

АВТОРСКА СПРАВКА

на научните приноси във всички трудове на

гл. ас. д-р Камелия Камбурова

Авторската справка обхваща 21 научни публикации с импакт фактор (реферирани в Scopus) и 6 публикации в нереферирани списания. Общият брой забелязани цитати върху всички публикации е 176.

Научно-изследователската ми дейност е концентрирана в две направления:

1) електрични свойства на колоидни частици във водни суспензии с добавени полиелектролити и стабилност на суспензиите;

2) дизайн, получаване и характеризиране на многослойни филми от полиелектролити върху колоидни частици.

Основните резултати са получени с помощта на електро-оптични методи, които дават информация за електричната поляризуемост и размерите на несферични колоидни частици. Тази информация е необходима във връзка с широкото приложение на полиелектролитите като стабилизатори или флокуланти на колоидни суспензии, както и за контролирано получаване на многослойни покрития от полимери с цел капсулиране на активни вещества с приложения в медицината и защитата на метали от корозия.

1. Електрични свойства на колоид-полиелектролитни суспензии

Изследвани са електричните свойства и устойчивостта срещу агрегация на водни суспензии от моделни оксидни частици (β -FeOOH - β -ферикси хидроксид, положително зареден в слабо кисела среда) в зависимост от заряда на адсорбираните полимери (величина и разпределение на заряда по дължина на веригите) и характеристиките на дисперсната среда (йонна сила, рН, наличие и вид на нискомолекулна сол) [№2,5,7,9,10,11,12]. Изследванията са проведени с електро-оптичните методи разсейване на светлината в електрично поле и електрично двойно лъчепречупване, допълнени с микроелектрофореза. Показано е, че количеството на полимера, адсорбиран върху противоположно заредени оксидни частици, което предизвиква агрегация в суспензията, намалява с увеличаване на плътността на заряда на полимера [№9]. Изключение прави силно зареден полимер, при който се предполага частична кондензация на собствени противойони върху полимерните вериги (поради силно електростатично привличане), водеща до намаление на ефективния заряд на полимера [№ 9]. С кондензация на собствени противойони върху веригите на полимери с различна (висока) плътност на заряда е обяснено и съвпадението на концентрациите на полимерите, предизвикващи максимална нестабилност на оксидните суспензии [№ 2]. Направена е оценка на фракцията на кондензираните противойони при силно заредени свободни полиелектролити в разтвор (теория на Manning), която е сравнена с тази за полиелектролити, адсорбирани върху слабо заредени частици (теория на Sens и Joanny) и е показано, че влиянието на частиците върху електричните свойства на адсорбираните полимери е незначително [№ 2]. Експериментално е установено намаление на подвижността на противойоните на адсорбирани полимери в електрично поле в сравнение с подвижността на свободни йони в разтвор [№ 2,5,7,9,12], както и съвпадение на релаксационната честота на електро-оптичен ефект от адсорбиран и свободен силно зареден полиелектролит [№ 5], което

доказва приноса на поляризацията на кондензираните противойони на адсорбираните полиелектролити към електричната поляризуемост на презаредени колоидни частици.

Експериментално е показано, че с увеличаване на заряда на слаб полиелектролит (с рН зависим заряд) нараства дължината на неговите вериги [№ 10]. Предложен е теоретичен модел, който обяснява този резултат от гледна точка на явлението противойонна кондензация. Установено е влияние на разпределението на заряда на полиелектролита (подредено или случайно) върху електричните свойства и стабилността на суспензия от оксидни частици, което е интерпретирано като проявление на противойонна кондензация в случая на полимера с подредени участъци от заряди, в които плътността на заряда надвишава определена критична стойност [№ 12]. Показано е, че електричната поляризуемост и дебелината на слоеве от силно заредени полиелектролити, адсорбирани върху слабо заредени колоидни частици, нараства с увеличаване на количеството на нискомолекулна сол в средата поради нарастване на броя на полимерните вериги, адсорбиращи се във все по-нагъната конформация [№11]. В този случай, малките йони, които формират електро-оптичния ефект, се намират основно в полимерната матрица, а приносът на йонната атмосфера извън полимерния слой остава практически постоянен.

2. Многослойни филми върху колоидни частици, получени чрез послойна адсорбция на полимери

Получени са многослойни филми от полиелектролити чрез последователно адсорбиране на противоположно заредени полимери върху моделни (несферични) колоидни частици от β -FeOOH [№ 3,4,6,8,14]. Използвани са слаби полиелектролити (биополимери), чиято плътност на заряда зависи от рН на средата [№ 3,4,6,8] и синтетични полимери [№ 14], като е приложена описана в литературата layer-by-layer техника (с малки корекции, които я правят приложима за електро-оптични измервания). Определени са електричните свойства и дебелината на филмите чрез методите разсейване на светлината в електрично поле и микроелектрофореза. Получена е нова информация за механизма на нарастване на филми от слаби полиелектролити, според която дебелината на филмите и техните електрични свойства могат да се регулират в широки граници само чрез промяна на рН на средата.

Установено е, че дебелината на филмите от два силно дисоциирани биополимера нараства линейно с номера на слоя и формираните филми са тънки (с 3-4 nm дебелина на един бислой), докато при комбиниране на силно със слабо дисоцииран полимер се получават с половин до един порядък по-дебели филми [№ 3,4,6,8]. Нарастването на дебелините филми става линейно или експоненциално. Експоненциалното нарастване е обяснено с дифузионен механизъм, според който част от веригите на силно дисоциирания полимер навлизат в обема на филма, предизвиквайки допълнителна дисоциация на по-слабо заредения полимер при формирането на всеки бислой [№ 4,6,14]. Линейното нарастване при дебелините филми се свързва с частична десорбция от повърхността на филма на полуразтворими комплекси, получени от полиелектролити с различна концентрация и дължина на веригите [№ 3,8,14].

Намерена е корелация между заряда на полиелектролитите, участващи във формирането на филмите, и стойността на електричната поляризуемост на покритите с многослойни филми колоидни частици [№ 3,4,6,8,14]. Установено е, че количеството и подвижността на малките

противойони в последния адсорбиран полимерен слой определят електро-оптичното поведение на целите филми. Показано е, че към електричната поляризуемост на филмите, завършващи със слой от силно зареден (дисоцииран) полиелектролит, основен принос имат кондензираните противойони на полиелектролита, чиято подвижност е намалена в сравнение с подвижността на свободни йони в разтвор. Това се потвърждава от сравнително изследване на честотното поведение на електричната поляризуемост на силно заредена карбоксиметил целулоза преди и след адсорбирането ѝ върху моделните колоидни частици [№ 5].

2.1. Капсулиране на лекарства и корозионни инхибитори с полиелектролити

Капсулиране на лекарства

Капсулирането на лекарства има за цел подобряване на тяхната биологична съвместимост, контролирането на скоростта на освобождаване и насочването на съответния препарат към определен орган, за да се увеличи неговата ефективност и да се намалят нежеланите странични ефекти. Разработена е процедура за капсулиране на наночастици от противовъзпалителното лекарство индометацин (ИМС), която включва предварителна обработка с ултразвук на водна суспензия от микрокристали ИМС (средните размери на получените частици с формата на плосък елиптичен диск са 200 ± 70 nm и 140 ± 50 nm по двете оси) и последващо капсулиране на лекарството с многослоен филм от два природни полизахарида - пектин и хитозан [№13,18]. Намерено е, че покритие от четири полимерни слоя предизвиква намаление на скоростта на освобождаване на индометацина при физиологично pH 7. Установено е, че добавянето на NaCl намалява скоростта на освобождаване на лекарството поради нарастване на дебелината на покритието. Добавянето на CaCl₂ забавя допълнително скоростта на освобождаване на лекарството поради намалена пропускливост на многослойното покритие.

Капсулиране на корозионни инхибитори

Полимерни наноконтейнери от типа „ядро-обвивка“ са получени чрез послойна (layer-by-layer) техника от два силно заредени полиелектролита, адсорбирани последователно върху наночастици от хематит [№15] или каолинит [№ 22]. Инхибитор на корозията на стомана бензотриазол (ВТА) е захванат в полимерните обвивки, които съдържат полиелектролит с pH - зависим заряд и могат да го освобождават при промяна на pH в хода на корозионен процес. При наноконтейнерите с ядро от хематит е установено, че количеството на задържания в покритието инхибитор зависи от заряда на последния адсорбиран полимерен слой. Показано е, че pH на средата и концентрацията на NaCl влияят върху формирането на стабилни наноконтейнери с ВТА при наноконтейнери с ядро от каолинит, като по-голямо количество ВТА е измерено в наноконтейнерите, приготвени в присъствие на NaCl. Измереното с UV-спектроскопия количество на ВТА и при двата типа наноконтейнери е достатъчно високо и може да окаже положителен ефект върху защитата от корозия на стомана.

2.2. Стабилизиране на колоидни суспензии за получаване на антикорозионни цинкови покрития върху стомана

Цинкови покрития с вградени полимерни наноконтейнери, импрегнирани с инхибитори на корозията на стомана

Дизайнът, получаването и включването на “умни” полимерни наноконтейнери, съдържащи инхибитори на корозия, в стандартни цинкови покрития върху стомана, както и антикорозионните характеристики на получените хибридни покрития, е описано в трудове № 17,19,23 и 26. Изследвано е влиянието на два инхибитора с рН-зависим заряд: бензотриазол [№ 17,19,23] и сафранин [№ 26]. И двата инхибитора са захванати чрез адсорбция (като отделен слой) в полимерни наноконтейнери от типа “ядро-обвивка”, получени чрез послойна адсорбция на противоположно заредени поли(акрилова) киселина и поли(диалилдиметил) амониев хлорид [№ 17,19,23] или поли(акрилова) киселина и поли(етиленимин) [№ 26] върху наночастици от хематит [№ 17, 23], каолинит [№ 19,23] и цинков оксид [№ 26]. Намерени са оптималните условия за получаване на стабилни суспензии от наноконтейнери (рН, йонна сила на средата, концентрация на полиелектролитите и инхибиторите), подходящи за вграждане в цинково покритие чрез съвместно [№ 17,19,23] или последователно [№ 26] електроотлагане с цинк от слабо кисел разтвор на цинков сулфат. Основните сили на взаимодействие, които са причина за формирането на полимерните наноконтейнери и за капсулирането на инхибиторите в тези обвивки, са електростатични. Степента на дисоциация на отрицателно заредената поли(акрилова) киселина намалява при намаляване на рН на средата, което предполага намаляване на силата на взаимодействие на нейните вериги с тези на положително (силно) заредените полимери и възможност за освобождаване на захванатите в наноконтейнерите инхибитори. Тъй като началото на корозионния процес е съпроводено с промяна на рН около дефектите по повърхността на метала, “умните” наноконтейнери с корозионен инхибитор го освобождават при промяна на рН на средата и така забавят скоростта на корозионния процес. Сравнението между антикорозионното поведение на стомана с чисто цинково покритие и това на стомана с хибридни цинкови покрития (изследвани в неутрална водна среда с 5% NaCl) демонстрира положителното влияние на наноконтейнерите с инхибитор във всички изследвани системи [№ 17,19,23,26]. Активната защита от “умните” наноконтейнери се добавя към пасивната защита на стоманата от корозия, принос, за която имат както цинковото (жертвено) покритие, така и наличието в хибридните покрития на оксидни наночастици (ядра) и на полимери от обвивките на наноконтейнерите.

Цинкови покрития с вградени наночастици - инхибитори на корозията на стомана

Директно включване на инхибитори на корозията на метали в антикорозионно покритие може на предизвика взаимодействие с покритието и така да компроментира неговата структура или да дезактивира инхибитора. Изолирането на частици с колоидни размери, които представляват инхибитори на корозията на стомана, от останалата част на стандартни цинкови покрития е постигнато чрез покриването им с полимери [№ 20,21,24,25,27]. Намерени са оптимални условия за получаване на стабилизирани срещу агрегация суспензии от частици от проводящия полимер полианилин [№ 20,21,24,27] и въглеродни сфери [№ 25], чрез адсорбиране върху частиците на подходящи за целта заредени [№ 20,21,27] и незаредени полимери [№ 24,25]. Предварителното адсорбиране на полимери върху частиците, които се вграждат в цинковите покрития, и стабилизирането на техните суспензии срещу агрегация позволи получаването на сравнително хомогенни покрития с добра корозионна устойчивост. Установено е, че стабилизиране на суспензиите се регистрира при концентрации на заредения полимер, които предизвикват смяна на знака на заряда на частиците [№ 20,21,27], а при незареден – при концентрации близки до или по-високи от концентрацията на мицелообразуване [№ 24,25].

Изследвано е електрохимичното и корозионно поведение на хибридни цинкови покрития върху стомана, съдържащи частици от проводящ [№ 20,21,24] или непроводящ [№ 27] полианилин и е показано, че частиците от непроводящ полианилин (покрити с полиетиленмин) имат по-добър защитен ефект срещу корозията на стомана в неутрална моделна среда (5% воден разтвор на NaCl).

Други приноси

Чрез метода на отражателната спектроскопия са получени отражателните спектри на здрав зъб, спектрите на различни кариозни състояния и на две патологии – флуороза и зъбен камък *in vitro* при облъчване с бяла светлина. На базата на извършен анализ на спектралните разлики е създаден първичен диагностичен алгоритъм, позволяващ определяне на състоянието на тъканта, основан на разликите в коефициентите на отражение на лезиите. Показана е възможността методът на отражателната спектроскопия да бъде използван за ранна диагностика на кариес и предшестващите го състояния. [№ 1]

Липидните нанотръбички (LNT) могат да имитират липидния бислой на биологичните мембрани и са широко използвани като субстрати за протеини в биотехнологиите. Тъй като свързването на протеин към LNT зависи силно от физикохимичните свойства на LNT, бяха изследвани големината и вида на тяхната електрична поляризуемост и дължината им. Експерименталните резултати, получени чрез електро-оптичния метод светоразсейване в електрическо поле са сравнени с теоретичните. Получени са сравними резултати за средните стойности за електричната поляризуемост по три независими начина: от промяната на електро-оптичния ефект с времето, силата и честотата на приложеното електрическо поле. Използваният електро-оптичен метод може да бъде приложен и за характеризиране на други органични нанотръбички. [№16]

Юли 2021