

ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ДЕПАРТАМЕНТ ПО ХИМИЧЕСКИ НАУКИ

КАТЕДРА „ФИЗИКОХИМИЯ“

РЕЦЕНЗИЯ

на

дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ по научна специалност 4.2 Химически науки (физикохимия)

със заглавие

ПОЛУЧАВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЗАЩИТНИ СЛОЕВЕ СРЕЩУ
УВ-ДЕГРАДАЦИЯ

Автор инж.Емил Емилов Бубев

Научен ръководител проф.д-р инж.Мария Мачкова

Рецензент доц. д-р инж.Генчо Данев

E-mail gdanev@gmx.de

GSM 0882 629 021

Представеният дисертационен труд е изложен на 101 страници и е структуриран както следва:

Девет глави отнасящи се до проведената изследователска работа;

Основни изводи;

Приноси на дисертационния труд;

Използвана и цитирана литература, обхващаща 109 източника.

Представен е списък на собствени публикации, както и самите публикации, отразяващи проведената изследователска работа – 4 броя, от които 2 в списания с Импакт Фактор;

Участието в конференции – 9 , от които две международни, включващи един доклад и постери

Докторантът е участвал активно в 4 научно изследователски договора, единият от които е по **7 Рамкова програма** на Европейската комисия.

Основната цел на дисертационния труд е получаване на непрекъснати, прозрачни слоеве за защита на полимерни /а защо не и нискомолекулни *Small molecule- рец.*/ слънчеви клетки и органични багрила срещу вредното, разрушително, въздействие върху тях на ултравиолетовата светлина. Изследването обхваща и влиянието на околната среда – атмосфера, влага, в процеса на светлинното въздействие.

Постигането на поставената цел се постига чрез реализиране на 6 отделни подзадачи, посочени в текста.

Поставената основна задача е от една страна инженерна – увеличаване ресурса на органични слънчеви елементи и на обогатени алуминиеви елементи, но от друга, а това е същественото в дисертацията – изследване на фотохимичните и фотофизични процеси в избраните защитни слоеве.

Актуалността и потребността от изследването е извън всякакво съмнение.

Органичните слънчеви елементи са отделен, относително нов раздел в слънчевата енергетика. Те разширяват нейните възможности и най вече в нейното широко общо и специализирано приложение. Искам да подчертая, че органичните слънчеви елементи не заместват в слънчевата енергетика неорганичните слънчеви елементи, а само допълват и разширяват нейните възможности. Същевременно, не трябва да изпускаме и изключително важното обстоятелство, че органичните слънчеви елементи са най близките „роднини“ на органичните емитиращи светлина системи (OLED – Organic Light Emitted Diodes). С други думи физиката и химията на материали и фотопроекти са едни и същи, както и

проблемите им, включително чисто инженерните. Един много важен елемент, определящ в значителна степен тяхното използване е постигането на максимална стабилност на параметрите им във времето, а също и удължаване на срока на тяхната експлоатация. Основни проблеми при преследването и постигането на по-добър ресурс за тези органични материали е минимализирането, в резултат на УВ лъчение, процесите на деградация и частична деструкция на функционалните компоненти. Процесът е многофакторен, тъй като са възможни и разнообразни фотоокислителни процеси, термодеструкция и т.н..

С други думи – поставената задача е подчертано **актуална и дисертабилна**. Същевременно, задачата е много трудна, от една страна, фотофизиката на органичните материали е различна от тази на неорганичните полупроводникови материали. Фотохимията се отнася от сложни химически процеси, силно влияещи си един на друг и протичащи по допълнителното енергийно въздействие на светлинното излъчване. Напр. възникват т.н. химически примеси, които са промяна на химическата структура на материалите, дължаща се на окислителни процеси и на фотоокислителни реакции. Те от своя страна променят електронно дупчестата структура на функционалните слоеве. Работата в това направление изисква от докторантът задълбочени физически и химически познания, както и умения за работа с многообразна физико-аналитична апаратура.

Задачата е поставена ясно и се решава последователно.

След въведението – преглед на актуалната литература по въпроса относно принципи, вид и проблеми на органичните слънчеви елементи, следва една глава (**3 Фотодегradация и методи на УВ защита; 9-28 стр**), в която задълбочено, компетентно и достатъчно пълно е описано съвременното виждане за поведението на експонираните със светлина, в частност с УВ й компонента, органични функционално-активни слоеве и тяхната защита. Съществуват два подхода за защита на слоевете от светлинното въздействие – промяна в състава на функционалния слой или включване в архитектурата на клетката отделен, повърхностен УВ защитен слой. Докторантът избира втория подход, а именно създаване на защитен обогрен слой, запечатващ цялата функционална система. Подробно са

отразени фотохимичните процеси протичащи в УВ защитни, съдържащи органични багрила, слоеве. Специално внимание е отделено на кинетиката на процесът на фотодеградация. Докторантът е подходил аналитично, демонстрирайки отлични познания в областта на фотохимията.

Глава 4 – *Стандарти и патентно състояние* не е така сполучлива. Проблемът за УВ защита на прозрачните полимерни материали, както и на органичните слънчеви елементи е значим. Той е намерил своето решение за конкретни случаи, отразено в значителен брой патенти и публикации. Във въпросната глава отсъстват данни за патентното състояние на УВ защита на органични слънчеви елементи, а то е богато наситено. Напр. Актуални патенти са посочените (<https://www.aitechnology.com/products/transparent-uv-blocking-non-yellowing-protective-coating-for-outdoor-led-display-and-painted-display/uv-protective-coatings/>; <http://patents.justia.com/patent/6355189>; и др.). Не достатъчно аргументиран изборът е и на двете багрила, стопиращи УВ лъчение.

Основна част от експерименталната изследователска работа е отразена в глава – 6. *Отлагане и характеризиране на УВ защитни слоеве*; Дадени са основни данни за използваните експериментални вещества. Посочени са процесите на подготовка на материалите, нанасянето им прозрачната подложка – носител, както и е описана експерименталната камера за провеждане на тестовите изпитания на фотодеструкция в контролируема атмосфера.

Глава 7. Подбор на матрица за прозрачни слоеве; Като матрица за УВ защитни багрила са подбрани водни дисперсии на поливинилов алкохол (PVOH) и поливинил ацетат (PVAc). Изследвани са спектралните концентрационни зависимости на слоевете с въведени в тях багрилата Бензофенон-4 (BP-4) и 4-хидроксibenзофенон (4-HBP). Приложена е техниката на ръчен флексопечат за нанасяне на слоевете върху носещата подложка от етилен тетрафлуороетилен (ETFE). Съвсем уместно са изследвани някои важни характеристики на нанесените защитни слоеве – ъгъл на омокряне, адхезия, повърхностна морфология чрез AFM и др. Изследванията и интерпретацията на резултатите са извършени прецизно,

демонстрирайки се задълбочено познаване на материята. Същевременно, докторантът в изводите си не ги степенува по тяхната значимост, поставяйки равнозначно резултатите от първостепенно значение за изследването, като напр. спектралните характеристики в диапазона UV-VIS с други такива, с по ограничено значение, като ъгъл на омокряне и др..(Виж изводи 7.3. стр.51).

Отлична, на високо научно ниво е глава 8 *Фотодеградация на UV защитни слоеве*. Проследени са експериментално процесите на деградация, както на полимерната матрица, така и на изследваните две багрила, в зависимост от окислителната (въздух) и инертна атмосфери, както и влиянието на атмосферната влага. Наблюдаването на процесите на деградация се извършва посредством снемане на Фурие спектри и тяхното задълбочено тълкуване. Използвана е и най добрата за случая на изследване на тънки слоеве – Фурие отражателна техника (ATR-FTIR). Особено съществен принос е направения качествен и количествен анализ на продуктите на фотодеградация. От тук произлизат и важните заключения за важната роля на кислорода в този процес. Доказва се същественото въздействие на кислорода върху фотодеградацията на багрилата. Създаденият кинетичен модел допринася за пълното разбиране на сложните процеси на фотодеструкцията. Това позволява търсенето и намирането на подходящи инструменти и условия за минимализирането на фотодеструкцията на защитните слоеве. Резултатите от изследванията са отлично илюстрирани чрез 23 графики и схеми. [Все пак, ми се струва, че Разделът 8.3 *Механизъм на фотодеградация* би трябвало да е пред Раздел *Кинетика на фотодеградация* – лично мнение]

Последната глава на дисертационният труд е посветена на *Приложение на UV защита на обогрени анодни филми*.

Багрено на алуминиеви конструктивни елементи е технология позволяваща създаването на нова естетика от изготвяните от тях съоръжения. Използването при нея на многообразието на багрилата дава възможност на архитекти и дизайнери да дават нови и ефектни конструктивни решения. Естествено, и тук стои въпроса за защита обогрените повърхности, които най често са подложени на екстремни външни въздействия. Докторантът е провел изследването - доколко

разработените вече защитни слоеве на базата на Поливинил ацетат и UV абсорбер от бензофенон-4 могат да защитат обагрените с багрило Acid Red 88 повърхности. Цветовете характеристики на обагрените алуминиеви елементи, променящи се в хода на изследването, се измерват посредством тинтометър. Цветовете характеристики са интерпретирани в $L^*a^*b^*$ цветово пространство (CIE 1931 color space chromaticity diagram). Изследванията по фотодеградация се провеждат, както и преходните изследвания, в лабораторната камера за ускорени фотодеградационни тестове. Докато отражателните спектри на обагрените изследвани образци не показват промяна, то цветовете характеристики на защитените обагрени слоеве притежава почти два пъти по висока стабилност във времето (по ниско, забавено „изсветляване“). Докторантът е определил скоростните константи на процеса. Същевременно е направил точен коментар за значението на поръзността на анодния алуминиев слой върху поведението на обагрения слой в „работни“ условия. Разбира се, избраната методика и измервания могат да бъдат прилагани и върху други обагрени повърхности. По този начин изследването придобива по-значим, мащабен характер.

На края. Направените заключенията, изводи на дисертацията са точни, и обобщаващи. Те са добра аналитична оценка на получените научни резултати.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертацията е написана на ясен и добър „научен“ език. Самото ѝ оформяне е отлично, богато илюстрирана. Липсват каквито и да е случайни и формални пропуски, научни несъответствия, граматични и печатни грешки.

Докторантът се е справил отлично със сложната и наукоемка материя. Той използва, с познаване, съвременна, много разнообразна физико-аналитична техника и точно, с дълбоко разбиране, тълкува получените резултати от измерванията, особено тези свързани с фотохимията на процесите.

Наукометрични показатели. По наукометрични показатели дисертацията отговаря напълно на изискванията за получаването на степен „доктор“.

Представеният автореферат отразява напълно дисертационния труд

Към представената ми за рецензия дисертация нямам критични бележки. Както всяко сложно, научно и технологично изследване могат да възникват въпроси, желание за уточняване, както и субективно разглеждане на някои дребни елементи в изследването. Но те са по скоро въпрос на дискутиране и в никаква степен не засягат стойността на изпълнената работа.

Обобщаващо заключение

Представеният дисертационен труд е едно сериозно изследване на проблемите със защита на органични слънчеви елементи.

Докторантът е извършил едно задълбочено изследване в една сложна науко- и технологично актуална област. Той демонстрира убедително широки научни познания, аналитично мислене, експериментална сръчност.

Считам, че имам пълното основание да предложа на уважаемото научно жури да присъди на

инж.Емил Емилов Бубев

званието „**ДОКТОР**“ по научна специалност 4.2 Химически науки (физикохимия)

Рецензент:

Доц.д-р инж. Генчо Данев

21 февруари 2017 г.