

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд  
на тема: **„Някои възможности за намаляване на микрообрастването на свободни от  
биоциди силоксанови покрития”,**  
представен за присъждане на образователната и научна степен *“доктор”* по научната  
специалност **5.10 „ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ”**  
**(Технология на лакобояджийските материали и адхезиви)**

*Автор:* инж. Данаил Акузов

*Научни ръководители:*

проф. д-н Тодорка Владкова

доц. д-р Цоло Цолов

*Научен консултант:*

проф. Franz Brümmer

*Рецензент:* доц. д-р Маргарита Симеонова, катедра “Полимерно инженерство”, ХТМУ

Дисертационният труд обхваща изследвания върху възможността за намаляване на микрообрастването на свободни от биоциди силоксанови покрития. Темата на дисертацията е актуална в научно и приложно отношение, тъй като разработването на покрития с намалено обрастване е дългогодишно предизвикателство за учени и технолози. Целта на дисертацията е формулирана ясно и точно, а свързаните с нея задачи са поставени ясно и конкретно. Различните модификатори са подбрани целенасочено, а влиянието им е добре оценено чрез използване на подходящи и съвременни методи.

### **1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата:**

Инж. Данаил Трендафилов Акузов е роден през 1977 год. От 1995-2002 год. е студент в ХТМУ-София, където през 2002 год. се дипломира като инженер-химик с квалификационно-образователна степен “бакалавър” по специалността “Текстилна химия и технология”, а през 2006 получава магистърска степен по същата специалност. През 2011 год. получава втора магистърска степен в ХТМУ по специалността „Полимерно инженерство”. Част от дипломната си работа изработва в университет в Щутгарт, Германия по програма ERAZMUS (04.2011-07.2011 год.). Зачислен е като докторант на самостоятелна подготовка при катедра „Полимерно инженерство” на ХТМУ, по научната

специалност 5.10. Химични технологии (Химична технология на лакобояджийските материали и адхезивите) от 04.04.2013 год. Със заповед Р-ОХ-226/15.05.2015 год. на Зам. Ректора по „Научни дейности“ на ХТМУ, инж. Акузов е отчислен с право на защита, считано от 07.05.2015 год.

От март 2007 год. до април 2008 год. е работил като технолог на полимерен цех в “К. J. Systems-SunLine”, гр.София. От януари 2012 год. до сега се занимава с развойна дейност като химик в „Демакс Холограми” АД, гр. София.

## **2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите:**

Дисертационният труд на инж. Данаил Акузов е посветен на един изключително значим и актуален проблем, свързан с намаляване на микрообрастването и морското филмообразуване на покрития. Това е проблем, стоящ непрекъснато на вниманието на научната общност, занимаваща се в тази област, чието дори частично решаване е с огромен ефект върху екологията и водоплаването.

На базата на 102 литературни източника, 50% от които от последните 10 години, докторантът прави задълбочен преглед на причините и предпоставките за обрастване в морска среда, както и на подходите за преодоляване на обрастването. Разгледани са използваните класически химични противообрастващи методи и нетоксичните противообрастващи технологии (нискоадхезивни покрития, биологични и физични методи). Представени са вулканизиращи при стайна температура силоксанови еластомери, както и винил и хидроксил завършени полисилоксани, представители на които са използвани при разработване на дисертационния труд. Аккуратно са отбелязани особеностите, предимствата и недостатъците на всеки от разгледаните подходи за намаляване и/или преодоляване на микрообрастването. Литературният обзор е изложен на 39 страници и онагледен с 18 фигури и 2 таблици.

Разделът *Експериментална част* е в обем от 17 страници, съдържа 6 фигури, и още една (стр. 61) без номерация. Съдържа подробна информация и описание на използваните материали, методите за подготовка на силоксанови композиции и изготвяне на тестови образци и различните тестове за охарактеризиране на степента на обрастване, тест за адхезия на миди и микробиологични тестове.

*Резултатите* от проведените изследвания са представени и обсъдени на 44 страници. Илюстрирани са с 25 броя фигури и 6 таблици. Резултатите са представени в 5 части, както следва:

*1. Ефект на силоксанови и флуорирани масла върху характеристиките и морското биофилмообразуване на свободни от биоциди силоксанови противообрастващи покрития:*

С подходящи методи е изследван ефектът на силоксанови и флуорирани масла с различна молекулна маса върху физико-механичните характеристики и противообрастващите свойства на свободни от биоциди силоксанови покрития, които в момента са единствената търговска алтернатива на биоцид-съдържащите противообрастващи покрития.

Установено е, че включването на инертни силоксанови и флуорирани масла в силоксанови противообрастващи покрития оказва влияние върху микрообрастването. При миграция, силоксановите масла създават непрекъснат слой върху покритията, докато флуорираните масла формират микрокапчици и не омекотят повърхността. Скоростта на миграция на маслото може да се контролира чрез вискозитета му. Най-подходящи, по отношение на намалено биофилмообразуване, са силоксановите масла с вискозитет в границите на 350-1000 cSt.

Мигриращите масла могат да се използват като носители на редуциращи биофилмообразуването модифициращи добавки за осигуряване на дълготрайното им доставяне на повърхността на покритията и този факт е използван рационално от авторите при разработването на дисертацията.

*2. Някои възможности за редуциране на биофилмообразуването върху свободни от биоциди, прозрачни силоксанови покрития с помощта на модифициращи добавки с очаквана анти-биофилм активност;*

За това изследване целенасочено са подбрани ниско-токсичните модифициращи добавки:  $\text{TiO}_2$  (анатаз форма, наночастици), нейногенно повърхностноактивно вещество (ПАВ) с полиетиленгликолна хидрофилна част и трисилоксанова хидрофобна част (Y-17112, суперспредер) и мастноразтворим антиоксидант ( $\alpha$ -токоферол). За носител на модифициращите добавки е използвано силоксаново масло, което както вече беше отбелязано, мигрирайки образува равномерен тънък филм на повърхността, който е предпоставка за равномерно разпределяне на модифициращите добавки.

Резултатите от проведеното изследване показват, че трисилоксановото нейногенно ПАВ (суперспредер Y-17112) намалява биофилмообразуването в средиземноморски аквариум от 3 до 8 пъти в зависимост от количеството му и оценявания параметър за разлика от  $\text{TiO}_2$ , чието влияние е слабо.

Особено ценен е доказаният за първи път от авторите противообрастващ ефект на антиоксидант. Установено е, че използваният  $\alpha$ -токоферол редуцира биофилмообразуването 3-5 пъти в зависимост от количеството му и оценявания параметър. Резултатът е публикуван през 2013 год в *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* и едва 3 години по-късно Wilker и сътр. съобщават, че антиоксидантните покрития могат да помогнат за редуциране на морското обрастване и вече се обсъждат като нова, екологично приемлива алтернатива на токсичните противообрастващи бои.

3. *Ефект на нейногенно ПАВ, нетоксичен антиоксидант и комбинации от тях върху биоадхезията в лабораторни и полеви условия на свободни от биоциди силоксанови покрития;*

Получените резултати по част 2 дават повод на авторите да изследват ефекта на комбинации от нейногенно ПАВ и антиоксидант върху биофилмообразуването, като използват същите модифициращи добавки (трисилоксановото нейногенно ПАВ суперспредер и нетоксичения антиоксидант  $\alpha$ -токоферол, както и комбинации от тях в различни съотношения. Ефектът е оценен чрез едногодишен полеви тест в Черно море, яхтеното пристанище на гр. Несебър, с потапяне на образците на около 3 m дълбочина.

Установено е, че нейногенното ПАВ, антиоксиданта и комбинациите от тях в свободни от биоциди силоксанови противообрастващи покрития имат слабо изразен ефект при монокултурно бактериално биофилмообразуване с участието на *Marinobacter hydrocarbonoclasticus*. Подбраните ПАВ, антиоксидант и техни комбинации в свободни от биоциди силоксанови противообрастващи покрития, обаче, намаляват черноморското обрастване чрез предотвратяване на макрообрастването и намаляване на микрообрастването до 7-8 пъти. Нещо повече, присъствието на антиоксидант в покритията предотвратява и адхезията на миди в лабораторни условия.

4. *Ефект на ЕО-съдържащи вещества в свободни от биоциди силоксанови противообрастващи композиционни покрития.*

Изследванията са проведени с 2 типа ЕО-съдържащи вещества: химически инертен, неучастващ в силоксановата вулканизационна мрежа високомолекулен полиетиленоксид (ПЕО) и участващ химически във вулканизационния процес триметоксисилан с полиетиленгликолов (ПЕГ) радикал.

ПЕО е включен в композициите под формата на прах или воден разтвор, фино емулгиран в силоксаново масло. Проведеният тест за микрообрастване в средиземноморски аквариум за 5 седмици показва, че модифицирането на свободни от

биоциди силоксанови противообрастващи композиции с химически неучастващ във вулканизационната мрежа ПЕО води до повишено микрообрастване. Авторите смятат, че такива състави биха били от интерес за биотехнологията, като податливи на заселване с желани микроорганизми повърхности.

Като химично свързваща се модифицираща добавка, съдържаща ПЕГ-верига, е избран триметокси-ПЕГ-силан, който би могъл да се включи във вулканизационната мрежа чрез участие в силанолна кондензация със силоксановия еластомер и с омрежителя. Трите метокси-групи в ПЕГ-силана могат да участват в процеса на омрежване на хидроксил завършения силоксанов каучук. На практика, обаче, избраният ПЕГ-силан не се явява пълноценен омрежител, поради ниската функционалност (само три метокси-групи) и недобрата съвместимост (слаба разтворимост) в силоксановата композиция. Въпреки това, авторите смятат че химическото свързване на ПЕГ-компонента в силоксановото покритие е необходимо условие за постигане на противообрастващ ефект, тъй като въпреки силната си хидрофилност, ПЕГ-компонентът няма да се отмива от водата и ефектът му ще бъде дълготраен.

#### 5. Ефект на ПЕГ-силан в свободни от биоциди силоксанови покрития, съдържащи нейногенно ПАВ и/или антиоксидант

В тази част е представено влиянието на ПЕГ-силан, участващ като съомрежител, с традиционно използвания етилсиликат в свободни от биоциди силоксанови покрития, съдържащи нейногенно ПАВ (суперспредер) и/или антиоксидант( $\alpha$ -токоферол) върху характеристиките на повърхността и адхезията на бактерията *Cobetia marina*.

Самостоятелното присъствие на ПЕГ-силан, като съомрежител в свободни от биоциди силоксанови противообрастващи покрития влияе слабо върху образуването на бактериален филм от монокултура на *Cobetia marina*, докато съчетаването му с антиоксидант и особено с комбинация от антиоксидант и нейногенно ПАВ, силно намалява количеството бактериален биофилм. Важно е да се подчертае, че поради твърде ниската адхезия на покритите повърхности, биофилмът върху тях може да се отстрани изцяло и лесно чрез измиване с течаща вода или леко избърсване.

Като особено достойнство на дисертационния труд (както отбелязах и в съответната част) считам разработването на свободни от биоциди силоксанови композиции с включване на антиоксидант като модифицираща добавка, което води до подобряване на повърхността и адхезията на бактерията *Cobetia marina*, екологично приемливи противообрастващи композиционни покрития.

### **3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд:**

Авторефератът съответства на дисертационния труд, но има и някои пропуски. Смятам, че е зъдължително освен изводите, в него да бъдат включени и приносите на дисертационния труд.

Допусната е печатна грешка в името на списанието при представяне на забелязаните цитирания (T. Vladkova, D. Akuzov, A. Klöppel, F. Brümmer, Current approaches to reduction of marine biofilm formation , **ЖНТМ**, 49, 345-355 (2014))

### **4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд:**

По-важните резултати от проведените изследвания са обобщени в 9 ясно формулирани извода, представени на 2 страници. Искам да подчертая, че представеният дисертационен труд съдържа научни резултати, които могат да бъдат оценени като оригинален принос в науката.

Приносите са обобщени на една страница и се отнесат до:

1. Формулиране на пре-реквизитите на незамърсяващата се, „чиста“ повърхност, които могат да се използват като основа за разработване на противозамърсяващи покрития и повърхности с различно предназначение.

2. Въз основа на тях са разработени три типа свободни от биоциди силоксанови противообрастващи покрития, редуциращи силно морско биофилмообразуване в лабораторни и полеви условия: 1) прозрачни покрития, съдържащи повърхностноактивно вещество или антиоксидант; 2) композиционни покрития, съдържащи ПАВ и антиоксидант едновременно и 3) съдържащи ПАВ, антиоксидант или двете едновременно, в комбинация с ПЕГ-силан като съомрежител.

3. За първи път в света, е доказан противообрастващ ефект на антиоксидант. Антиоксидантните покрития вече се обсъждат от научната общност като нова, екологично приемлива алтернатива на токсичните противообрастващи бои.

### **5. Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд:**

Резултати от дисертацията са публикувани в 4 статии, от които 2 в списания с импакт фактор (Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, IF<sub>2013</sub> 4.287; Progress in Organic Coatings, IF 2.632), 2 в специализирано научно списание със SJR (Journal of Chemical Technology and Metallurgy), и една глава от книга под печат.

Докторантът е участвал в 7 международни научни форума, на които са представени 2 устни и 5 постерни доклада. Има и 1 заявка за български патент. Докторантът е първи автор в 3 от статиите и в 5 от научите съобщения, което приемам като доказателство за основното му участие в тяхното осъществяване.

По 3 от статите са забелязани общо 12 цитирания, което още веднъж подчертава актуалността на проведените изследвания при разработване на дисертационния труд.

Документираната научна активност на докторанта значително надхвърля изискванията на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ, според които *„дисертационният труд трябва да се основава най-малко на една научна публикация в списание с импакт-фактор, или на 2 научни публикации в специализирани издания без импакт фактор....”*.

## **6. Критични бележки и коментари:**

В научно и методологично отношение нямам забележки към дисертацията. Допуснати са печатни грешки, които не оказват съществено влияние върху изложението в дисертацията.

## **7. Лични впечатления от дисертанта.**

Познавам докторанта от постъпването му като магистър в катедра “Полимерно инженерство” и по-късно като докторант. Впечатленията ми от него са за изключително възпитан и интелигентен млад човек, който се стреми непрекъснато да вниква в същността на явленията и процесите, с които се занимава. Смятам, че именно това му качество е било водещо за успешното разработване на дисертацията му.

## **8. Заключение:**

Дисертационният труд на инж. Д. Акузов представлява едно много актуално и целенасочено научно изследване. Докторантът се представя като прецизен изследовател, способен не само да прилага модерните подходи за разработване на противообрастващи покрития, но и задълбочено да анализира получените резултати и да достига до обобщения и заключения. Постигантите резултати са значителни и позволяват да се открият оригинални научни и научно-приложни приноси. Считаю, че дисертацията обхваща достатъчно по обем и дълбочина научно изследване и отговаря на изискванията на ЗРАСРБ, Правилника за неговото приложение и изискванията на ХТМУ. Безспорните качества на разглеждания дисертационен труд и изложеното в рецензията ми дават основание да изразя положителното си мнение и с убеденост да предложа на членовете на

Научното жури да подкрепят присъждането на образователната и научна степен “доктор” на инж. Данаил Акузов по научната специалност 5.10 „ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ” (Технология на лакобояджийските материали и адхезиви)..

София, 23.09.2017 г.

Рецензент: 

/доц. д-р М. Симеонова/

София, 23.09.2017 г.

Рецензент: