

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема: **ТЕКСТИЛНИ МАТЕРИАЛИ, РЕАГИРАЩИ НА ВЪНШНИ ВЪЗДЕЙСТВИЯ С ПРОМЯНА В СВОЙСТВАТА СИ**

**за придобиване на образователната и научна степен „доктор”**

на инж. Даниела Йорданова Атанасова, редовен докторант в Катедра „Текстил, кожи и горива“, Факултет по химични технологии, ХТМУ-София по научна специалност **5.10. Химични технологии (Химична технология на влакнестите материали)**

**Рецензент:** проф. д-р Оля Стоилова Стоилова, Институт по полимери – БАН

### *Кратки биографични данни за докторанта*

Инж. Даниела Йорданова Атанасова завършва бакалавърска степен по специалност „Химична технология на текстила и кожата“ през 2014 г. в ХТМУ-София. През 2015 г. тя придобива образователната си степен магистър по специалността „Текстилна химия“ в същия университет, а през 2018 г. е зачислена като редовен докторант в Катедра „Основи на химичната технология“ по научна специалност 5.10. Химични технологии (Химична технология на влакнестите материали). В периода 2019 – 2020 г., съгласно изискванията на закона, инж. Атанасова успешно е положила всички изпити (широкопрофилен, специализиращ и по английски език), а през февруари 2021 г. е положила и изпита по специалността с отлична оценка. На 01 март 2021 г. инж. Атанасова е отчислена с право на защита.

### *Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите*

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд е изложен на 153 страници. Той съдържа 78 фигури, 11 таблици и са цитирани 232 литературни източника. Структурирана е съгласно изискванията, както следва: въведение, литературен обзор (60 стр.), експериментална част (13 стр.), резултати и обсъждане (49 стр.), изводи (резюме на получените резултати), приноси и библиография. В дисертацията са включени още списък на използваните съкращения, списък на научните публикации, включени в дисертационния труд, списък на участията в научни конференции по дисертацията, справка на забелязаните цитати и списък на публикациите извън дисертационния труд. Отделно е представена и декларация за авторство.

Дисертационният труд обобщава резултати, публикувани в две специализирани международни списания с импакт-фактор (*JAPS*,  $IF_{2021} = 3.057$  и *Materials*,  $IF_{2021} = 3.748$ ), в една публикация в специализирано българско научно издание без импакт-фактор

(Текстил и облекло) и в една публикация в доклади от международни научни форуми, отпечатани в пълен текст в сборници с редактор (*IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*). В две от публикациите инж. Атанасова е първи автор, което показва, че тя има основен принос при изпълнението им. Част от изследванията са докладвани от докторанта на 7 национални научни форуми като 4 от тях са устни и 3 са постерни съобщения.

В **литературния обзор** са разгледани някои общи теми като етапи на получаване на текстилни материали, видове интелигентен текстил, методи за получаването му и неговите свойства. Подробно са разгледани различни видове природни и синтетични полимери, използвани за получаване на интелигентен текстил и реагиращи на различни външни въздействия. Специално внимание е отделено и на различни видове наночастици, тяхното получаване и методи за включването им в текстилни материали.

**Целта** на дисертационния труд и задачите за изпълнението ѝ са ясно и добре формулирани. **Експерименталната част** включва използваните материали, методики за получаване на композитните материали и методите за тяхното охарактеризиране. Тук ще отбележа, че избраният подход за представяне на материалите, методите за тяхното получаване и за охарактеризирането им не е общоприет и прави лошо впечатление. При това част от проведените експерименти вместо в този раздел са описани подробно в раздел Резултати и обсъждане. Нещо повече, получаването на някои от използваните материали дори не е описано, а само е цитирано като литература – например получаването на модифициран с хлороацетилхлорид Еозин Y и получаването на модифицирания с 1,8-нафталимид ПАМАМ дендример.

В раздел **Резултати и обсъждане** са разгледани последователно получаването на различни видове композитни материали чрез насочена обработка на различни текстилни материали (полиамидни или памучни платове) за придаване на свойства, които се променят при външни въздействия. Съгласно поставените задачи, изследванията са насочени в няколко направления, в които са и основните приноси на работата:

1. За първи път е получен композитен материал чрез функционализиране на повърхността на полиамиден плат чрез последователно багрене с модифициран с хлороацетилхлорид Еозин Y (фотоинициатор), обработка с воден разтвор на  $Zn(NO_3)_2$  и с воден разтвор на акриламид/N,N'-метиленбисакриламид/N-метилдиетаноламин. В резултат на последващо облъчване с видима светлина на обработения плат протича повърхностно иницирана фотополимеризация и образуване на хидрогел. Показана е възможността за трикратна употреба на получения композитен материал за фотокаталитично разграждане на моделното реактивно багрило Drimaren Rot K-7B.

Изследвана е и антибактериалната активност на получения композитен материал спрямо моделните Грам-отрицателни *E. coli* и Грам-положителни *S. aureus* бактерии чрез определяне на броя на жизнеспособните клетки след 3 часа на инкубиране.

2. За първи път е получен композитен материал чрез функционализиране на повърхността на полиамиден плат чрез последователно багрене с модифициран с хлороацетилхлорид Еозин Y, обработка с воден разтвор на  $\text{FeCl}_3$ , или на  $\text{FeSO}_4$ , или на тяхна комбинация в отношение 1:2 и с воден разтвор на акриламид/N,N'-метиленбис-акриламид/N-метилдиетаноламин. В резултат на последващо облъчване с видима светлина на повърхността на плата протича фотополимеризация и се образува хидрогел. Показана е възможността за четирикратна употреба на получените композитни материали за обезцветяване на моделното реактивно багрило Drimaren Rot K-7B при условия на хетерогенна катализа в присъствие на  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Изследвана е и възможността за използване на два от композитните материали за пречистване на реални отпадни води, замърсени с Drimaren Rot K-7B.

3. Предложена е нова методика за получаване на композитни материали чрез обработка на памучен плат с модифициран с 1,8-нафталимид полиамидоамин дендример от първо поколение и с неговия комплекс с мед. Изследвана е антибактериалната активност на композитните материали спрямо моделните Грам-положителни бактерии *B. cereus* при облъчване с видима светлина.

4. Предложена е нова методика за получаване на композитни материали чрез обработка на повърхността на памучен плат с хитозанов разтвор, съдържащ индометацин. Изследвано е освобождаването на индометацина от композитните материали в зависимост от степента на омрежване на хитозана. Показана е и антибактериалната активност на композитните материали спрямо Грам-положителните *B. cereus* и Грам-отрицателните *P. aeruginosa* моделни бактериални щамове.

Резултатите от проведените изследвания са обобщени в 8 **извода**, които прекалено подробно описват получените в дисертацията резултати и би трябвало да се съкратят. Значително по-добре и ясно са формулирани **приносите**, изтъквайки новостта и оригиналността на получените резултати.

Анализът на представените резултати показва, че изследванията имат основно научно-приложен характер и са изцяло в областта на научната специалност Химична технология на влакнестите материали. Проведени са изследвания за оптимизиране на реакционните параметри (концентрация, температура, рН на средата, време на взаимодействие и др.), за да се подобри адсорбцията на моделния замърсител от

композитните материали. Изследванията са актуални, а получените резултати обогатяват споменатата научна област с нови знания. Нещо повече, резултатите от изследванията със своята приложна насоченост, могат да помогнат за решаване на съществуващи производствени и екологични проблеми.

Всичко казаното дотук показва, че инж. Атанасова успешно е изпълнила заплануваните задачи, притежава задълбочени теоретични познания, усвоила е различни методи за охарактеризиране на различни видове материали и е изследвала възможностите за тяхното приложение. В рамките на дисертационния труд е извършена напълно достатъчна по количество и качество експериментална работа, която разкрива потенциалът за бъдещо развитие и най-вече за практическо приложение на получените материали. Без съмнение експерименталната работа, охарактеризирането на материалите и част от интерпретацията на резултатите в дисертацията са лично дело на докторантката и са направени под ръководството на нейните научни ръководители.

Представеният проект за **автореферат** е в обем от 75 страници и трябва значително да се съкрати. Силно препоръчвам да отпадне експерименталната част (не е прието в авторефератите да се включва този раздел), а от раздел резултати и обсъждане да останат само тези, които адекватно отразяват основните научни резултати и приноси на дисертационния труд. Благодарностите, представени на последна страница, е редно да са в начало на автореферата.

### ***Критични бележки и коментари***

Бих направила следните съществени забележки и ще отбележа някои слабости на дисертационния труд, които в никакъв случай не омаловажават постигнатите резултати:

1. Голяма част от въведените в литературния обзор съкращения липсват в списъка на съкращенията, като например АК, ПИПААМ, ПЕГ, ДКТР, ПВА, ПАН, ТЧП, ЕЧП, ФЧП, ДТА и др. Съкращенията ПА и ПИПААМ са неприемливи за обозначаване на полиамиден плат и на поли(*N*-изопропилакриламид). Съкращението DTG не е вярно.

2. Литературният обзор е прекалено подробен и включва точки, които не са пряко свързани с дисертационния труд. Напълно излишно е описанието на природните (колаген, алгинат и нишесте), синтетичните (ПАК, ПЕГ, ПНИПААМ, ПВА), катионните, анионните, амфотерните полимери, които не са обект на дисертацията. По аналогичен начин е излишно описанието за липозоми, полимерни наночастици, квантови точки, колоидни разтвори и обратима микроемулсия. За съжаление, това лошо структуриране на литературния обзор е довело до излишни повторения като например цял абзац от

антимикробните свойства в раздела за интелигентния текстил на стр. 22 се повтаря и при разглеждане на наночастиците от метални оксиди на стр. 58. От друга страна, в литературния обзор липсва информация относно известното в литературата по отношение на условията за протичане на съполимеризацията/омрежването на поли(акриламид) и на омрежването на хитозан с лимонена киселина, които са пряко свързани с темата на дисертацията. Това е и причината в заключението на литературния обзор да липсва ясно разделяне на известното в литературата и новото по отношение на темата на дисертацията. Има и доста технически грешки като например на стр. 49 – „относително ниско и относително високо рН“, на същата страница „анионните полимери са съставени от АК, МАК, борна киселина и техни производни“ и др.

3. Раздел Експериментална част е лошо и непоследователно структуриран, като изборът на описание на материалите е неприемлив. Допуснати са много грешки: при изписване на производителя на хитозан и индометацин; в точка буфери са дадени солите за приготвяне на буферни разтвори, но не и методиката за тяхното получаване; не е описана процедурата за получаване на модифицирания с хлорацетил хлорид Еозин Y; на места вместо „Y“ е изписано „U“; на стр. 74 в точка IV.2. не е написан състава на „обработващия воден разтвор от мономери и прекурсори“; липсва описание на получаването на дендримера и неговата модификация; химичната структура на комплекса с мед на фиг. 26 е представен отново като нова фиг. 60; не е представена калибровъчна права за индометацина, както и стойността на моларния екстинкционен коефициент; не е описано как със СЕМ и с ТЕМ се определя разпределението на наночастиците и как са приготвени пробите за ТЕМ и т.н.

4. По мое мнение структурирането на раздел Резултати и обсъждане в 4 отделни глави с посочени конкретни статии по дисертацията, в които са описани съответните резултати, само би улеснило читателя и би намалило броя на въведените точки и подточки. Както споменах и по-горе доста от проведените експерименти са подробно описани в този раздел вместо в експерименталната част. И тук има доста пропуски и грешки: не са показани рефлексите на дифракцията от ТЕМ на фиг. 33; сгрешен е подфигурния текст на фиг. 34 (разменени са графики А и Б); при изписване на градус Келвин не се използва символът „°“ (стр. 96); на стр. 104 са използвани съкращенията PAF10, PAF20 и PAF30, които никъде преди това не са въведени; „Грам“-класификацията на бактериите се пише винаги с главна буква, по името на създателя на метода; на стр. 121 се споменава, че използваната система е прилагана за редуция на сребърни наночастици, но е цитирана грешна статия; не е приемливо при обяснението

на даден резултат да се цитират само собствената статия без да се прави сравнение с известното в литературата – например в точки V.2., V.3. и V.4. са цитирани съответно само литературните източници [219], [222] и [232].

5. По отношение на литературата – в доста от източниците не са изписани всички съавтори, а е използвано съкращението “et al.”; на места липсват страници на цитираните източници ([50], [81], [82] и др.) или са сгрешени ([54]); има и някои, които не са коректно изписани ([64], [69], [70], [71], [209]).

Към докторантката имам следните въпроси, които имат основно дискуссионен характер:

1. Защо при различните модификации се използват различни видове платове – полиамиден и памучен?

2. Как е доказано образуването на ZnO и на железен оксид, и какъв тип железен оксид – магнетит, магхемит или хематит се получава при избраните условия?

3. Защо с увеличаване на концентрацията на металните йони в разтвора, фракцията на получения гел намалява?

4. Каква е степента на деацетилиране на използвания хитозан и каква е степента на омрежване на хитозана при използване на лимонена киселина като омрежващ агент? В тази връзка – на какво се дължи голямата разлика в освободеното количество индометацин от трите вида композитни материали, показано на фиг. 76?

5. Защо загубата в тегло на фиг. 74А не е 100%? Наблюдава се остатък от около 10-20%.

6. Какво е предимството на модифицирания с 1,8-нафталимид ПАМАМ дендример пред немодифицирания при обагрянето на платовете?

7. Каква е разликата между капсулиране на медни частици в дендримера и образуването на комплекс?

8. Кой от видовете композитни материали бихте препоръчали като оптимален вариант и икономически най-изгоден за приложение при пречистване на води и кой за приложение като превръзки за рани?

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Независимо от направените критични бележки и препоръки, дисертационният труд на инж. Даниела Йорданова Атанасова отговаря на изискванията, заложи в ЗРАСРБ и в Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ХТМУ-София. Представените в дисертацията

резултати се отличават с новост, научно-приложни приноси и предлагат технологични решения за преодоляване на проблеми, свързани с пречистването на отпадни води. **Всичко това ми дава основание да изразя своето положително становище и убедено да препоръчам на членовете на научното жури да подкрепят присъждането на образователната и научна степен “доктор” на инж. Даниела Йорданова Атанасова по научната специалност 5.10. Химични технологии (Химична технология на влакнестите материали).**

Дата: 12.08.2022 г.

Изготвил становището:

/проф. д-р О. Стоилова/