

ОТЗЫВ

официального оппонента **Покидько Бориса Владимировича**

на диссертационную работу **Быданова Дмитрия Александровича**

на тему «Эмульсии Пикеринга, стабилизированные наночастицами SiO_2 и Fe_3O_4 »

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

02.00.11 – Коллоидная химия

Диссертационная работа Быданова Дмитрия Александровича посвящена теме получения, стабилизации и исследования прямых эмульсий, стабилизированных композициями неорганических наночастиц и поверхностно-активных веществ различной природы, которые могут найти в дальнейшем применение в качестве косметических, лекарственных средств, при создании т.н. коллоидосом и эмульсий, содержащих маслорастворимые лекарственные средства, обладающих высоким уровнем агрегативной и седиментационной устойчивости.

Актуальность темы не вызывает сомнения, поскольку в литературе практически отсутствуют исследовательские работы, направленные на систематическое исследование устойчивости эмульсий, стабилизированных твердыми частицами различной природы и их композициями. Также отсутствуют систематические сведения об адсорбционном модифицировании поверхности частиц, выступающих в качестве стабилизаторов и о механизмах стабилизации эмульсий с использованием твердых частиц различной природы.

Научная новизна работы заключается в систематическом исследовании агрегативной устойчивости и структурообразования в водных дисперсиях наночастиц различных типов и выявлении однозначной взаимосвязи между характером агрегации и стабильностью эмульсий. Показана возможность управления стабильностью эмульсий за счет управления процессом структурообразования наночастиц в водной фазе путем варьирования заряда поверхности частиц, а также путем модификации их поверхности поверхностно-активными веществами различной природы. Выявлены механизмы стабилизации эмульсий разнозаряженными оксидными частицами различной природы, включая рН-зависимые частицы магнетита. Продемонстрировано влияние структурообразования и гетерокоагуляции частиц на стабильность полученных эмульсий.

Большую **практическую значимость** могут иметь предложенные в настоящей работе композиции и способы стабилизации эмульсий твердыми частицами различной природы, полученных без использования поверхностно-активных веществ, а также композиции с высокой стабильностью, полученные с использованием частиц, модифицированных ПАВ. Кроме того, большое практическое значение могут иметь стабилизированные твердыми частицами эмульсии и коллоидосомы, содержащие лекарственные средства.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в журналах, представленных в списке ВАК, а также в сборниках научных трудов, апробированы на всероссийских и международных конференциях.

Представленная к защите диссертация изложена на 176 с. состоит из вводной части, трех глав, включая главу с обзором литературы по теме диссертации, методическую часть с описанием объектов исследования, методик и применяемого оборудования, главы, содержащей

основные результаты работы и обсуждение этих результатов, а также выводов по результатам работы и библиографического списка, включающего 165 наименований. Диссертация включает 21 таблицу и 76 рисунков.

Во введении (с. 8-12) обосновываются актуальность и практическая значимость диссертационной работы, ставятся цели и задачи, а также вкратце излагаются выносимые на защиту положения.

Литературный обзор (с. 13-67) содержит общие представления об эмульсиях, стабилизированных при помощи твердых частиц. Детально разобраны основные факторы, оказывающие влияние на дисперсионный состав и устойчивость эмульсий. Подробно рассмотрены способы модификации частиц различной природы, влияние модификации поверхности на стабильность эмульсий и структурообразование частиц. Заключительная часть литературного обзора посвящена теме получения т.н. коллоидосом – перспективных структурированных коллоидных материалов, используемых в качестве носителей и стабилизаторов лекарственных средств. В заключение литературного обзора Быданов Д.А. формулирует цели и задачи собственного исследования.

Во второй главе диссертации представлены необходимые сведения об объектах исследования – используемых наночастицах и ПАВ, приводятся формулы лекарственных средств. Приведены сведения о методике получения эмульсий, методах их исследования (Глава 2, стр. 68-73). В качестве частиц стабилизаторов в работе использованы два типа наночастиц диоксида кремния - с отрицательным и положительным зарядом поверхности, а также наночастицы магнетита, получаемые окислительным гидролизом сульфата железа (II). В качестве масляной фазы используется парафиновое масло. Дисперсность частиц, характер их агрегации оценивали при помощи различных методов электронной и оптической микроскопии. Дисперсионный состав частиц-стабилизаторов и размеры капель эмульсий определяли методом динамического светорассеяния. Для исследования дисперсионного состава частиц в водных дисперсиях при различных рН и изучения процесса гетерокоагуляции, с целью выявления механизмов стабилизации эмульсий, определялись электрокинетические потенциалы частиц и агрегатов. Оценка устойчивости эмульсий проводили путем анализа кинетических зависимостей оптической плотности дисперсий в различных по высоте областях эмульсий.

В 3-ей главе (с. 74-156) представлены полученные в работе результаты и их обсуждение. Для обработки большого массива экспериментальных данных автором предложена оптимальная методика оценки устойчивости эмульсий по кинетической зависимости объемной доли дисперсной фазы. Весьма обоснованной является классификация эмульсий на три основных класса – системы, неустойчивые к седиментации, и коалесценции (тип 1), системы устойчивые только к коалесценции (тип 2) и системы, кинетически устойчивые к обоим типам разрушения (тип 3).

В начале экспериментальной части приводятся данные о дисперсионном составе и устойчивости частиц диоксида кремния и влияния рН среды на свойства дисперсий. В последующих частях работы, приводятся данные об агрегативной устойчивости и электрокинетических потенциалах дисперсий, содержащих наночастицы различных типов, что вполне соответствует общей логике изложения материала. Полученные результаты не вызывают сомнений, а также позволяют автору использовать адекватную трактовку

механизмов стабилизации эмульсий, и верно интерпретировать результаты оценки устойчивости эмульсий, стабилизированных наночастицами диоксида кремния в смеси с ПАВ.

Поскольку применение в качестве стабилизаторов индивидуальных частиц имеет весьма ограниченные возможности, автором был проделан огромный массив работы по получению и исследованию стабильности эмульсий, полученных при совместной стабилизации наночастицами и ПАВ. Для каждого типа ПАВ получены концентрационные зависимости и исследовано влияние рН среды, при этом полученные данные для комплексных стабилизаторов сопоставляются с данными, полученными для систем, стабилизированных индивидуальными компонентами, что дает полную картину взаимодействия компонентов в системе без использования сложных химических и физико-химических методов, что можно отметить в качестве достижения автора.

Одним из важных результатов работы является обнаружение значительного роста устойчивости эмульсий как к коалесценции, так и к обратной седиментации при совместном применении КПАВ с наночастицами диоксида кремния, имеющими отрицательный заряд, что реализуется как за счет адсорбции на поверхности частиц, так и за счет структурирования частиц.

Основная часть работы посвящена исследованию стабилизации эмульсий Пикеринга при совместном использовании частиц с различным зарядом поверхности. Результаты определения устойчивости эмульсий, полученных при совместном использовании частиц кремнезема разноименных по знаку заряда при различных соотношениях этих частиц весьма интересны. К безусловному достижению автора следует отнести обоснование взаимосвязи между процессами структурообразования в объеме дисперсий, содержащих частицы различных типов при разном их соотношении и различных значениях рН, с одной стороны, и устойчивостью эмульсий с другой стороны. Можно отметить в качестве достижения тот факт, что автору удалось четко обосновать и определить рабочие диапазоны концентраций и относительных содержаний частиц, для создания товарных форм эмульсий и коллоидосом.

Наиболее интересна с научной точки зрения последняя часть работы, посвященная исследованию агрегативной устойчивости, определению электроповерхностных свойств и стабилизирующей способности в системах, содержащих амфотерные частицы магнетита (изоэлектрическая точка рН = 5,8). Автором был предложен механизм совместной стабилизации эмульсий с использованием частиц магнетита и различных типов наночастиц диоксида кремния, продемонстрирована возможность создания новых эмульсионных композиций с регулируемой стабильностью, получаемых за счет управления процессами структурообразования и гетерокоагуляции в системах при изменении кислотности среды. В частности, автором было показано, что эмульсии Пикеринга, полученные путем совместной стабилизации масляной фазы положительно заряженными частицами кремнезема и частицами магнетита, устойчивы в достаточно широком диапазоне соотношений частиц различных типов в нейтральных и слабощелочных средах.

В разделе «Выводы» (с. 158-159) подводятся итоги работы. Основные выводы разбиты на девять пунктов, в которых отмечены основные теоретические и практические достижения автора, полученные в ходе выполнения работы.

Следует отметить, что диссертантом проделана большая экспериментальная работа, выбрана и тщательно проработана тактика исследований, продемонстрирован высокий уровень понимания при обсуждении полученных результатов.

По диссертации имеются следующие незначительные замечания:

1. Имеется ли практический смысл использования в качестве товарных форм 10%-х эмульсий, содержащих лекарственные вещества, результаты по которым представлены в заключительной части Главы 3, поскольку в работе показано, что возможно получение эмульсий с достаточно стабильностью только в случае увеличения доли масляной фазы до 0,5?
2. По всей видимости, данные об устойчивости, представленные в таблицах 3.15, стр. 124 и 3.16 (стр. 126) противоречат друг другу – в первой из таблиц для системы с концентрацией олеата натрия 0,01М, приведено значение доли дисперсной фазы в эмульсии – 0,62, при этом данные получены при «естественном» значении рН = 4,2. Во второй таблице, при такой же концентрации ПАВ и содержании положительно заряженных частиц диоксида кремния для значений рН 4 и 6 доля дисперсной фазы составляет соответственно 0,83 и 0,7.
3. Не совсем ясно, чем можно объяснить рост электрокинетического потенциала частиц положительно заряженного диоксида кремния в водных дисперсиях при изменении рН от 2 до 4 (рис. 3,6, стр. 80, табл. 318, стр. 153)?
4. Не совсем ясно, чем обусловлено несимметричное влияние увеличения доли положительно и отрицательно заряженных частиц диоксида кремния на характер агрегации частиц диоксида кремния с разными зарядами поверхности (рис. 3.26, стр. 134). Почему, несмотря на высокие значения электрокинетических потенциалов в системах с преобладанием отрицательно заряженных частиц, в дисперсиях проявляется более высокая склонность к агрегации по сравнению с системами, в которых преобладают положительно заряженные частицы?
5. Определялись ли экспериментально значения рН во всех системах, в которых стабилизация осуществляется совместно частицами диоксида кремния и ПАВ при различной концентрации ПАВ? Можно предположить, что в случае таких ПАВ, как лецитин и особенно олеиновая кислота, величина рН должна изменяться с изменением концентрации ПАВ. Так, при описании систем, полученных с применением олеиновой кислоты и частиц кремнезема, для всех концентраций олеиновой кислоты указаны значения рН 4,2 и 9,6 для положительно и отрицательно заряженных частиц соответственно (стр. 119), значения рН 4,2 и 9,6 указаны для систем, стабилизированных с участием олеата натрия (стр. 123), для систем с лецитином указаны значения – 4,6 и 9,1 (стр. 106), для систем с ЦТАБ – для положительно заряженных частиц указан диапазон значений от 3,6 до 4,1 (стр. 113) и для отрицательно заряженных - 9,4 – 9,8 (стр.115)). В тоже время значения рН исходных золь указаны - 4,1 и 9,8 (стр. 78), и не совсем понятно, изменяются ли эти значения при разбавлении дисперсий 1:1 масляной фазой или это рН товарных форм золь диоксида кремния.

Имеется также несколько несущественных замечаний стилистического характера:

1. Текст в некоторых местах заполнен достаточно громоздкими таблицами – типа таблицы 3.13 и др., в которых экспериментальные данные об устойчивости эмульсий приведены в словесно-цифровой форме, хотя, на взгляд оппонента, было бы удобно представить эти данные в виде простых графических зависимостей (объемной доли дисперсной фазы от концентрации ПАВ).
2. В ряде случаев текст переполнен одинаковыми вставками относительно точных составов эмульсионных композиций (см., например, стр. 119). Практически каждый раз в тексте повторяется информация о содержании частиц (3% от массы дисперсионной среды) и о соотношении водной и масляной фазы (1:1). Эту информацию достаточно бы было, на взгляд оппонента, вынести в методическую часть.
3. В сводной таблице (табл. 3.17, стр. 130) удобно было бы указать значения электрокинетических потенциалов и доли дисперсной фазы не только для отрицательно заряженных, но также и для положительно заряженных частиц кремнезема.

Заключение

Приведенные замечания не снижают общей положительной оценки работы. Работа является законченным научно-квалификационным исследованием, тематика которого соответствует паспорту специальности 02.00.11 – Коллоидная химия в частях:

1. Поверхностные силы, устойчивость коллоидных систем, смачивание и адсорбция.
6. Коллоидно-химические принципы создания нанокompозитови наноструктурированных систем.

По актуальности поставленных и решенных задач, новизне полученных результатов, их научной и практической значимости работа Быданова Д.А. соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842), впервые проведены систематические исследования гетерокоагуляционного механизма стабилизации эмульсий наночастицами различной природы и ПАВ.

Считаю, что Быданов Дмитрий Александрович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – Коллоидная химия.

Доцент кафедры коллоидной химии,

к.х.н.  Покидько Б.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет".

Юридический адрес: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 78
+79162622098, pokidko@mirea.ru

