

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационния труд „Получаване и изследване на защитни слоеве срещу UV-деградация” представен от Емил Емилов Бубев, редовен докторант при катедра „Физикохимия”, ХТМУ-София за получаване на образователната и научна степен „доктор” по професионално направление Химични науки (4.2), Научна специалност „Физикохимия” (01.05.05)

Рецензент: *проф д-рн Асен Ангелов Гиргинов, ХТМУ-София*

1. КРАТКИ БИОГРАФИЧНИ БЕЛЕЖКИ

Инж. Емил Бубев е завършил е средното си образование в 91 немскоезикова гимназия, София. В периода (2006-2011) е следвал в ХТМУ-София, като последователно се е дипломирал като бакалавър и магистър по специалността „Химично инженерство“ (на немски език). След което е продължил образованието си като редовен докторант в катедра „Физикохимия“ (2012-2015). От 2015 до настоящия момент работи като асистент към същата катедра.

2. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Тематика на дисертационния труд

Поставените в дисертационния труд за изследване задачи са както много важни, така и много актуални.

Те са важни, защото в последните години се наблюдава все по-нарастващ интерес към създаването на фотоволтаични клетки на основата на различни органични материали. Тези системи дават възможност за екосъобразното оползотворяване на слънчевата светлина. Един от основните проблеми при приложението на тези системи, обаче е свързан с тяхната нестабилност по отношение на UV-фотодеградацията на органичния слой. Това е наложило необходимостта да се отлагат допълнителни слоеве, които съдържат органични UV-абсорбери. Тези слоеве предпазват от деградация разположените под тях фоточувствителни материали, като същевременно с това са прозрачни за видимата светлина.

В представената от инж. Бубев дисертация подробно са изследвани формирането и ефективността на два вида UV-абсорбери нанесени чрез подходящ филмообразувател върху полимерен субстрат. Чрез специфични методи детайлно са охарактеризирани формираните защитни покрития. Изследвана е кинетиката и механизмите на фотодеградационните процеси в

зависимост от условията на получаване и експлоатация (атмосферни, термични, светлинни). В този смисъл изучаването на свойствата на тези слоеве, както методите и условията на тяхното формиране са от съществено значение за практическото им приложение.

Проведените изследвания са и много актуални, защото включването на *UV*-абсорбиращи слоеве в структурата на органичните фотоволтаични модули значително стабилизира и удължава техния експлоатационен живот. Получените резултати безспорно разширяват теоретичните и приложни познания в областта на формирането и експлоатацията на *UV*-защитните покрития.

Структура на дисертационния труд

Дисертационният труд на Емил Бубев е написан на 101 страници, съдържа 61 фигури и 8 таблици, като са цитирани 109 литературни източници. В дисертацията последователно са представени:

(I) Мотивация, цели и задачи

Основната цел е формирането на прозрачни слоеве за защита от въздействието на *UV* светлина на полимерни слънчеви елементи и повърхности на материали оцветени с органични багрила.

(II) Литературен обзор

Разгледани са методите за *UV*-защита. Посочени са възможностите за формиране на органични *UV*-защитни покрития. Обсъдени са различните органични филмообразуващи съединения, както и *UV*-абсорбиращи вещества чрез които могат да се формират непрекъснати прозрачни защитни слоеве. Коментирана е ролята на химичния състав на *UV*-абсорберите върху техните механични и спектрални характеристики. Обсъдено е влиянието на експлоатационните условия върху свойствата на получаваните покрития и процесите на тяхната фотодеградация.

Представени са известните в литературата стандарти и патенти.

(III) Експериментална методика Описана е използваната експерименталната техника (вещества, разтвори, апаратура). Подробно са обсъдени условията за отлагане на *UV*-адсорбиращите слоеве както и методите за тяхното охарактеризиране (повърхност, дебелина, адхезия, омекряне, спектрални и цветови характеристики). Представени са и процедурите за провеждане на ускорени фотодеградационни тестове.

(IV) Резултати и дискусия Подробно са описани получените експериментални резултати, свързани с формирането на защитни слоеве върху матрица от етилен-тетрафлуоро-етилен (*ЕТФЕ*) съдържащи два органични *UV*-адсорбера. Подробно е изучена кинетиката на фотодеградация

на тези слоеве в зависимост от контактната атмосфера. Предложени са вероятни модели за тяхната фотодеградация..

(V) Изводи Получените експериментални резултати (след всяка група изследвания) са систематизирани и подробно коментирани, като са направени съответните изводи и обобщения.

(VI) Приноси В края на дисертационния труд са систематизирани основните приноси.

(VII) Литературни източници Представени са цитираните в дисертацията 109 литературни източници.

Публикации и доклади, върху които е изграден дисертационния труд

Дисертацията на Емил Бубев се основава на четири отпечатани публикации. Две от тях са публикувани в международни списания с IF фактор (*Journal of Molecular Structure, Chemical Physics*), и две в локални списания (*Materials, Methods & Technologies, Научни трудове на русенския университет*). Част от материалите включени в дисертационния труд са били представени на девет специализирани научни конференции и симпозиуми: две в Гърция и Германия, три локални с международни участие и четири на научни сесии за докторанти и млади научни работници (ХТМУ).

Заслужава да се отбележи, че инж. Бубев е взел участие в изпълнението на един договор на Европейската комисия (7-ма Рамкова програма), в два договора (ДФНИ), както и в целева група по проект към Европейски социален фонд (*оперативна програма „Развитие на човешките ресурси“*).

Дисертационният труд е оформен добре, написан е ясно с което не създава проблеми на читателя.

Автореферат

Авторефератът на дисертацията е направен в съответствие с изискванията, като напълно отразява получените в дисертацията експериментални резултати и направените приноси. Дисертантът коректно е представил всички необходими за защитата документи.

3. НАУЧНА И НАУЧНО-ПРИЛОЖНА ДЕЙНОСТ НА КАНДИДАТА **Осведоменост на дисертанта и достоверност на получените резултати**

Литературната осведоменост на инж. Бубев не буди съмнение. В дисертацията е представен задълбочен литературен обзор, който е позволил ясно да бъдат мотивирани проведените експериментални изследвания.

Последователност на провеждане на изследванията

Заслужава да се отбележи логичната последователност на провеждане на изследванията и представяне на резултатите в дисертационния труд:

Подбран е етилен-тетрафлуоро-етилен (*ЕТФЕ*) като подходяща полимерна подложка за формиране на *UV*-защитни слоеве. Проведени са експерименти с два *UV*-адсорбера: полярен бензофенон-4 (*BP-4*) и неполярен 4-хидроксибензофенон (*4HBP*), които са нанасяни върху субстрата чрез два филмообразувателя: поливинил алкохол (*PVOH*) и поливинил ацетат (*PVAc*). Оказало се е, че водните дисперсии на (*PVAc*) са подходящи матрици за формиране на качествени прозрачни защитни слоеве с двата *UV*-абсорбера.

Усвоена е методика за отлагане на защитните слоеве както върху полимерната (*ЕТФЕ*)-подложка, така и върху оцветени анодни оксидни филми. Формираните защитни слоеве са охарактеризирани, като са определени техните дебелини, грапавост, ъгъл на омокряне, адхезия. Снети са спектралните характеристики в два диапазона: *UV-VIS* (260-700 nm) и *IR* (4000-1500 cm^{-1}).

Изследвана е кинетиката на фотодеградация на *UV*-защитните слоеве в зависимост от контактната среда (инертна, сух въздух, реална атмосфера).

Предложени са модели за фотодеградацията на *UV*-защитните слоеве в зависимост от експлоатационните условия.

Определена е *UV*-защитната способност на слоеве отложени върху порьозни Al_2O_3 -филми, оцветени с органично багрило.

4. НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

Справката за научните приноси, която Емил Бубев е представил, вярно и достатъчно пълно отразява научните и научно-приложни приноси в дисертацията. Тъй като тази справка ще бъде представена на защитата, едно повторно и отделно коментиране на тези приноси и в рецензията считам за нецелесъобразно. Ето защо, най-общо и в най-съкратена форма ще резюмирам само най-основните резултати в дисертационния труд:

1. Покритията на основа на (*PVAc*) позволяват сравнително лесно отлагане (от водни суспензии) на тънки прозрачни защитни слоеве, съдържащи както полярни така и неполярни органични *UV*-абсорбери. Този филмообразувател позволява както да се внасят абсорбери с по-високи концентрации (0.2 M), така и да се формират сравнително дебели слоеве. Получените покрития притежават висока абсорбционна способност в *UV* спектъра и съответно висока пропускливост във видимия. Добавката и на двата вида *UV*-адсорбера (*BP-4* и *4-HBP*) не повлиява съществено повърхностните характеристики на формираните слоеве (грапавост, ъгъл на омокряне, адхезия). Формираните защитни слоеве са детайлно охарактеризирани в два диапазона *UV-VIS* (260-700 nm) и *IR* (4000-1500 cm^{-1}).

2. Подробно е изследвана кинетиката на фотодеградация на слоевете чрез проследяване изменението на абсорбционните с максимален интензитет ивици (326 и 288 nm), съответно за двата UV-адсорбера (BP-4 и 4-HBP) в UV-VIS областта. Констатирано е силно влияние на контактната атмосфера върху кинетиката на фотодеградация.

- В **инертна атмосфера** кинетичните зависимости на слоевете, съдържащи BP-4, се описват добре от кинетичен модел за „безкрайна абсорбция“, докато тези с 4-HBP с кинетичен закон от псевдо-първи порядък. При това, в тези условия слоевете съдържащи BP-4 се оказали по-стабилни от тези с 4-HBP.

- В условия на **сух въздух (наличие на кислород)** и **в реална атмосфера (съдържаща кислород и атмосферна влага)** фотодеградацията на слоевете съдържащи и двата абсорбера протича в два стадия: начален линеен (0 - 1 h) и втори продължителен нелинеен период (1 - 32 h). Първият стадий се описва добре с модела на „безкрайна абсорбция“, докато вторият с псевдо-първи порядък. Този резултат ясно показва, че фотодеградацията в **суха** и **реална атмосфера** протича по един и същ механизъм, т.е. наличието на влага не повлиява съществено скоростта на процеса.

3. Предложен е модел за механизма на фотодеградация на изследваните UV-защитни слоеве. Формираните слоеве са подложени на ускорена (4 h) фотодеградация в инертна и реална атмосфера. За изясняване механизма на процеса и влиянието на кислорода е проведен структурно-групов анализ, като са анализирани абсорбционните ивици характерни за фотодеградационните процеси за (PVAc)-слоевите. Установено е силното влияние на кислорода в процесите на фотодеградация.

- Намерено е също така, че при UV-облъчването фотодеградация претърпяват не само UV-абсорберите, но и матрицата от PVAc. В присъствието на кислород най-вероятно се образуват окислителни радикали, които предизвикват отделяне на карбоксилни продукти.

- Чрез количеството фотодеградационни продукти (в зависимост от контактната атмосфера) е оценено поведението на (PVAc)-слоевите, съдържащи BP-4. Представен е възможен механизъм на процеса свързан с изчерпването на абсорбера.

- Слоевете, съдържащи 4-HBP, са по-стабилни в кислород съдържаща атмосфера, което може да се свърже с формирането на по-стабилни структури.

- Предложена е обобщена схема на фотохимичните превръщания при фотодеградацията на (PVAc)-слоевите, съдържащи органични UV-абсорбери.

4. Показано е, че отлагането на защитни слоеве (съдържащи *4-HBP*) има определен положителен защитен ефект върху декоративни, оцветени с анионактивно органично багрило (*Acid Red 88*) порести Al_2O_3 -филми. Характерно за процеса на обезцветяване на филмите е появата на индукционен период, който най-вероятно е свързан с порестата структура на Al_2O_3 -матрица. От проведените сравнителни изследвания на кинетиката на обезцветяване (с и без защитен слой) са определени съответните скоростни константи.

Като цяло дисертацията в голяма степен съдържа теоретични приноси, заслужава обаче да се отбележат два резултата които могат да се окажат с непосредствено практическо приложение:

1. Показана е възможността поливинил ацетатът (*PVAc*) успешно да служи като филмообразувател при формирането на качествени *UV*-защитни слоеве на основа абсорбери от производни на бензофенони. Това открива реални възможности за тяхното индустриално приложение.

2. Установено е добро защитно действие на слоеве на основа (*PVAc*)-матрица с *4-HBP*-абсорбер, на оцветени с органично анионактивно багрило порьозни оксидни филми върху алуминий.

5. КРИТИЧНИ БЕЛЕЖКИ И ПРЕПОРЪКИ

Към рецензирания дисертационен труд по същество нямам забележки. Мога да отправя една препоръка свързана с формирането на *UV*-защитни слоеве върху оцветени анодни филми върху алуминий. Заслужава да се проведат аналогични изследвания при използването и на друго органично багрило. По този начин ще може да се даде отговор на въпроса, дали установеният индукционен период е свързан с конкретното багрило или със структурата на порестата Al_2O_3 -матрица.

6. ЛИЧЕН ПРИНОС НА ДИСЕРТАНТА

Имам непосредствени впечатления от работата на дисертанта. Определено смятам, че в периода през който работи той придоби много добри познания и умения в теоретичните и приложни аспекти на формирането, свойствата и проложението на *UV*-защитните слоеве върху повърхности на различни материали.

Инж. Бубев овладя редица съвременни методи, както и специфичната експериментална техника, използвана при този тип изследвания. С представения дисертационен труд той показва, че може да анализира, обобщава и тълкува получените резултати, а също да оформя научни публикации и доклади. Г-н Бубев владее отлично немски и английски езици и има много добра компютърна грамотност. Той е млад изследовател и

притежава всички качества за една успешна научна кариера. Представените в дисертационен труд изследвания свидетелстват, че в голяма степен получените резултати са негово лично дело.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение ще отбележа, че в дисертационния труд са получени важни резултати, които безспорно разширяват познанията за формирането и свойствата *UV*-защитните слоеве. Включените в дисертацията резултати по своя обем и качество и по значимост на проведените изследвания отговарят на изискванията на Правилника на ВХТИ-София за придобиване на научни степени. Това ми дава основание да предложа на Почитаемото научно жури да присъди на инж. Емил Емилов Бубев образователната и научна степен „доктор” по професионално направление Химически науки (4.2), Научна специалност „Физикохимия” (01.05.05).

20.02.2017

Рецензент:

