки розчинності, зміни хімічного і

фазового складу поверхні та приповерхневих шарів розробленого покриття, на основі скла FAR-5.3, дозволили встановити можливість утворення міцного мінералізованого апатитоподібного шару на його поверхні впродовж 35 діб витримки в модельній рідині організму, що дозволить зменшити термін зрощування з кістковою тканиною щелепи.

Синтезовані покриття характеризуються необхідним рівнем розчинності, що дозволяє забезпечити комплекс важкосумісних властивостей, а саме високу адгезійну міцність покриття до металевої основи та його біоактивність.

П'ятий розділ присвячено лабораторно-мікробіологічним дослідженням та розробці технологічної схеми одержання розроблених біоактивних СКП по титану для дентального ендопротезування за шлікерною та електрофоретичною технологіями.

Наведені результати визначення бактерицидних властивостей підтверджують нетоксичність покриття, що є головною умовою можливості їх застосування, їх бактериостатичність та можливість надання їм бактерицидних властивостей відносно патогенних мікроорганізмів.

Оцінка результатів взаємодії розроблених покриттів з мезенхімальними стовбуровими клітинами кісткового мозку дають підставу для ствердження про можливість зменшення періоду зрощування імплантатів з кістковою тканиною.

Загальні висновки по дисертації в цілому відповідають поставленим завданням, змісту проведених досліджень та тексту дисертації.

Зміст роботи і послідовність викладення матеріалу відповідають поставленій меті і задачам. Дисертація оформлена у відповідності до існуючих вимог, добре ілюстрована та структурована. Повнота висвітлення всіх етапів вирішення поставлених задач дає вичерпне уявлення про використані методи та одержані результати.

При ознайомленні з дисертацією виникли наступні запитання та загальні зауваження.

1. Дисертаційна робота надмірно перевантажена аналізом літературних даних практично до кожного розділу дисертації. Перший розділ необхідно було викласти більш стисло та лаконічно.
2. На стор.57 автор стверджує, що одержання «... високоміцного ситалізованого матеріалу передбачається за рахунок утворення самоорганізації нанорозмірних флуктуацій ...». Враховуючи, що флуктуації це випадкові відхилення якої-небудь величини від її середнього значення (наприклад густини, хімічного складу, інш.), то бажано було б знати про яку флуктуацію йдеться мова?
3. Назви окремих розділів не відповідають їх змісту (розділи 3.2.3.1, 3.2.3, 3.3.2)
4. З якими процесами пов'язаний ендотермічний ефект при 160-200°C, який спостерігається на термограмах дослідних стекл (рис.3.8).
5. Для всіх дослідних стекл значення показника $\psi_B > 1$, що дає підставу вважати про наявність в аніонній сітці скла тільки тетраедрів $[BO_4]$. Проте

ІЧ-спектри дослідних стекол мають полосу поглинання при $1360-1450\text{см}^{-1}$, яка вказує на наявність в аніонній сітці скла також і трикутників $[\text{BO}_3]$. Чим це пояснити?

6. Чим обумовлена значна різниця між значеннями температури склування (T_g) та дилатометричною температурою розмякшення для стекол FAR-5 та FAR-6 (табл. 3.9)?
7. Для утворення в склорозплаві гідроксиапатиту (ГАП) необхідна певна кількість води. Чи достатній вміст води у склі, варка якого здійснюється при температурі 1250°C .
8. Як впливає в'язкість розплаву на механізм ситалізації склопокриттів в умовах швидкісної термічної обробки?
9. Як впливають тонина помелу стекол, густина та дисперсійне середовище на характеристику розроблених покриттів за шлікерною та електрофоретичною технологіями нанесення?
10. Як впливає режим низькотемпературної короткотривалої термічної обробки на механізм формування склокристалічного покриття по сплавах титану?

Загальна оцінка дисертації. Дисертаційна робота Фесенко Олексія Ігоровича є закінченою кваліфікаційною науково – дослідною роботою, яка вирішує науково-практичну задачу створення на основі кальційфосфатосилікатних стекол бездефектних склокристалічних покриттів по сплавах титану для дентального ендопротезування зі скороченими термінами зрощування з кістковою тканиною.

Дисертаційна робота повністю відповідає паспорту спеціальності 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

За актуальністю теми, ступенем обґрунтованості наукових положень, достовірністю, науковою новизною, теоретичною і практичною цінністю, об'ємом і рівнем одержаних результатів, висновків, сформульованих в дисертації, повнотою їх викладення в опублікованих працях, дисертаційна робота повністю відповідає вимогам п.п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, а здобувач Фесенко Олексій Ігорович, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри хімічної технології кераміки та скла,
перший проректор ДВНЗ «Український
державний хіміко-технологічний університет»
(м. Дніпро)



В.І. Голєус