

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Чудиновой Наталии Николаевны

«Синтез и коллоидно-химические характеристики косметических эмульсий, стабилизированных смесями ПАВ»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия

Диссертационная работа Н.Н. Чудиновой относится к области экспериментальной коллоидной химии и посвящена исследованию адсорбции ПАВ на различных поверхностях раздела фаз, а также разработке научно обоснованных подходов к оптимизации рецептурного состава косметических эмульсий. **Актуальность** темы работы не вызывает сомнений, поскольку она связана не только с получением новых данных о малоизученных и практически важных коллоидно-химических объектах, но и касается технологических проблем отечественной косметической промышленности, продукция которой имеет немаловажное социальное значение.

Особый интерес с точки зрения **новизны и практической значимости** представляют разработанные автором эмульсионные системы с бактерицидными свойствами, содержащие биологически активные нанодисперсии оксида цинка и металлического серебра. Ценным справочным материалом являются определенные в работе молекулярные характеристики использованных ПАВ: геометрические параметры молекул на поверхности раздела раствор-воздух, некоторые параметры структуры адсорбционного слоя на поверхностях раздела жидкость-воздух и жидкость-жидкость (вода-масло). Используемые в работе методики определения показателей свойств исследованных объектов и методов их обработки соответствуют современным техническим возможностям и требованиям. Поэтому первичные экспериментальные данные измерений и выполненные на их основе расчеты вполне **достоверны**.

Диссертационная работа Н.Н.Чудиновой представляет собой зрелый научный труд, в котором последовательно, с той или иной степенью полноты, решаются задачи, определенные главной целью исследования. А она заключается в научно обоснованных рекомендациях по оптимизации технологии получения эмульсионных систем, составляющих основу наиболее востребованного вида косметической продукции.

Структура диссертации традиционна: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, выводы, список цитируемой литературы (181 ссылка, включая публикации последних лет), приложения.

Рассмотрим критически отдельные разделы диссертации.

Литературный обзор на 32 страницах дает общую характеристику эмульсионных форм косметической продукции, рассматривает современные концепции их стабилизации, оценивает реологические свойства эмульсионных систем с точки зрения влияния на потребительские качества конечного продукта. Однако излишнее внимание к разнообразным моделям реологического поведения объектов, не имеющих прямого отношения к предмету изучения, скорее недостаток, чем достоинство обзора. Можно было бы подробнее остановиться на концепции структурно-механического фактора стабилизации эмульсий, основным идеологом которой был академик П.А.Ребиндер, упомянутый в обзоре лишь вскользь.

Описание объектов и методов исследования занимают 13 страниц отдельной главы. Приведены краткие характеристики основных ингредиентов исследованных эмульсий: масляной фазы, трех поверхностно-активных эмульгаторов и структурообразователя – цетеарилового спирта. Дано общее описание методик определения показателей поверхностных (межфазных) и объемных свойств растворов ПАВ и модельных эмульсий. Общий недостаток описаний ряда методик – отсутствие указаний на конкретные условия проведения измерений. Например, для сталагмометра не указаны параметры капиллярной трубки, на торце которой формируется капля раствора, не указано



значение поправки Харкинса-Брауна, без учета которой ошибка в определении поверхностного (и особенно межфазного) натяжения может быть существенной.

Результаты экспериментов и их обсуждение изложены на 59 страницах основной главы диссертации. Анализ приведенных данных позволяет выделить наиболее важные итоги работы.

1. Впервые исследована адсорбция и определены параметры адсорбционных слоев неионогенного ПАВ – алкилгликозида – на межфазных границах раствор-воздух и раствор-масло. Выявлены особенности структуры адсорбционного слоя на границе раствора с воздухом, которые не укладываются в представления о монослойной адсорбции. Это позволило высказать гипотезу о возможности существования адсорбата в виде тримерных ассоциатов.

2. Рассчитаны параметры взаимодействия молекул алкилполиглюкозида и анионного ПАВ, стеароилглутамата натрия. Выявлен синергизм в снижении поверхностного натяжения раствора смесью этих ПАВ при определенном соотношении неионного и анионного компонентов.

3. На основе данных исследования ПАВ отработана методика синтеза прямой косметической эмульсии с использованием смеси разнотипных стабилизирующих ингредиентов. Определены важнейшие коллоидно-химические характеристики эмульсии: величина дзета-потенциала, показатели дисперсности, реологические параметры.

4. Получена антибактериальная эмульсионная композиция, содержащая наночастицы оксида цинка и металлического серебра, которая может служить основой новых косметических составов.

Выводы, сделанные по результатам выполненной работы, изложены в пяти пунктах и в основном отражают главные успехи диссертанта, но могли бы выглядеть более рельефно. Так, разработка рецептуры антибактериальной косметической эмульсии (по существу успешное решение прикладной задачи,

свидетельствующее о достижении основной цели работы) заслуживает более высокого «рейтинга» среди перечисленных результатов.

При знакомстве с рецензируемой работой возникает ряд вопросов, не имеющих ответа в тексте диссертации.

Зачем в экспериментах использованы разные методы измерения поверхностного (межфазного) натяжения на разных межфазных поверхностях и разные методы определения ККМ для разных растворов ПАВ? Зачем наряду с микроэлектрофорезом понадобился макроэлектрофорез?

Почему нигде (ни в литобзоре, ни в экспериментальной части) не затронута важная для эмульсионных систем тема солюбилизации? Солюбилизируется ли и в какой мере выбранная масляная фаза в мицеллярных растворах выбранных ПАВ?

Почему все изотермы поверхностного (межфазного) натяжения, кроме приведенной на одном рисунке (3.14 на стр.69), представлены в координатах  $\sigma(C)$ , а не координатах  $\sigma(\lg C)$ ? Последний вид изотерм позволяет точнее определять ККМ, анализировать структуру объемной фазы и поверхностного слоя и широко используется при обработке данных тензиометрии.

Чем обусловлена продолжительность формирования капли в пределах 3-5 минут при измерении межфазного натяжения с помощью сталагмометра? Этого времени может не хватить для установления адсорбционного равновесия, а данные о кинетике адсорбции ПАВ отсутствуют.

Что собой представляет реологическая модель Куна, на которую ориентируется в своих расчетах диссертант? Есть ссылки на модель в выводах, есть указание на литературные источники в обзоре, приведена расчетная формула, но самого описания модели нет.

Почему в обход общих правил приготовления прямых эмульсий модельные системы получали при введении водной фазы в масляную, а не наоборот?



Почему данные субъективного «дедовского» способа оценки полярности масла по растекаемости капли на коже не сопоставлены с физическими параметрами масла, функционально связанными с полярностью, например, дипольным моментом или диэлектрической проницаемостью?

Почему отсутствуют изотермы поверхностного натяжения водных растворов смеси АПАВ и НПАВ на границе с воздухом? Эти изотермы интересно было бы сопоставить с аналогичными изотермами на границе с маслом (рис. 3.15), а также с данными по пенообразующей способности смеси ПАВ (стр. 77).

Конкретные замечания по тексту диссертации.

1. В диссертации (стр. 40) и в автореферате (стр. 5) масляная фаза названа триглицеридом, при этом для иллюстрации приведена формула моноглицерида.
2. Таблицы, совмещенные с рисунками 3.16 и 3.17, нечитабельны из-за слишком мелкого и нечеткого шрифта.
3. Непонятно, откуда взяты значения ГЛБ, приведенные для анионного и неионогенного ПАВ в таблице 3.2 на стр. 61.
4. Утверждение (стр.77), «что при выбранном ранее соотношении АПАВ:НПАВ = 5:1 система проявляет наибольшую пенообразующую способность», противоречит фактическим данным, представленным в виде диаграммы на рисунке 3.21. Максимальную пенообразующую способность проявляет АПАВ, минимальную – НПАВ, смеси занимают промежуточные позиции (причем снижение доли АПАВ, закономерно ведет к понижению устойчивости пены).
5. Полидисперсность эмульсии допустимо выразить диаграммой (стр. 84), но нормированная дифференциальная кривая распределения частиц по размерам предпочтительней. Отношение максимального диаметра капли к ми-

нимальному вряд ли удачный критерий полидисперсности. Существуют более корректные способы вычисления коэффициентов полидисперсности.

6. В таблице 3.9 (стр. 84) три из пяти приведенных значений наивероятнейшего размера капель не совпадают с фактически определенными по диаграммам, представленным в приложении 2 (стр. 131,132) . В 1-ой, 2-ой и 4-ой строках таблицы соответственно указаны диаметры капель в мкм: 20 вместо 17, 25 вместо 35 и 19 вместо 15. Следовательно, этот показатель для разных ПАВ меняется не в пределах 20-25 мкм, как сказано на стр. 85, а в пределах 15-35 мкм.
7. Приведенная на рисунке 3.23 диаграмма позволяет автору заключить, что 6%-ная эмульсия, стабилизированная смесью ПАВ при соотношении анионного и катионного компонентов 5:1 устойчива «в течение нескольких суток» (стр. 82). Но это противоречит тексту на стр.92: «при отсутствии структурообразователя эмульсия (того же состава) крайне неустойчива и подвергается фазовому расслоению в течение 5-10 минут».
8. В разделе реологических исследований эмульсий (стр. 92 и далее) рассматривается псевдопластическое поведение структурированных систем, и по графикам зависимости градиента скорости сдвига ( $D$ ) от напряжения сдвига ( $P$ ) определяют предельные значения этого параметра  $P_t$ . Количественно псевдопластичность в работе никак не характеризуется, тогда как характеристическим параметром псевдопластичности может служить показатель степени  $n$  в формулах Оствальда-ДеВале или Гершеля-Балкли, которые, судя по литературному обзору, известны автору. Что касается определения значений  $P_t$ , то остается неясным, какая часть графика  $P(D)$  подвергалась линейной аппроксимации и экстраполяции до пересечения с осью абсцисс. Здесь кроется опасность сильно ошибиться, скорее всего, в сторону завышения значений  $P_t$ .



В оформлении диссертации замечены не отраженные в отзыве мелкие огрехи в виде опечаток, несоблюдения единства терминологии и условных обозначений, отступления от правил описания библиографических ссылок.

По материалам диссертации опубликованы три статьи в журналах, рекомендованных ВАК, работа прошла апробацию на трех всероссийских и международных конференциях. Автореферат достаточно полно отражает основное содержание работы.

### **Заключение**

Сделанные замечания и комментарии не снижают общей высокой оценки диссертационной работы Н.Н. Чудиновой. Эта работа представляет собой цельный, содержательный научный труд, выполненный на современном уровне как теоретических знаний в области коллоидной науки, так и экспериментальной техники. Выводы и обобщения автора достоверны и позволяют сформулировать практические рекомендации по разработке новых косметических композиций эмульсионного типа.

Тематика работы соответствует паспорту номенклатуры специальностей научных работников 02.00.11 в частях: 1 – «Поверхностные силы, устойчивость коллоидных систем, смачивание и адсорбция» и 6 – «Коллоидно-химические принципы создания нанокompозитов и наноструктурированных систем».

По актуальности поставленных задач, научной новизне и практической значимости работа Н.Н. Чудиновой удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14). Выполненное исследование является научно-квалификационной работой, в которой удалось создать новые косметические композиции с бактерицидными свойствами. Эта работа – полезный вклад в развитие рациональных и научно обоснованных подхо-

дов к повышению культуры и улучшению технологии производства отечественной косметической продукции.

Считаю, что Наталия Николаевна Чудинова заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия.

Кандидат химических наук,  
Старший научный сотрудник,  
Научный консультант ООО «КРЕЛАН»

Л.А.Шиц

Подпись Л.А.Шица удостоверяю :

Генеральный директор  
ООО «КРЕЛАН НТЦ»  
И.П.Сторожук

