

АВТОРСКА СПРАВКА

за научните и научно-приложните приноси на трудовете

на гл. ас. д-р Никола Стоянов Тодоров,

представени за участие в конкурса за заемане на академичната длъжност „доцент“ в област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.4. Науки за земята, научна специалност 02.22.04. Технология за оползотворяване и третиране на отпадъците (Оползотворяване и третиране на отпадъци от производството на биодизел), публикуван в ДВ бр.1/3.01.2020 г.

Комплектът от материали за участието ми в конкурса се състои от:

- ◆ Хабилизационен труд - научна монография – 1 бр.
- ◆ Научни публикации - 26 бр.
- ◆ Учебници – 2 бр.

Монографичният труд е на тема „Оползотворяване на глицероловата фаза, получена при производството на биодизел от рапично масло“, ISBN 978-954-471-608-0. Той е в обем от 168 стр., издаден от Либра Скорп 2020 – гр. Бургас.

Научните ми публикации са групирани както следва:

- в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Scopus; Web of Science) - 3 бр.:
 - Journal of Chemical Technology and Metallurgy, (ISSN 13143859, 13147471; IF=0.48; SJR=0.189;Q3) [1] - 1 бр.;
 - Bulgarian Chemical Communications (ISSN: 0324-1130 IF=0,29; SJR=0.137, Q4) [2]- 1 бр.;
 - Food And Agricultural Immunology ISSN:14653443, 09540105, IF=2,568, SJR=0,55, Q2 [3] -1 бр.
- в нереферирани списания с научно рецензиране -23 бр. От тях :
 - в чужбина – 5 бр. [4-8] в списанията International Journal of Scientific Research, Environmental Science, International Journal of Applied Research, Indian journal of applied research.
 - в България - 18 публикации (в Годишника на Университет „Пр.Асен Златаров“ - гр.Бургас – 5 бр. [15-19] и в материали на конференции в България -13 бр. [9-14] и [20-26].

От всичките 26 публикации :

- на английски език са 21 бр. [1-9, 11, 15-17, 19-26].
- на български -5 бр. [10,12-14, 18].
- самостоятелни са 5 бр. [2,4,5,9,10].
- в съавторство - 21 бр., като в 11 от тях [1,6,7,8,11-13,15-18] моето име е на първо място, поради най-големия принос при разработката и публикуването на резултатите, което е потвърдено с протоколи за приноса.

Цитиранията на публикациите ми са общо 35. Най-много са цитиранията на публикациите в издания, които са реферирани и индексирани в Scopus и Web of Science: №1 - 9 цитата и №3 – 5 цитата. Най-значими са следните цитирания:

- в патент US10479859B2 - 1 цитат (цитат №11 на публикация [7]).
- в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Scopus; Web of Science) „Pigment & Resin Technology“, „Journal

of Chemical Engineering“, „Polimery“, „ Anal. Bioanal. Electrochem“, „Food Chemistry“ „Food And Agricultural Immunology“- 6 цитирения (1-6).

- в самостоятелен том с научно рецензиране „Recycling of PolyethyleneTerephthalate“, издадена от Smithers Rapra United Kingdom (Великобритания) през 2016 г. - 1 цитата на (№8 на публикация [1]);
 - в книга „Recycling of PolyethyleneTerephthalate Bottles“ в съавторство, издателство William Andrew, Oxford, US през 2018 г. - 1 цитат на (№ 9 на публикация [1]);
- Бих посочил и факта, че съм Рецензент на публикация в реферираното и индексирано в SCOPUS научно издание „Journal of Coatings Technology and Research“, ISSN 15470091, IF 1.584.

Преподавателският ми стаж към настоящия момент е 4 години и 9 месеца. Като доказателства за учебната и учебно-преподавателската ми дейност са представени:

● справка за хорариума на водените лекции и упражнения. През учебната 2019/2020 год. водя лекции по 4 дисциплини: „Екологичен мониторинг“, „Екологично законодателство“, „Замърсяване на въздуха и ВВЕС“ и „Защитени територии“ (т. 9 от Документите).

- разработени или обновени учебни програми и лекционни курсове учебни програми - 7 бр. (списък № 16 и Приложение IV). Учебните програми № 1-6 са за дисциплини, актуални към настоящия момент, а № 7 е нова, все още няма обучавани студенти по нея;
- учебници - 2 бр.: „Екологичен мониторинг“ (самостоятелен) и „Защитени територии“ (в съавторство) – (Приложение V);
- ръководство или съръководство на успешно защитили дипломанти – 5 бр.;
- кръжочници и участници в Проекти – 9 на брой (т.17.Работа със студенти).

Цялата ми научна работа, научните ми и научно-приложните ми приноси могат да бъдат обобщени в следните 3 тематични направления:

Направление първо: Оползотворяване и третиране на отпадъци от производството на биодизел.

Направление второ: Екологичен мониторинг.

Направление трето: Изследване на структурата на някои органични съединения или полимери чрез инструментални методи за анализ.

Направление първо: ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕ И ТРЕТИРАНЕ НА ОТПАДЪЦИ ОТ ПРОИЗВОДСТВОТО НА БИОДИЗЕЛ

Това направление попада изцяло към научната специалност „Технология за оползотворяване и третиране на отпадъците“ според заповед на Министерството на науката и висшето образование и ВАК за Класификация на специалностите на научните работници, и към приоритетна област „9. Околна среда (води, почви, въздух) и биоразнообразие“ на Стратегията за развитие на НИД в У-т „Проф.д-р А.Златаров“-Бургас.

По това направление са публикувани общо една монография и 15 публикации [1,2,4-16]. Основните приноси в това направление имат многопосочно значение, както следва:

- ◆ научно – не са намерени литературни данни по изложените в публикациите проблеми;
- ◆ приложно – всички получени продукти могат да намерят приложение в практиката;
- ◆ екологично: оползотворяват се отпадъчни материали, които задръстват депата; предложените технологии са екологични – това включва използване на еко

катализатори и сушители, а при провеждане на процесите не се отделят вредни вещества;

- ◆ стопанско – себестойността на получените продукти и по-ниска от тази на продукти, получени от свежи изходни суровини.

1. Основни приноси в монографията „Оползотворяване на глицероловата фаза, получена при производството на биодизел от рапично масло“

Монографичният труд се състои от 7 части: литературен обзор, цел и задачи, материали и методи, резултати и обсъждане, изводи, заключение и литература. Резултатите в монографията **не са** публикувани преди това в други научни трудове.

Оползотворяването на глицероловата фаза е необходимо, защото всяка година в света се генерират около 3,1 милиона тона глицерол. Голяма част от нея се съхранява в цистерни и години стои неоползотворена и необезвредена. Тя не бива да се изхвърля в природата, поради вредния ѝ състав: рН=9-12; високо съдържание на сапуни и метилов алкохол.

В монографията е показана възможност за оползотворяване на глицероловата фаза чрез получаване на алкидни смоли. Проблемите са основно два. Първият е, че в това състояние тя не може да се оползотвори. Необходимо е да се третира така, че от една страна да се опрости състава ѝ, а от друга да не се генерират никакви вредни вещества.

Вторият е със състава на масните киселини, които се получават от рапичното масло. Той е много подходящ за биодизел (йодно число под 125gI₂/100g , което му осигурява добра термостабилност), но е голям недостатък за получаване на алкидни смоли, при които от йодното число зависят съхненещите способности на алкидите.

Важно по отношение на монографията е това, че загряването във всички етапи на работата - получаване на биодизел и глицеролова фаза, деполимеризация на PEG и получаване на алкиди, е с микровълни. Микровълновото загряване доведе до ускоряване на процесите, икономия на електроенергия и вода, без влашаване на физико-химичните показатели на получените продукти.

Основни приноси в монографията:

- *установено е, че глицероловата фаза, получена като страничен продукт при производството на биодизел от рапично масло, може да се използва като суровина за получаване на алкидни смоли, но тези смоли могат да съхнат при температура $\geq 130^{\circ}\text{C}$ и могат да се използват само като грундове, при които няма особени изисквания към цвета и комплекса от физико-химични свойства.*

- *намерена е възможност за подобряване на свойствата на алкидните смоли чрез модификация с малеинов анхидрид. Модификацията подобри съхненещите свойства на алкидните смоли и по този начин се разшири обхвата на приложението на глицероловата фаза за получаване на въздушно съхнещи бои и лакове.*

- *за пръв път са получени алкиди при едновременно оползотворяване на два отпадъчни продукта -PEG от бутилки за безалкохолни напитки и глицеролова фаза, получена като страничен продукт при производството на биодизел от рапично масло. Модифицираните с PEG алкидните смоли показаха подобрени съхненещите способности, повишена твърдост и подобрена химическа устойчивост.*

- *установено е, че алкидни смола могат успешно да бъдат получени в условията на микровълново облъчване, при което се постига намаляване на разходите на време и енергия.*

2. Кратки резюмета и основни приноси в публикациите

Всички публикации по първото направление са насочени към оползотворяване на суровия глицерол или на всички органични съединения в глицероловата фаза чрез използването им като изходни суровини при получаването на алкидни или ненаситени

полиестерни смоли. Едновременно с това е оползотворен и друг отпадъчен продукт – отпадъчен полиетилен терефталат (PET) от бутилки за безалкохолни напитки. PET не може директно да бъде включен в състава на смолите. Това беше постигнато след деполимеризация директно със суров глицерол или с моноглицериди, които бяха получени от органичните вещества в глицероловата фаза.

2.1. Използване на суровия глицерол като деполимеризиращ реагент на PET

Деполимеризацията на PET с гликоли е широко изследвана, но няма данни за деполимеризация със суров глицерол и условията, при които може да протече.

◆ В публикацията „Изследване на реактивоспособността на отпадъчен глицерол в процеса на деполимеризация на полиетилен терефталат при микровълново облъчване“ [12] са оптимизирани условията на деполимеризацията – температура, молно съотношение суров глицерол/PET, продължителност на реакцията и природа на онечистванията. Сравнена е реактивоспособността на суров глицерол и чист глицерол. Изследванията са проведени по 2 начина – чрез метода на материалния баланс и чрез метода на УВ-спектроскопията.

◆ В зависимост от степента на протичане на деполимеризацията се получават молекули с различна дължина. В публикацията „On the structures of products of depolymerization of waste polyethyleneterephthalate and raw glycerol obtained from biodiesel production“ [11] от продукта на деполимеризация са получени 3 фракции: А - мономери; В - димери във вискозотечно състояние и С – олигомери. С методите на дифракция на рентгеновите лъчи, деривотографско-термичния анализ, инфрачервената спектроскопия и ядрено-магнитния резонанс са определени степента на кристалност, термичните характеристики и химичните връзки в деполимеризатите. Доказано е, че деполимеризираните димери и олигомери запазват вискозно-течното си състояние в продължение на 6 месеца, което от значение за тяхното съхранение

◆ Продължение на изследванията в [11] е разработката на „Екологична технология за оползотворяване на отпадъци от полиетилен терефталат“ [9]. Предложена е технология за провеждането на деполимеризация на PET със суров глицерол при оптимални условия без катализатор, като целта е постигане на висока степен на деполимеризация. С метода на гел проникващата хроматография е определено, че над 60% от продукта съответства на молекулната маса на прекурсорни мономери ($n=1$); ~ 20% - на прекурсорни димери ($n=2$) и ~10 % на прекурсорни олигомери ($n\geq 3$). Тези молекулни маси позволяват пролученият продукт на деполимеризация да се използва при синтеза на ненаситени полиестерни, алкидни и полиуретанови смоли.

◆ В „Кинетика на неизотермно разлагане на продуктите от гликолизата на отпадъчен полиетилен терефталат и суров глицерол“ [14] е изследван процесът на разлагане на фракция В - прекурсорни димери ($n=2$). Установено е, че процесът е тристадиен: i) разлагане на продуктите от гликолизата и термична полимеризация на олигомерите, ii) разлагане на образуваните се в хода на процеса PET, iii) изгаряне на продуктите от деструкцията на PET. Методът може да се използва за потвърждаване на доброто отделяне на фракциите и тяхното количество.

Основни приноси по т.2.1:

- *За първи път е установено, че PET може да бъде химически рециклиран чрез деполимеризация със суров глицерол, получен като страничен продукт при производството на биодизел при това в отсъствие на катализатор [11].*
- *Получаването на прекурсорни мономери, димери и олигомери е доказано с метода на материалния баланс, чрез метода на УВ-спектроскопията [12] и неизотермно разлагане [14].*

- *Оптимизирани са условията за деполимеризация [12] и е предложена технология за постигане на висока степен на деполимеризация“ [9].*

2.2. Оползотворяване на подуктите на деполимеризацията на PET

Оползотворяването на подуктите на деполимеризация е важна и съществена част от работата. Изследвани са възможностите за включването им в състава на ненаситени полиестени смоли, алкидни смоли и полимербетон.

А) при получаването на ненаситени полиестени смоли (НПЕС).

В предварителни изследвания е проведена естерификация на малеинов анхидрид и продуктите от деполимеризацията на PET със суров глицерол. Получените ненаситени полиестени смоли по много показатели се доближават до комерсиалните смоли, но показват ниска съвместимост със стирен, което е важно за получаването на добри физико-механични показатели на втвърдените продукти. За премахване на този недостатък са проведени изследвания в две насоки.

◆ При първата „Оползотворяване на отпадъчен полиетилен терефталат и суров глицерол при получаването на ненаситени полиестери“ [10] деполимеризацията на PET е проведена със смес от суров глицерол и пропилен гликол. От получения продукт е отделена водоразтворимата фракция. С методите на гелхроматография и IR-спектроскопията е намерено, че са получени полиестерни полиоли със средно бройна молекулна маса 540. Проведена е поликондензация на водоразтворимата фракция (WSF) и малеинов анхидрид. В резултат на това се подобрява съвместимостта със стирен до 35%.

◆ При втората възможност пропилен гликол се внася след деполимеризацията. В „Utilization of Crude Glycerol and Waste Poly(ethylene terephthalate) for Production of Unsaturated Polyester Resins [4] след провеждане на деполимеризация, от продукта са отделени две фракции полиестерни полиоли – водоразтворима / WSF / и водонеразтворима / WIF /. Те са въведени в процес на поликондензация с пропилен гликол и малеинов анхидрид. В резултат на това се подобрява съвместимостта със стирен до 30%.

Получените ненаситени полиестери са втвърдени с подходяща система активатор-ускорител. Изследвани са някои основни характеристики на втвърдените продукти. Резултатите показват, че втвърдените продукти имат подобрени термостабилност, якост на опън и якост на огъване, а твърдостта не се понижава (влошава) спрямо референтната смола.

◆ Основен недостатък на ненаситените полиестерни смоли е, че за да се втвърдят (омрежат) се прибавя стирен. Стиренът има от ниска до умерена токсичност при вдишване или орално прилагане. Затова продължихме изследванията с цел намаляване на стиреновата емисия. В „Unsaturated polyester resins based on waste products with low styrene emission“ [6], от продукта на гликолиза са отделени 3 фракции на базата на различната им разтворимост във вода и са синтезирани 3 вида ненаситени полиестери чрез поликондензация на всяка от тези фракции със пропилен гликол и малеинов анхидрид. Към ненаситените полиестери обикновено се прибавя стирен. В настоящата работа са получени ненаситени полиестерни смоли с ниска стиренова емисия чрез заместване на част от стирена с метил метакрилат. Това доведе до намаляване на стиреновата емисия и подобряване на външния вид на втвърдените продукти. С метода на ИЧ-спектроскопията е установено, че съдържанието на остатъчен стирен намалява над 20 пъти. Намерена е връзка между молекулната маса на прекурсорите и твърдостта на втвърдените продукти - колкото молекулната маса е по-ниска, толкова твърдостта е по-голяма.

Б) при получаването на алкидни смоли

В литературата има много данни за получаване на алкидни смоли с чист глицерол, но не бяха открити такива са използване на суров глицерол за тази цел. Да се изследва как

влият онечистванията при синтеза на алкидните смоли беше предизвикателство. Онечистванията в различните партии суров глицерол са различни (натриеви сулфати, фосфати, хлори или калиеви сулфати, фосфати, хлори). Различни са и количествата им поради различната разтворимост на солите в глицерол.

♦ В „Utilization of crude glycerol and waste polyethylene terephthalate for production of alkyd resins“ [1] е проведена деполимеризация на PET с етилен гликол в присъствие на екологичен катализатор NaHCO_3 . От получения продукт на деполимеризация са отделени 2 фракции – водоразтворима и водонеразтворима. Две средномаслени алкидни смоли са получени от отпадъчен глицерол, слънчогледово олио, ВРФ/ВНФ и фталов анхидрид по метода на алкохолизата. Референтна алкидна смола е синтезирана от глицерол, слънчогледово олио и фталов анхидрид. Беше установено, че едновременното внасяне на суров глицерол и отпадъчен PET в състава на алкидните смоли подобрява термична стабилност, степента на сушене и твърдостта на получените от тях филми и не води до влошаване на останалите физико-химични свойства.

♦ Разделянето на фракции изисква време и енергия. С цел да се избегне процесът на отделяне на фракциите и понижаване на себестойността на алкидите са проведени изследвания, описани в „Alkyd resin obtained from crude glycerol and waste polyethylene terephthalate“ [7]. Процесите са аналогични, но без отделяне на фракции. Средномаслена алкидна смола е получена след провеждане на процес на полиестерификация с фталов анхидрид. Физичните свойства и химическата устойчивост на филмите са изследвани.

Всички алкидни смоли имат по-ниска себестойност от референтните, защото 36% от фталовия анхидрид е заменен с продукта на деполимеризацията на PET, а чистият глицерол е заменен със суров. Алкидните смоли, в чиито състав са включени продуктите от гликолизата на PET със суров глицерол, могат да бъдат втвърдени при подходящи условия. Получените филми имат повишена твърдост в сравнение с филмите на референтните алкидни смоли, а степента на сушене, азхезията и химическата им устойчивост са еднакви с тези на референтните.

В) при получаването на полимербетон

Получен е полимербетон и резултатите са представени в „Получаване и изследване на полимербетон, съдържащ ненаситена полиестерна смола на база отпадъчен полиетилентерефталат и суров глицерол“ [13]. Установено е, че при еднакво количество и съотношение на пълнителите, с нарастване на съдържанието на смолата до 15 wt. %, якостта на натиск нараства, след което малко се променя. При еднакво количеството на смолата, изменението на съотношението между едрия и дребния добавъчен материал води до изменение на якостта на натиск.

Полученият полимербетон е със задоволителна якост на натиск - с 20% по-ниска от тази полимербетон, изготвен с комерсиална смола. Полимербетонът може да намери приложение за тротоари, канализационни тръби, подови настилки на промишлени халета и др, при които няма особено големи изисквания към якостните характеристики

Освен научно, изследванията имат екологично значение - дава се възможност за дълготрайно депониране на отпадъчните материали.

Основни приноси по т.2.2:

• *Намерено е, че при естерификация на малеинов анхидрид и продуктите от деполимеризацията на PET със суров глицерол, се получават ненаситени полиестерни смоли с незадоволителна съвместимост със стирен, което е важно за получаването на добри физико-механични показатели на втвърдените продукти. Чрез модификация с пропилен гликол се постига подобряване на съвместимостта и съответно на физико-механични показатели на втвърдените продукти. Когато модификацията се провежда по време на*

деполимеризацията [10] се получават по-добри резултати отколкото при модификация по време на поликондензацията с малеинов анхидрид[4].

● Ненаситена полиестерна смола с ниска стиренова емисия е получена [6] чрез заместване на част от стирена с метил метакрилат. При това съдържанието на остатъчен стирен намалява над 20 пъти, като едновременно се подобрява външният вид на втвърдените продукти.

● Доказано е, че ненаситена полиестерна смола на база отпадъчен PET и суров глицерол може да бъде използвана като свързващо вещество при получаване на полимербетон. Полученият полимербетон има якост на натиск само с 20% по-ниска от тази полимербетон, изготвен с комерсиална смола[13], а дава възможност за дълготрайно депониране на два отпадъчни продукта.

● Установено е, че алкидни смоли могат да бъдат получени от продуктите на депполимеризация на PET, фталов анхидрид и слънчогледово олио[1] или смес от слънчогледово олио и ленено масло[7]. Намерено е, че филми, получени от тези алкидни смоли имат повишена твърдост в сравнение с филмите на референтните алкидни смоли, а степента на сушене, адхезията и химическата им устойчивост са еднакви с тези на референтните[1,7]. При предварително отделяне на водоразтворимата и водонеразтворима фракции[1] се получават алкидни смоли и втвърдени продукти с подобрени свойства.

2.3. Оползотворяване на глицероловата фаза, получена при производството на биодизел

Оползотворяването на глицероловата фаза е по-сложна задача от оползотворяването на суровия глицерол. Резултатите са получени на базата на натрупания опит. Съставът на глицероловата фаза е сложен (многокомпонентен) и неустановен (количествата варират в широки граници). Той зависи от изходната суровина за получаване на биодизел (слънчогледово масло, рапично масло, соево масло), а също и от производствения процес. В това състояние, тя не може да се да бъде оползотворено. Беше установено, че най-подходящ метод на третиране на глицероловата фаза е последователно провеждане на процеси на осапунване и неутрализация. В резултат се получават два продукта - суров глицерол и мастни киселини. Тези два продукта са използвани за получаване на моноглицериди и на алкидни смоли.

А) Получаване на моноглицериди

В публикацията „Synthesis of glycerides by utilization of the glycerol phase obtained by biodiesel production“ [5] след подходящо третиране на глицероловата фаза са получени суров глицерол и мастни киселини. При вариране на съотношението между тях са получени глицериди. С метода на газовата хроматография е установено, че освен моноглицериди се получават и малки количества диглицериди. Методът за получаване на глицериди е екологичен. Освен, че се оползотворява отпадъчен продукт, процесът в никой етап не води до замърсяване на околната среда

Синтезираните глицериди с успех са използвани за депполимеризация на PET и като изходен продукт при получаването на алкидни смоли.

Б) Използване на моноглицеридите като депполимеризиращ реагент на PET

Теоретично моноглицеридите би трябвало да могат да депполимеризат PET, защото са диоли. Експерименталното осъществяване на процеса не беше трудно, но доказването на структурата на получените съединения се оказа сложно. За да се опростят от части структурите, са получени моноглицериди на познато съединение – олеинова киселина. С тези моноглицериди са проведени голям брой депполимеризации при вариране на условията –

масово съотношение моноглицериди/PET, температура, продължителност на процеса. Продуктите на деполимеризация са изследвани със спектрални методи за анализ и с гел проникващата хроматография. Резултатите са описани в „Depolymerization of PET with glycerides of the oleic acid“ [15]. На базата на получените резултати, работата е продължена с деполимеризация с глицериди, получени от органичните съединения на глицероловата фаза. Резултатите са представени в публикацията „Utilization of PET wastes and the side products of biodiesel production“ [8]. Глицеридите тук са по-сложни, поради разнообразния състав на мастните киселини. Деполимеризацията е проведена при вариране на условията. Установени са оптималните условия; температура 200°C, масово съотношение глицериди/PET = 4, продължителност на процеса 7 часа и количество на катализатора (K_2SO_4) 1%. С методите на гел проникващата хроматография, FTIR и UV-спектроскопията е доказано, че се получават прекурсорни димери и по-висши олигомери.

В) Получаване на алкидни смоли

♦ Работата беше продължена с едновременното оползотворяване на глицероловата фаза и отпадъчен PET за получаване на алкидни смоли. В „Surface coatings based on glycerol phase and waste polyethylene terephthalate“ [2] е използвана глицеролова фаза, получена при получаване на биодизел от слънчогледово масло.

Получени са четири средно маслени алкида – двата вида са получени от органичните вещества, съдържащи се в глицеролна фаза, различни количества от PET и фталов анхидрид, и другите два са референтни и бяха синтезирани от глицерол, слънчогледово масло, етиленгликол и фталов анхидрид. Структурата на всички алкиди е потвърдена с FTIR и 1H NMR спектроскопия.

От всички алкиди са получени повърхностни покрития. Бяха изследвани техните физични свойства (степен на сушене, твърдост, адхезия) и химическа устойчивост. Анализът показва, че покритията на базата на органичните вещества в глицеролна фаза, PET и фталов анхидрид превъзхождат референтните по отношение на степен на сушене и твърдост.

♦ На базата на получените добри резултати, бяха проведени експерименти за получаване на алкидна смола като беше използвана глицеролова фаза от рапично масло. Резултатите от изследванията са изложени в публикацията „Alkyd resins based on the glycerole phase from the rapid oil biodiesel production“ [16]. Това е първоначален опит за получаване на алкиди от глицероловата фаза на рапично масло, което е твърде неподходящо, според литературните данни. Все пак бяха получени обнадеждаващи резултати, на базата на които са поставени целите и задачите на монографията. Публикацията се различава от монографията по: състав на изходната глицеролова фаза; третирането на глицероловата фаза; състава на единствения средномаслен алкид; състава на сушителите, обема и качеството на проведените изследвания и по това, че загряването е по конвенционалния метод.

Основни приноси по т.2.3:

● *За първи път от всички органични вещества на глицероловата фаза, получена при производството на биодизел от слънчогледово олио са получени суров глицерол и мастни киселини на слънчогледовото олио. Те са използвани при получаването на моноглицериди[5] деполимеризация на PET[8] и получаване на повърхностни покрития[2].*

● *Определени са оптималните условия за получаване на моноглицериди: съотношение суров глицерол/мастни киселини = 1,5 и продължителност 60 мин. в присъствие на катализатор KOH (0,1wt. %)[5].*

● *За първи път е проведено изследване на продуктите на деполимеризация на PET с моноглицериди[8]. С методите на гел проникващата хроматография, FTIR и UV-спектроскопията и при сравнение с продуктите на деполимеризация на PET с олеинова киселина[15] е доказано, че се получават основно прекурсорни димери.*

• *Намерено е, че алкидни смоли могат да се получат при естерификация на фталов анхидрид и продукт от солволизата на PET с моноглицериди. Анализът показва, че филмите, получени от алкидните смоли, превъзхождат референтните по отношение на степен на сушене и твърдост.*

Направление второ: ЕКОЛОГИЧЕН МОНИТОРИНГ

Това направление е в съответствие с учебната ми работа. Приносите са в резултат на следните дейности:

♦ работа като ръководител на проект НИХ - 432 /2019 г. на тема „Измерване, оценка и прогноза за нивото на шума и възможности за намаляване на шумовото замърсяване в Неорганичен корпус на Университет „Проф.д-р Асен Златаров“ -Бургас“.

♦ Публикации -1 бр.

♦ Учебник „Екологичен мониторинг“.

До настоящия момент има само една излязла от печат публикация [17] и една подготвена за публикуване, но работата в това направление ще продължи в бъдеще. В работа[17] са показани резултатите от проведения мониторинг на шума в екологичен кабинет 327 в Неорганичен корпус на Университет „Проф.д-р Асен Златаров“-гр.Бургас. Идентифицирани са източниците на шум. Определено е шумовото замърсяване от автомобилния транспорт и от шума от коридорите. Определено е нивото на шум при обучение на различен брой студенти. Установено е, в екологичен кабинет 327 ежедневно студенти и преподаватели са подложени на експозиция от 63-66 dB(A) шум, което е с 23-26 dB(A) над граничната стойност, определена в Нормативните документи на Р България.

Основен принос по направление второ:

Работата в това направление има основно приложен характер. Предложени са мероприятия за намаляване на шумовото замърсяване в Неорганичен корпус.

Направление трето: ИЗСЛЕДВАНЕ НА СТРУКТУРАТА НА НЯКОИ ОРГАНИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ ИЛИ ПОЛИМЕРИ ЧРЕЗ ИНСТРУМЕНТАЛНИ МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗ

Публикациите в това направление са в резултат от научната ми работа в структурата на Централната научно-изследователската лаборатория през:

♦ 2011 г., когато работех на апарата за рентгено-структурен анализ ИРИС М с гонеометър URD-6 – Германия;

♦ 2015-2016 г., когато съвместявах преподавателската дейност и работата в лабораторията по Молекулна спестроскопия като работех на UV-VIS спектрофотометър Evolution 300 UV VIS и FT IR спектрофотометър за средната и близката инфрачервена област Nicolet iS 50 FT IR.

Изследванията са разнопосочни в зависимост от заявителите, но най-общо могат да се обединят като изследване на: пестициди; масла и биодизел; ненаситени полиестерни смоли и полимери.

А) Изследване на пестициди

♦ Разработен е чувствителни и бърз MNPs-FIA метод за индивидуално и едновременно определяне на пестициди - „Magnetic-nanoparticles-based fluorescent immunoassay for

individual and simultaneous determination of dichlorvos and paraoxon in milk“ [3]. Анализът може да се използва за откриване на paraoxon и DDVP в нетретирано мляко. MNPs – имуноанализът показва, че, при оптимални условия на изследване, е в състояние да открива много пестициди дори в проби от пълномаслено мляко. Системата може да стане напълно автоматична, ако се занимава с по-голям обем рутинно тестване.

Б) Изследване на масла и биодизел

◆ В „Infrared study on vegetable oils aging processes“ [19], е разгледано окислително разграждане на растителни масла при 130 °C в присъствието на кислород от въздуха. Сложният механизъм от разграждането е оценен чрез изчисляване на оксидативен спектроскопски индекс. Получените стойности ясно доказват наличието на три фази на деградация. Беше демонстрирана и доказана възможността за използване на инфрачервения спектрален анализ за оценка на възникващите окислителни процеси в растителни масла по време на стареене. Резултатите могат да се използват за избор на подходящи източници за синтез на биодизелово гориво и за контрол на тяхната употреба и поведение.

◆ В „Characterization of fatty acid methyl esters from oils with different origins using Fourier transform infrared spectroscopy“ [20] бяха изследвани FAME, синтезирани от пет различни по своята химическа природа и състав растителни масла. Данните за анализ и характеризиране на FAME са получени с помощта на FT IR спектроскопия и след това са определени основните свойства на биодизеловите горива. Потвърждаването и валидирането на резултатите е доказано чрез класически химични методи за анализ. Способността за експресен анализ на биодизеловите горива чрез IR спектроскопия е потвърдена, а постигнатите резултати са надеждна основа за изследванията за стабилност на биогоривата.

В) Изследване на ненаситени полиестерни смоли

◆ В „Polyester/Silicate Composites“ [23] е изследвана хидрофилизацията на ненаситена полиестерна смола HUPER в различни видове цимент (сив цимент и медицински цимент). Установено е, че алкалните хидроксили в състава на циментовото "мляко" традиционно изпълняват ролята на хидрофилизатор. Вода се използва като втори диспергиращ компонент,

Въведен е и трети компонент (водно стъкло), който е изследван поради възможността му да разпръсква система смола/цимент/вода. Изследвана е механичната якост (якостта на удар), която е важна за запазване на формата, размерите и целостта на оперативния продукт.

◆ В „Hydrophilization of unsaturated polyester resin with sulfur, sodium hydroxide and water with a possibility for its curing in the presence of water as a solvent“ [24] е изследвано формирането на хидрофилизирана ненаситена полиестерна смола (HUPR). В тази специфична работа, HUPR се произвежда чрез използване на сяра (0,08-0,32%) във формата на прах или разтворена в етилов алкохол; комбинация от натриев хидроксид и сяра; с или без разтваряне във вода. Кинетичните зависимости на междумолекулното свързване със съдържанието на хидрофилизиращата сяра са проучени. Изследванията са проведени с метода на FT IR спектроскопията.

Г) Изследване на полимери

◆ В „Characterization of multilayer films based on recycled high density polyethylene (hdpe) using methods of IR-spectroscopy“ [21] са представени резултатите за многослойни полимерни филми на базата на характеристиката на рециклиран полиетилен с висока плътност (HDPE). Основният технологичен проблем при вторичната обработка на HDPE е определянето на степента на разпадане на полимера. Най-подходящата област за изследване е 1850 - 1630 cm⁻¹, където се появяват ивици на карбонилната група, в резултат на окислителните процеси на полиолефините. Всички IR-спектри имат слаба абсорбция в този регион. Карбониловият индекс на изследваните филми също се изчислява. Резултатите от проучването показват

перспективна възможност за оползотворяване на огромни количества отпадъчни HDPE като основен компонент в многослойни филми с добри характеристики, подходящи за целите на опаковане на храни.

♦В „Thermal resistance of polyethylene terephthalate fibres“ [22] е проучена термичната устойчивост на изотропни и ориентирани ПЕТ проби. Част от ориентирани образци от ПЕТ се подлага на топлинна механична модификация при различни условия. Използвайки диференциален термичен анализ (DTA), термичен гравиметричен анализ (TGA) и диференциален термичен гравиметричен анализ (DTGA) е изследвано влиянието на формовъчните методи и режимите на топлинно механично третиране върху устойчивостта на термична оксидация на относителните проби. Определени са основните термодинамични и кинетични параметри.

♦В „Orientation Download of Polycaprolactam. I. Primary Structures“ [25], е проучена възможността за подходящо за ориентация изтегляне на проби от поликапролактам. Подходящи и удобни за поддържане на оптимално разрушително ориентирано изтегляне са изотопните леко закалени структури, които не са извлечени от ниско молекулен поликапролактам с ниска микро хетерогенност. Беше установено, че такива изотопични структури на поликапролактама имат ниска обща степен на кристалност около 15% и преобладаващо съдържание на лесно деформируема преходна гама форма. Такива начални изотропни структури имат относително ниска плътност на сегмента и при топлинна механична модификация показва тенденция за реализиране на всички възможни полиморфни преходи в обема на полимера.

♦В „Orientation Download of Polycaprolactam.II. Optimization of the Orientation Conditions“ [26], е проучена възможността за оптимизиране на условията за изтегляне на различно ориентирани начални структури на поликапролактам. Представени са предимствата на постепенното изтегляне в няколко етапа.

Основен принос по направление трето:

Работата в това направление се основава на интерпретация на резултатите от изследванията с инструментални методи за анализ и графично и техническо оформление.

27.02.2020 г.
гр. Бургас

Подпис:
/гл. ас. д-р Н.Тодоров/