

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

На правах рукописи



Садеков Булат Гумерович

**ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИКАРБОНАТА
В СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛИУРЕТАНОВ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
композитов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Бакирова Индира Наилевна

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Свойства, объем, ассортимент и структура потребления поликарбоната.....	11
1.2 Классификация отходов поликарбоната.....	13
1.3 Способы переработки поликарбоната.....	16
1.3.1 Механический рециклинг	16
1.3.2 Термолиз.....	18
1.3.3 Сольволиз.....	21
1.3.4 Алкоголиз.....	25
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	37
2.1 Характеристика исходных веществ.....	37
2.2 Методики химической переработки поликарбоната	41
2.2.1 Методика синтеза 2,2-бис[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропана.....	41
2.2.2 Методика получения продукта алкоголиза поликарбоната под действием олигоокситетраметилengликоля.....	42
2.3 Методики мониторинга химических превращений поликарбоната...	43
2.3.1 Методика мониторинга превращения поликарбоната в 2,2-бис[4-(2- гидроксиэтокси)фенил]пропан	43
2.3.2 Методика мониторинга процесса алкоголиза поликарбоната под действием олигоокситетраметилengликоля.....	44
2.4 Методики синтеза полиуретанов на основе продуктов химической переработки поликарбоната.....	44

2.4.1 Синтез полиуретанового лака на основе 2,2-бис[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропана и получение покрытий на его основе.....	44
2.4.2 Синтез полиуретанового клея на основе продукта алкоголиза поликарбоната олигоокситетраметиленгликолем.....	45
2.4.3 Синтез полиуретанизоциануратной пены на основе продукта алкоголиза поликарбоната олигоокситетраметиленгликолем.....	45
2.5 Методы исследования исходных соединений и продуктов химической переработки поликарбоната.....	46
2.5.1 Химические, физико-химические и физические методы анализа	46
2.5.2 Хроматографические и спектральные методы анализа.....	47
2.6 Методы исследования полиуретанов на основе продуктов химической переработки поликарбоната.....	48
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	50
3.1 Химический рециклинг поликарбоната в 2,2-бис[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропан и полиуретановое покрытие на его основе.....	50
3.1.1 Обоснование выбора 2,2-бис[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропана и анализ существующих способов его синтеза.....	50
3.1.2 Разработка эффективной технологии химической переработки поликарбоната в 2,2-бис[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропан.....	54
3.1.3 Механизм превращения поликарбоната в 2,2-бис[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропан.....	59
3.1.4 Разработка технологии получения полиуретанового лака и свойства покрытий на его основе.....	73
3.2 Химический рециклинг поликарбоната под действием олигоокситетраметиленгликоля и полиуретановые материалы на основе продукта алкоголиза.....	82
3.2.1 Обоснование выбора олигоокситетраметиленгликоля в качестве деструктирующего агента.....	82

3.2.2 Разработка технологии алкоголиза поликарбоната под действием олигоокситетраметилэгликоля	85
3.2.3 Механизм химического превращения поликарбоната под действием олигоокситетраметилэгликоля.....	87
3.2.4 Разработка технологии получения полиуретанового клея на основе продукта алкоголиза поликарбоната.....	98
3.2.5 Разработка технологии получения пенополиуретанизотианурата на основе продукта алкоголиза поликарбоната.....	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	106
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	108
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	125
Приложение А. Лабораторный технологический регламент получения ароматического диола ДФП-2.....	126
Приложение Б. Акт выпуска лабораторной партии ароматического диола ДФП-2.....	136
Приложение В. Акт о проведении испытания в условиях корпорации «Технониколь» полиуретанового клея УК _(ПК+ОТМГ)	138
Приложение Г. Акт о проведении испытания в условиях корпорации «Технониколь» пенополиуретанизотианурата ППУИР _(ПК+ОТМГ)	140

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПК – поликарбонат

ПУ – полиуретан

ДФП – 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан, дифенилолпропан

Бисфенол А – торговая марка ДФП

ДФП-2 – 2,2-бис[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропан, 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанол, гидроксиэтилированный дифенилолпропан, ароматический диол

ЭГ – этиленгликоль

ЭК – этиленкарбонат

ОТМГ – олигоокситетраметиленгликоль ММ 650

Лапрол – торговая марка Лапрол 3603-2-12, простой олигоэфир на основе глицерина, оксидов пропилена и этилена; функциональность по ОН-группам – 3

ПИЦ – полиизоцианат

УР-ДФП-2 – ПУ лак, полученный с использованием ДФП-2

(ПК+ОТМГ) – продукт алкоголиза ПК, полученный под действием ОТМГ

УК_(ПК+ОТМГ) – ПУ клей, полученный на основе продукта алкоголиза (ПК+ОТМГ)

ППУИР – пенополиуретанизоцианурат

ППУИР_(ПК+ОТМГ) – ППУИР, полученный с использованием продукта алкоголиза (ПК+ОТМГ)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Поликарбонат (ПК) на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана (ДФП) является одним из лидирующих инженерных термопластов. Благодаря превосходным механическим свойствам, оптической прозрачности, термостойкости, морозостойкости и химической инертности, ПК используют в строительстве, автомобилестроении, медицине, сельском хозяйстве и других областях промышленности. Востребованность ПК обеспечивает высокий объем его производства, который на сегодня оценивается в 6,3 млн т. В свою очередь, увеличение выпуска ПК ведет к росту количества его отходов, создающих серьезные экологические проблемы. Поэтому будущее развитие индустрии ПК будет определяться не только уровнем рыночного спроса на этот материал, но и разработкой и внедрением эффективных методов утилизации его отходов. Одним из перспективных направлений переработки отходов ПК выступает химический рециклинг. Этот метод позволяет повторно задействовать сырье в производстве, способствуя решению вопросов экономии природных ресурсов и защиты окружающей среды.

Исследования в данной области сосредоточены на поиске эффективных катализаторов и низкомолекулярных алифатических гликолей, выполняющих функцию деструктирующего агента (ДА), установлении оптимального соотношения и концентрации реагентов, а также на изучении влияния температуры, давления, электромагнитного излучения и растворителя на процесс химической деградации ПК с целью получения ДФП и разработки путей его возврата в производственный цикл.

Между тем сырьевой потенциал отходов ПК далеко не исчерпан. Он может служить источником получения не только ДФП, но и мономерных и олигомерных диолов, пригодных для создания полиуретановых (ПУ) материалов.

С учетом вышеизложенного, а также исходя из дефицита и ограниченного ассортимента гидроксилсодержащих соединений на российском рынке ПУ сырья, исследования, направленные на химическую деструкцию ПК для получения полезных продуктов, являются актуальными и своевременными.

Цель работы. Разработка эффективных технологий переработки ПК методом алкоголиза для получения гидроксилсодержащих соединений и создание на их основе конкурентоспособных ПУ материалов.

Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

- разработка способа введения гранул ПК в ДА;
- изучение изменений физических и химических свойств продуктов, образующихся в процессе химического превращения ПК;
- идентификация структуры продуктов, образующихся в ходе химического превращения ПК на различных стадиях;
- установление механизма химического превращения ПК в целевой продукт;
- разработка технологии получения ПУ материалов с использованием гидроксилсодержащего регенерата.

Научная новизна работы. Установлен механизм каталитического превращения ПК в 2,2-бис[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропан (ДФП-2) в условиях температурного воздействия смеси этиленгликоля (ЭГ) и этиленкарбоната (ЭК). На начальном этапе протекает процесс алкоголиза полимера по модели сужающегося ядра с отщеплением ДФП, олигомерных и мономерных карбонатных продуктов с фенольными, а также с фенольными и гидроксиэтилкарбонатными группами. Последние циклизуются с образованием ЭК, который в совокупности с исходным ЭК алкоксилирует фенольный гидроксил с выделением диоксида углерода и формированием продуктов с гидроксиэтоксильными группами. На завершающей стадии образовавшийся моно гидроксиэтиловый эфир ДФП алкоксилируется до ДФП-2.

Выявлен механизм каталитического превращения ПК в смесь ДФП и алифатических олигоэфиркарбонатдиолов с различной молекулярной массой в условиях температурного воздействия олигоокситетраметиленгликоля (ОТМГ).

Первоначально реализуется процесс алкоголиза полимера по модели сужающегося ядра с отщеплением ДФП, арилкарбонатных продуктов с фенольными, а также с фенольными и спиртовыми гидроксильными группами. Такие арилкарбонатные соединения далее подвергаются алкоголизу, приводящему к образованию гомологов олигоэфиркарбонатдиолов и накоплению ДФП.

Теоретическая значимость работы. Исследования вносят вклад в развитие научных представлений о механизме и закономерностях превращения ПК в процессе алкоголиза под действием низкомолекулярных и олигомерных ДА.

Практическая значимость работы определяется разработкой ресурсосберегающих и экологически безопасных технологий, предусматривающих химическую деструкцию ПК в гидроксилсодержащие соединения, являющиеся исходным сырьем для создания конкурентоспособных ПУ материалов: клеев, жестких пенопластов и лаковых покрытий.

Разработана технология, предусматривающая порционное введение гранул ПК в низкомолекулярный ДА. В отличие от единовременной загрузки полимера технология не требует использования избытка ДА или растворителя для деградации ПК, что позволяет достичь высокого выхода целевого продукта в пересчете на загруженное сырье и исключить стадию удаления избытка ДА или растворителя.

Разработан лабораторный технологический регламент на получение ароматического диола ДФП-2 и выпущена лабораторная партия указанного продукта.

Предлагаемый ПУ клей $УК_{(ПК+ОТМГ)}$ и пенополиуретанизоцианурат $ППУИР_{(ПК+ОТМГ)}$, полученные на основе продукта алкоголиза ПК под действием ОТМГ, с положительным результатом испытаны в условиях производства российской компании «Технониколь» и рекомендованы соответственно для склеивания акустических панелей и производства теплоизоляционных панелей на основе ППУИР.

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования явился системный подход, предусматривающий последовательное

изучение: закономерностей процесса химической деструкции ПК и структуры образующихся продуктов, влияния рецептурных и технологических параметров на свойства ПУ материалов, полученных на основе гидроксилсодержащего регенерата. В работе использовались следующие методы исследования: MALDI-TOF MS, ESI-MS, ГХ-МС, ИК-спектроскопия, ГПХ, стандартизованные химические, физические и физико-механические методы анализа свойств.

Положения, выносимые на защиту:

- Способ введения ПК в низкомолекулярный ДА.
- Результаты исследования механизма химического превращения ПК под действием смеси ЭГ с ЭК вДФП-2 или под действием ОТМГ в смесьДФП и олигоэфиркарбонатдиолов.
- Применение гидроксилсодержащего регенерата в синтезе ПУ материалов.

Степень достоверности результатов. Верификация результатов исследований подтверждается многократной воспроизводимостью экспериментальных данных, применением широкого арсенала взаимодополняющих современных методов физико-химического, физико-механического и физического анализов, а также отсутствием противоречий общепринятым научным представлениям в области химического рециклинга ПК. Дополнительным подтверждением служат публикации в рецензируемых журналах и обсуждение результатов на научных конференциях.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на отчетных конф. КНИТУ (Казань, 2023, 2026 гг.); Всерос. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых с междунар. участием «Каргинские чтения: Физика, химия и новые технологии» (Тверь, 2024, 2026 гг.); XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (федеральная территория «Сириус», 2024 г.); IV Всерос. науч. конф. (с междунар. участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2024 г.); XXI Междунар. науч.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Нальчик, 2025 г.); Междунар. науч.-практ. конф. им. Д.И. Менделеева (Тюмень, 2025 г.); XXXVI Рос. молодеж. науч. конф. с междунар.

участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2026 г.).

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов в пунктах 2, 3 и 6 области исследования.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, патент РФ на изобретение и 7 тезисов докладов.

Работа выполнена на кафедре технологии синтетического каучука в ФГБОУ ВО «КНИТУ» при финансовой поддержке государственной программы академического лидерства «Приоритет 2030».

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 143 страницах, содержит 23 таблицы, 35 рисунков и состоит из введения, аналитического обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка использованной литературы, включающего 147 источников, и 4 приложений.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке задач исследования, поиске научно-технической литературы и написании аналитического обзора, проведении экспериментальных исследований, обсуждении результатов и подготовке публикаций.

Автор выражает глубокую признательность руководителю ЦКП САЦ ИОФХ им. А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, к.х.н. И. Х. Ризванову за проведение масс-спектрометрических исследований (MALDI-TOF MS, ESI MS, ГХ-МС) и консультации при интерпретации полученных данных.

.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Свойства, объем, ассортимент и структура потребления поликарбоната

Поликарбонаты (ПК) представляют собой высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи макромолекул карбонатные группы. При широкой номенклатуре промышленно выпускаемых поликарбонатов доминирующее положение на мировом рынке занимает термопластичный полимер на основе дифенилолпропана (ДФП, бисфенол А). Его получают двумя промышленными методами: фосгенированием ДФП и его переэтерификацией дифенилкарбонатом [1–4].

Сочетание в макромолекуле жёстких ароматических фрагментов с карбонатными группами придаёт ПК комплекс выдающихся эксплуатационных свойств: высокую ударную прочность, теплостойкость, термическую стабильность, низкую теплопроводность и оптическую прозрачность. Благодаря этому ПК нашёл применение в электротехнике и электронике, автомобилестроении, строительстве, производстве товаров народного потребления, медицинских изделий и упаковочных материалов [1–3].

Широкая область применения обеспечивает устойчивый рост производства и потребления полимера. Мировой объём рынка ПК в 2025 г. составил около 6,3 млн т и, согласно прогнозам, к 2031 г. возрастет до 8,6 млн т при среднегодовом темпе прироста порядка 5,4 % [5]. Наибольшая доля мирового потребления ПК, около 65 %, приходится на Азиатско-Тихоокеанский регион, остающийся и наиболее быстрорастущим [5]. Динамика мирового рынка ПК и структура его потребления по отраслям приведены на рисунках 1.1 и 1.2 соответственно.



Рисунок 1.1 – Динамика/прогноз мирового рынка ПК

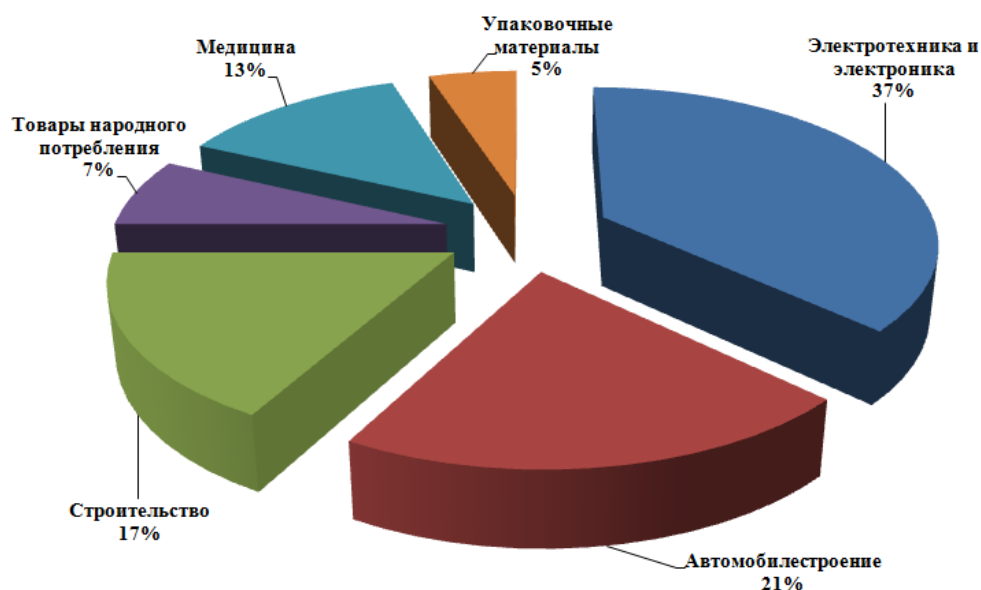


Рисунок 1.2 – Структура мирового потребления ПК

Ведущие позиции на мировом рынке ПК занимают пять компаний: Covestro, SABIC, LOTTE Chemical, Mitsubishi Chemical Group и Teijin [5]. Единственным производителем ПК в Российской Федерации является ПАО «Казаньоргсинтез», организовавшее выпуск полимера по бесфосгенной технологии переэтерификации фирмы Asahi Kasei. В результате двухэтапной модернизации мощность производства увеличена с 65 до 100 тыс. т ПК в год [6, 7].

Наращивание объёмов производства неизбежно сопровождается увеличением количества накапливаемых отходов ПК [8–10]. Подобно прочим полимерам с низкой биоразлагаемостью, отслуживший ПК сохраняется на полигонах твёрдых бытовых отходов в течение длительного времени [8, 11]. Дополнительную опасность представляет присутствие в составе полимера ДФП, способного выщелачиваться из полимерной матрицы и оказывать неблагоприятное

воздействие на здоровье человека и состояние экосистем [12–16]. Указанное обуславливает необходимость развития технологий переработки накапливающихся отходов ПК [8, 9, 17]. Перспективность направления подтверждается и современными тенденциями рынка: химическая деполимеризация ПК рассматривается как одно из активно развивающихся направлений переработки, стимулируемое ужесточением требований к доле вторичного сырья в продукции [5].

1.2 Классификация отходов поликарбоната

Источники отходов ПК можно разделить на две группы – отходы потребления и отходы производства (рисунок 1.3) [8, 11].

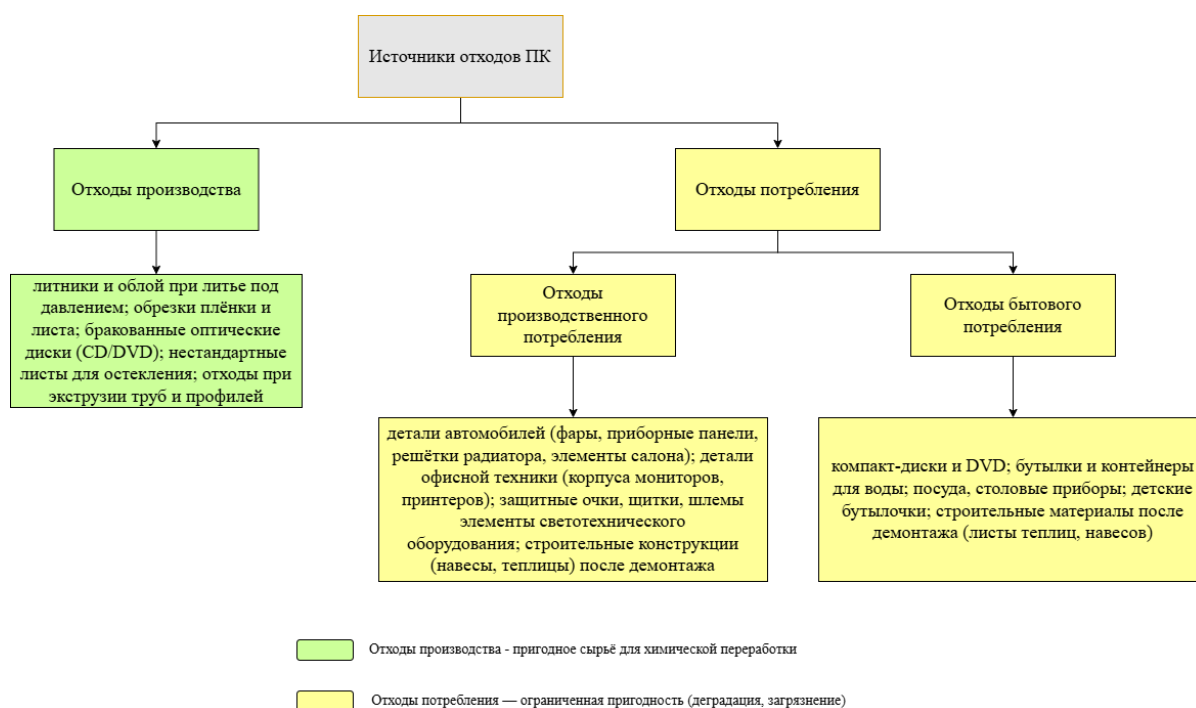


Рисунок 1.3 – Классификация отходов ПК по источникам образования

К отходам производства относят литники, технологические обрезки, остатки, образующиеся при чистке оборудования, а также некондиционную продукцию, не соответствующую требованиям технических условий. Такие отходы являются для производства неизбежными технологическими потерями. Вместе с тем это чистый одномарочный материал, не подвергавшийся эксплуатации и сохранивший исходное строение макромолекул. Поэтому вовлечение их в последующие стадии производства не только положительно сказывается на экологии, но и экономически выгодно [18–21].

Отходы потребления подразделяют на отходы производственного и бытового потребления. Образование последних обусловлено истечением срока эксплуатации бытовых изделий из ПК, то есть остекления, теплиц, навесов, козырьков, защитного остекления транспортных средств [22]. Значительная часть таких изделий эксплуатируется на открытом воздухе под действием солнечного излучения. Это сопровождается протеканием в полимере деструктивных процессов, изменяющих его химическое строение.

Сопоставление двух групп отходов с позиций пригодности к химической переработке свидетельствует о предпочтительности отходов производства. Отходы потребления нередко представляют собой загрязнённые и многокомпонентные потоки. Так, отходы оптических носителей, содержащие металлизированные и лаковые слои, требуют специальных методов переработки [23, 24]. Кроме того, помимо базового полимера, ПК выпускают в виде наполненных и антипирированных марок, содержащих минеральные наполнители, армирующие волокна или антипирены и применяемых преимущественно в электротехнике. Переработка таких композиционных материалов осложнена присутствием добавок и в настоящей работе не рассматривается. Сбор бытовых изделий из ПК дополнительно затруднён их рассредоточенностью: как правило, они не включаются в систему обычного сбора [25].

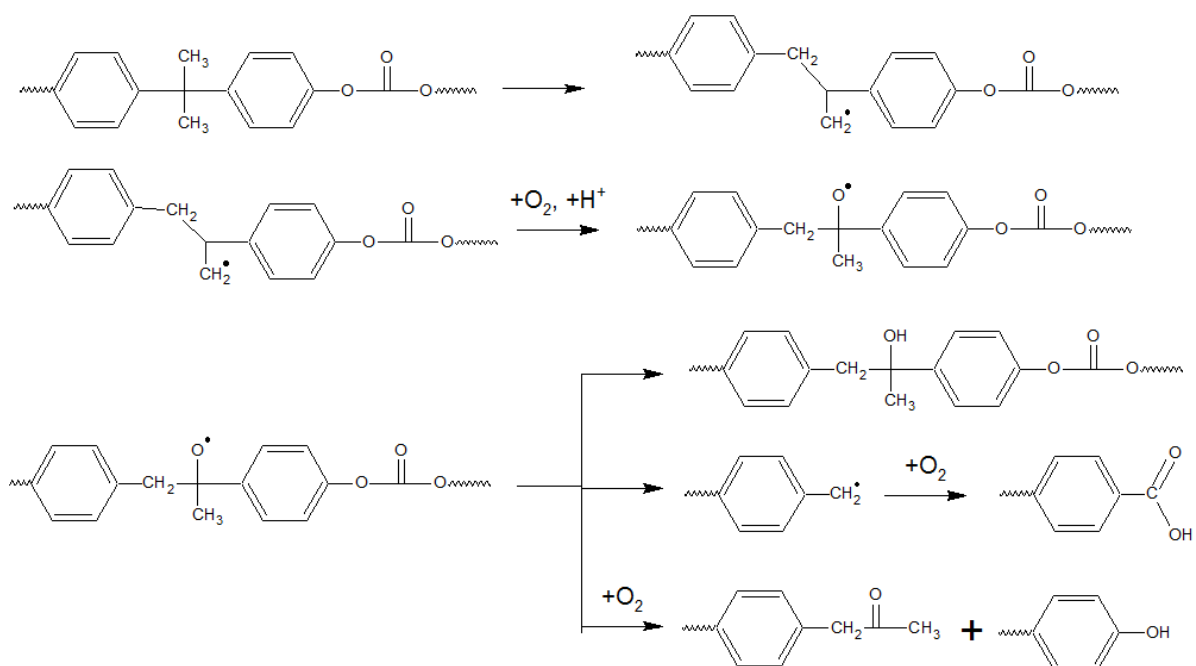
Технологические отходы производства лишены этих недостатков. Они однородны по составу и не подвергались эксплуатации, что определяет их как наиболее пригодную сырьевую базу для химической переработки,

ориентированной на получение индивидуальных соединений. Вместе с тем определяющим фактором пригодности является не столько источник отхода, сколько история его эксплуатации. Изделия потребления, не подвергавшиеся воздействию солнечного света (например, детали, эксплуатируемые внутри помещений или оборудования), сохраняют исходное строение макромолекул и также могут служить сырьём для химической переработки.

Изменение строения поликарбоната при эксплуатации

Эксплуатация изделий из ПК сопровождается протеканием деструктивных процессов. Уже на стадии использования из материала мигрируют продукты его деградации [25]. Наибольшее значение для последующей химической переработки имеет фотохимическая деструкция, протекающая по двум конкурирующим направлениям. Первое – фотоперегруппировка Фриса, преобладающая при коротковолновом облучении (менее 300 нм). Второе – фотоокисление, преобладающее при длинноволновом облучении; ввиду смещения солнечного спектра в длинноволновую область именно оно служит основным направлением фотодеструкции ПК в условиях наружной эксплуатации [26–28]. Фотоперегруппировка Фриса сопровождается образованием перегруппированных структур, производных фенилсалицилата, оксибензофенона и дигидроксифенила. Фотоокисление же развивается через окисление изопропилиденового фрагмента, что приводит к разрыву основной цепи и накоплению кислородсодержащих (ацетофеноновых, карбоксильных, гидроксильных) фрагментов [26, 27, 29, 30]. Схема реакций, протекающих при фотоокислении ПК, представлена ниже. Накопление окрашенных продуктов этих превращений обуславливает пожелтение материала [26].

Определённый вклад в изменение эксплуатировавшегося ПК способна вносить и биодеструкция. Однако ароматический ПК на основе ДФП проявляет высокую устойчивость к биологическому разложению, которому подвергаются преимущественно алифатические поликарбонаты. Поэтому роль биодеструкции существенно уступает фотохимической [31, 32].



Накопление перегруппированных и окисленных структур наряду со снижением молекулярной массы существенно изменяет химическое строение полимера. Химическая переработка, ориентированная на получение индивидуальных соединений, требует исходного полимера с однородным строением макромолекул. Поэтому подвергавшийся облучению и старению ПК для этих целей непригоден, а предпочтительным сырьём служат технологические отходы производства, сохраняющие исходное строение макромолекул [29].

1.3 Способы переработки поликарбоната

1.3.1 Механический рециклинг

Механический рециклинг заключается в повторном вовлечении полимерных отходов в производство. При этом химическое строение макромолекул практически не меняется. Различают первичную переработку технологических

отходов производства и вторичную переработку отслуживших свой срок изделий [8, 33–36].

Первичная переработка заключается в повторном использовании чистых одномарочных полимерных отходов (преимущественно отходов производства) с применением таких методов, как литье под давлением, экструзия, прессование и формование. Она позволяет получать материал со свойствами, близкими к свойствам первичного полимера. Её применение ограничивается использованием незагрязнённых однокомпонентных потоков. Поэтому к ней прибегают, главным образом, сами производители изделий для сокращения технологических потерь [11, 33].

Вторичная переработка наиболее распространена. Она включает промывку, сортировку, измельчение, плавление и гранулирование отслуживших свой срок изделий с получением вторичного сырья [8, 37]. Метод эффективен применительно к относительно чистым и однородным потокам отдельных полимеров. Однако переработка загрязнённых и смешанных отходов сопряжена со значительными трудностями, а качество получаемого материала снижается с каждым последующим циклом [37, 38]. Переработка ПК, входящего в состав электронных отходов, дополнительно осложняется необходимостью его отделения от сопутствующих компонентов, для чего применяют, в частности, методы сольвентного выделения [39].

Существенный недостаток механического рециклинга – неизбежная термомеханическая деструкция макромолекул. Она сопровождается необратимым снижением молекулярной массы, ухудшением оптической прозрачности (пожелтением) и понижением физико-механических характеристик вторичного материала [21, 40]. Применительно к ПК установлено, что деструкция полимера в расплаве протекает и в отсутствие влаги, под действием термомеханических напряжений. Присутствие же влаги приводит к гидролитическому разрыву цепей и резкому падению молекулярной массы. Проведение процесса в инертной атмосфере или с дегазацией позволяет лишь снизить, но не устранить деструкцию [29, 40].

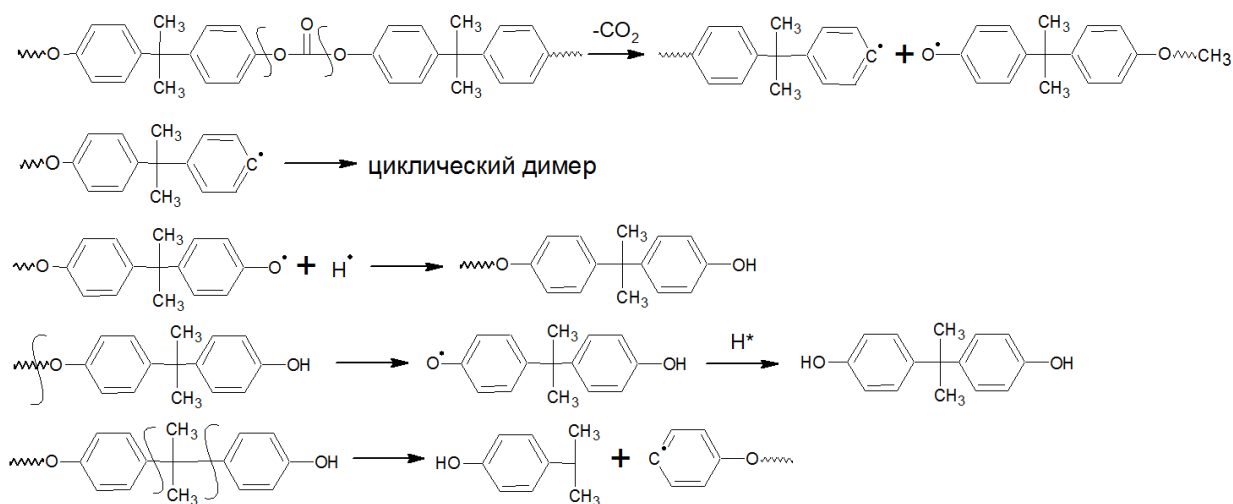
Таким образом, механический рециклинг сохраняет полимерную природу материала, но обеспечивает лишь его повторное использование с неизбежным ухудшением качества. Он не позволяет ни восстановить исходные характеристики, ни получить индивидуальные химические соединения. Эти ограничения обуславливают необходимость привлечения методов химического рециклинга, способных перерабатывать отходы сложного состава и преобразовывать полимер в ценные низкомолекулярные продукты [11, 33].

1.3.2 Термолиз

Термические методы переработки основаны на разрушении структуры полимера под действием повышенной температуры. Они позволяют получать широкий спектр продуктов различного строения. Наиболее распространён из них применительно к ПК пиролиз [41, 42]. Пиролиз представляет собой термическую деструкцию органических соединений в инертной среде: в отсутствие кислорода полимер подвергается термической фрагментации с образованием смеси низкомолекулярных продуктов.

Газообразные продукты пиролиза ПК представлены преимущественно оксидами углерода, водородом и метаном. Жидкие продукты состоят главным образом из замещённых фенолов, то есть ДФП и п-изопропенилфенола. Соотношение газообразных, жидких и твёрдых продуктов определяется температурой процесса [43, 44].

Термические характеристики ПК изучены методом термогравиметрического анализа. Установлено, что заметная потеря массы чистого полимера отсутствует до 450 °С. Основная деструкция протекает в интервале 480-550 °С, а выше 700 °С формируется коксовый остаток, составляющий 20-30 % исходной массы [43, 45]. Схема превращений, протекающих при некаталитическом пиролизе ПК, приведена ниже [46, 47].



Идентификация продуктов методом ГХ-МС ограничена по молекулярной массе. Поэтому состав высокомолекулярных продуктов термоллиза установлен методом MALDI-TOF MS: он выявил ряд олигомерных структур (таблица 1.1) [48].

Основным недостатком некаталитического пиролиза является низкая селективность, из-за которой образуется сложная смесь продуктов. Проведение процесса в присутствии катализаторов, солей переходных металлов (цинка, олова, железа, марганца), позволяет повысить выход целевых продуктов, снизить температуру и продолжительность процесса, а также уменьшить количество твёрдого углеродсодержащего остатка при одновременном возрастании выхода жидких продуктов [24, 49, 50].

Продукты термического рециклинга ПК находят применение по двум основным направлениям. Жидкие продукты пиролиза, представленные замещёнными фенолами иДФП, рассматривают как химическое сырьё, а также подвергают дальнейшей каталитической переработке в углеводородные продукты, ароматические углеводороды и компоненты моторных топлив [51, 52]. Твёрдый углеродсодержащий остаток, образующийся при карбонизации полимера, служит основой для углеродных сорбционных материалов: карбонизацией с последующей химической активацией отходов ПК получают активные угли и углеродные наноматериалы, пригодные для адсорбционной очистки [18, 53, 54]. Перечисленные направления использования продуктов термической переработки достаточно полно освещены в научной литературе.

Таблица 1.1 - Олигомерные продукты термоллиза ПК по данным MALDI-TOF

Mass Series	Oligomers structures	n	M	
			Na ⁺	K ⁺
A		10	2565	2581
		11	2819	2837
		12	3073	3089
B		10	2637	2653
		11	2891	2907
		12	3145	3161
C		10	2715	
		11	2969	
		12	3223	
D		10	2793	
		11	3047	
		12	3301	
E		10	2659	
F		10	2699	
G		9	2775	
		10	3029	
		11	3283	
H		8	2757	
		9	3011	
		10	3265	
I		7	2739	
		8	2993	
		9	3247	

Вместе с тем даже каталитический пиролиз протекает при высоких температурах, что делает этот метод достаточно энергоемким. Кроме того, реализация метода сопряжена со значительными затратами, связанными с разделением продуктов деструкции и улавливанием экологически опасных газообразных выбросов.

1.3.3 Сольволиз

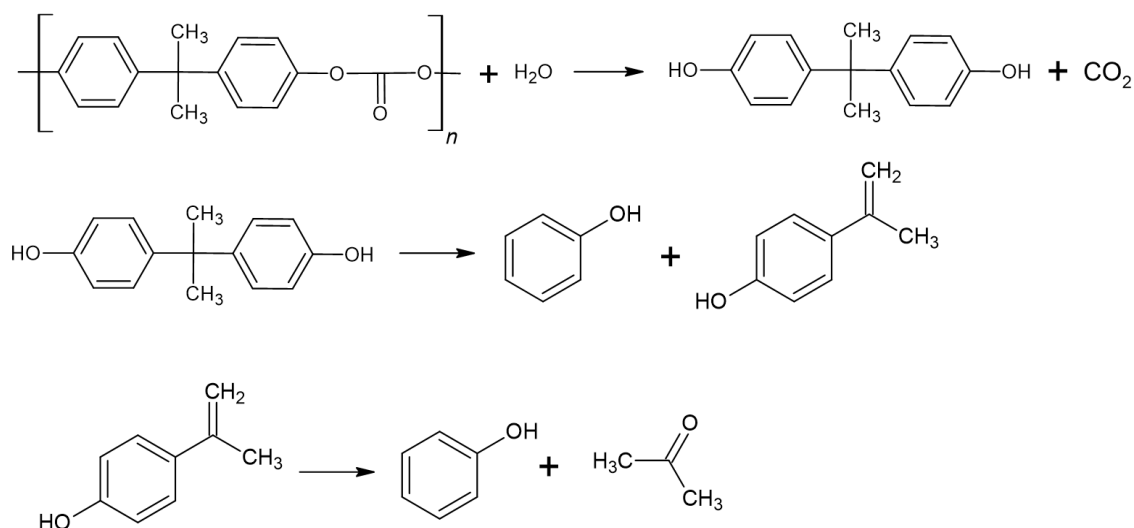
Сольволиз представляет собой химическую деструкцию полимера под действием реагентов-нуклеофилов. Как основной метод химического рециклинга, он обеспечивает деполимеризацию макромолекул до мономерных и олигомерных продуктов и их возврат в производственный цикл. В отличие от механической переработки, требующей чистого однокомпонентного сырья, химические методы применимы к отходам более широкого состава. Вместе с тем, как показано выше, эксплуатация ПК изменяет строение макромолекул, поэтому из подвергавшегося старению полимера не удаётся получить соединения заданной структуры. Для химической переработки, ориентированной на индивидуальные продукты, предпочтительно поэтому сырьё с неизменённым строением.

Химическая деструкция ПК протекает под действием соединений с подвижным атомом водорода, то есть воды (гидролиз), аминов (аминолиз) и спиртов (алкоголиз), а также ряда других нуклеофильных реагентов. Во всех случаях реакция идёт через нуклеофильную атаку на карбонатную группу макромолекулы с расщеплением цепи и выделениемДФП, а строение второго продукта определяется природой использованного реагента. Основная часть исследований направлена на получение из полимера исходного мономера –ДФП [10, 55]. Ниже рассмотрены основные методы химического рециклинга ПК, их особенности, возможности и ограничения, а также направления использования образующихся продуктов. Алкоголиз, положенный в основу настоящей работы, рассмотрен отдельно.

Гидролиз

Гидролиз представляет собой деструкцию полимера под действием воды. В обычных условиях гидролиз ПК затруднён из-за гидрофобности полимера: она ограничивает проникновение воды в матрицу и обеспечивает водостойкость материала при эксплуатации [56]. Указанное ограничение снимается при использовании воды в субкритическом и сверхкритическом состоянии. При

повышенных температурах вода приобретает менее полярные свойства, что улучшает совместимость фаз и инициирует деструкцию полимера, начинающуюся около 240 °C [57, 58]. В этих условиях ПК разлагается наДФП и диоксид углерода. Сам ДФП претерпевает дальнейшие превращения с образованием фенола и п-изопропенилфенола, распадающегося, в свою очередь, на ацетон и фенол.



Установлено, что при 300 °C пар низкой плотности деполимеризует ПК эффективнее жидкой воды, обеспечивая выход ДФП 80 % за 5 мин против 50 % за 30 мин [59]. На процесс заметно влияет природа добавок. Кислотные и нейтральные добавки деструкцию не вызывают, тогда как основания её ускоряют: карбонат натрия ускоряет и гидролиз карбонатных групп, и разложение ДФП до фенола, мочевины и водный аммиак катализируют только гидролиз, а карбонат кальция активности не проявляет [60]. Применение катализаторов, в том числе ионных жидкостей и оксидов щёлочноземельных металлов, позволяет повысить выход мономера [61, 62].

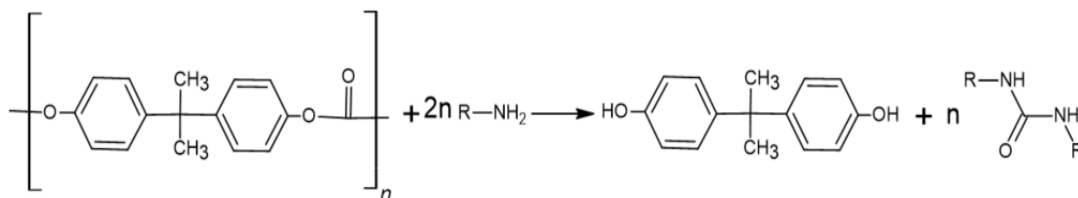
Основным недостатком гидролиза остаются высокие энергозатраты. Поддержание давления и температуры, необходимых для существования сверхкритической воды, применяемой к тому же в избытке для повышения выхода мономера, делает процесс экономически нецелесообразным.

Продукты гидролиза, преимущественно ДФП, рассматривают как сырьё для повторного синтеза ПК и иных продуктов на его основе. Вместе с тем в

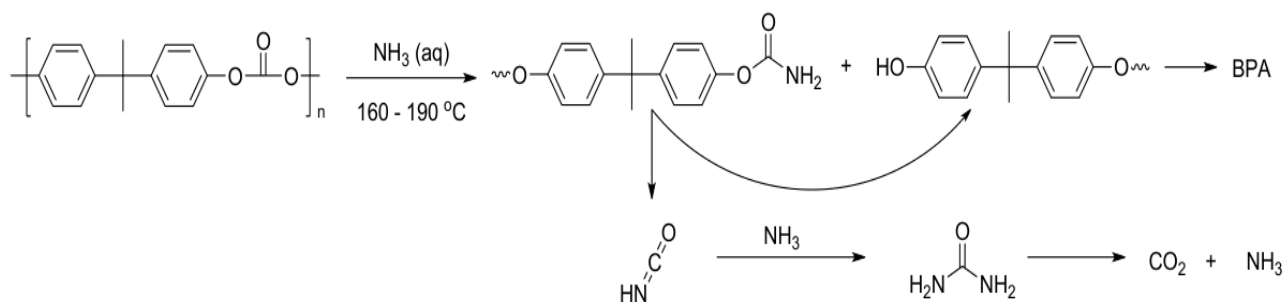
большинстве работ такая возможность лишь декларируется, тогда как практическое применение выделенного мономера освещено слабо [55, 63].

Аминолиз

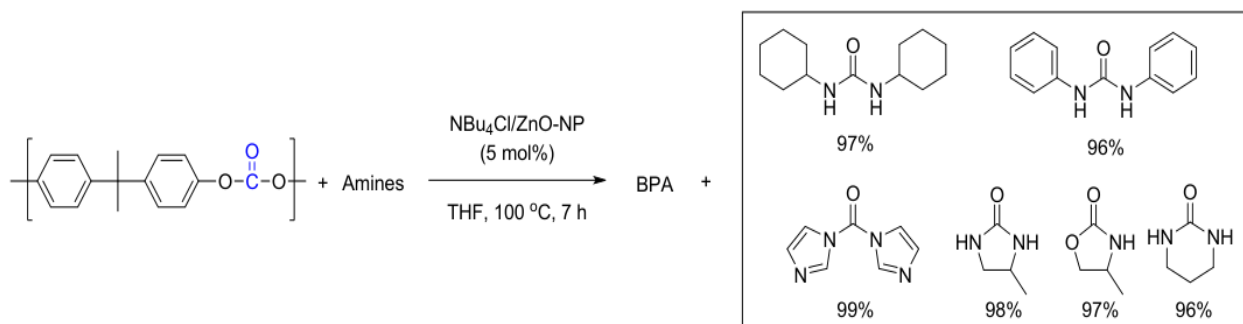
Аминолиз ПК представляет собой деструкцию полимера под действием аминов и других азотсодержащих нуклеофилов. Подобно гидролизу, процесс протекает через нуклеофильную атаку на карбонатную группу макромолекулы с расщеплением цепи и выделениемДФП. Однако роль нуклеофила здесь выполняет амин, поэтому вторым продуктом вместо диоксида углерода становятся производные мочевины, состав которых определяется природой использованного амина [64]:



Аминолиз ПК аммиаком даёт сразу два целевых продукта,ДФП и мочевины. Реакция идёт через промежуточный карбамат; в случае аммиака он быстро распадается через стадию изоцианата с образованием мочевины. Благодаря этому обработка ПК разбавленным водным раствором аммиака при 160 °С обеспечивает практически полную деполимеризацию ПК с получениемДФП высокой чистоты [65, 66]. В жёстких условиях мочевина разлагается до диоксида углерода и аммиака, тогда как умеренные режимы позволяют выделять её как самостоятельный товарный продукт [64]:



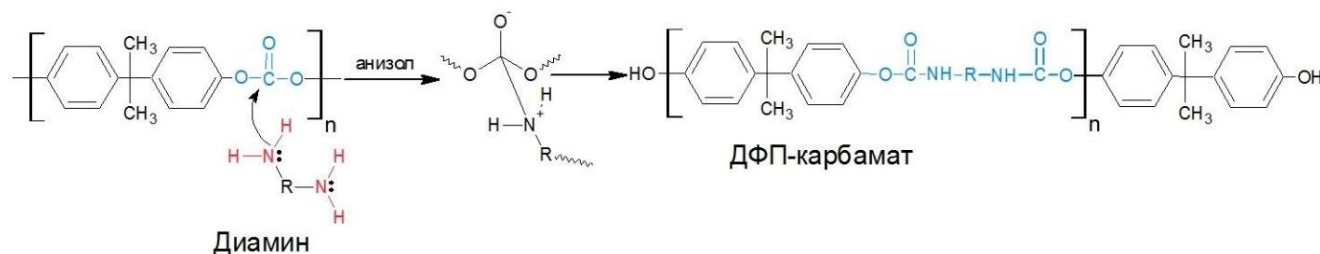
Аминолиз монофункциональными аминами осложнён низкой реакционной способностью промежуточных карбаматовДФП, поэтому реакция требует активных каталитических систем или мягких условий. Так, каталитическая система из четвертичной аммониевой соли и наночастиц оксида цинка ($\text{NBu}_4\text{Cl}/\text{ZnO-NP}$, 5 мол. %) в тетрагидрофуране при 100 °С даёт из ПК широкий ряд замещённых мочеви́н. Масштабируемость процесса подтверждена на полимере из отходов компакт-дисков [67]. Алкил- и бензиламины присоединяли и без катализатора, в этаноле как экологически безопасном растворителе [68]. Образующиеся замещённые мочевины интересны как синтетически ценные соединения, а сам отработанный ПК выступает карбонилирующим агентом в органическом синтезе:



Аминолиз короткоцепными диаминами протекает с образованием циклических мочеви́н: вторая аминогруппа внутримолекулярно присоединяется к промежуточному карбамату, замыкая ненапряжённый пяти- или шестичленный цикл (см. схему выше). Указанная каталитическая система эффективна и для диаминов, давая наряду с ациклическими мочеви́нами высокие выходы циклических продуктов. В присутствии карбонатов щелочных металлов (Na_2CO_3 , K_2CO_3) циклические мочевины иДФП получают количественно. На этой основе ПК предложен как заменитель фосгена для синтеза ценных азотсодержащих соединений, в частности 1,3-диметил-2-имидазолидинона, апротонного растворителя [69, 70].

Принципиально иной результат достигается с длинноцепочечными алифатическими диаминами, у которых образование циклической мочевины пространственно затруднено. При аминолизе ПК гексаметилендиаминам, а также аминотерминированными полиоксипропиленом и полидиметилсилоксаном без

катализатора в мягких условиях (ниже 80 °С) обе аминогруппы диамина превращаются в карбаматные связи. Образуется карбаматсодержащий олигомер с концевыми фрагментами ДФП, несущими фенольные гидроксильные группы [71]:

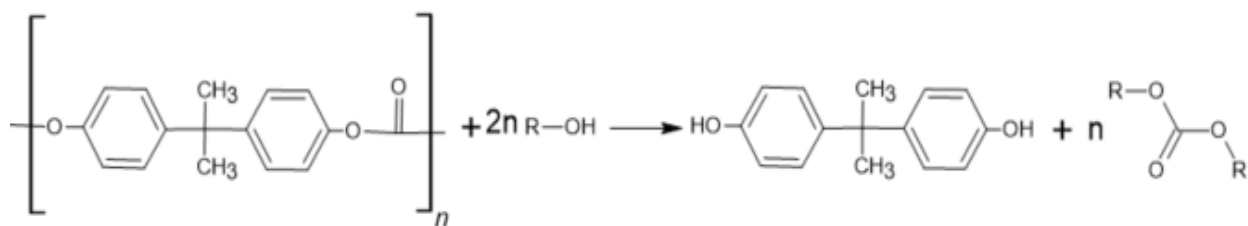


Такие олигомеры без выделения вводят в реакцию с диизоцианатом, получая ПУ в одну стадию.

Промышленную применимость аминолита подтверждает отечественный патент: деструкцию отходов ПК алифатическими аминами (моно- и диэтанолламин, этилендиамин, полиэтиленполиамин) проводили при температурах до 170 °С. Выделенный ДФП служит товарным продуктом, а остаточный маточный раствор используют как сырьё для фосфорсодержащих огнезащитных составов для древесины. Тем самым достигается комплексная утилизация компонентов реакционной смеси [72].

1.3.4 Алкоголиз

Алкоголиз ПК представляет собой деструкцию полимера под действием спиртов. Подобно гидролизу и аминолиту, процесс протекает через нуклеофильную атаку на карбонатную группу макромолекулы с расщеплением цепи и выделением ДФП. Однако роль нуклеофила здесь выполняет спирт, поэтому вторым продуктом наряду с ДФП становится органический карбонат [10, 73]:



Строение этого карбоната определяется атомностью спирта. Моноатомные спирты, такие как метанол и этанол, дают диметилкарбонат и диэтилкарбонат соответственно – ценные «зелёные» растворители и сырьё для получения дифенилкарбоната. Использование многоатомных спиртов (полиолы) приводит к получению карбонатов с разнообразной структурой. В зависимости от взаимного расположения гидроксильных групп образуются либо циклические, либо линейные карбонаты. При этомДФП остаётся продуктом реакции во всех случаях. Образующиеся циклокарбонаты способны далее взаимодействовать с фенольными гидроксиламиДФП, давая его гидроксиалкилированные производные, что расширяет круг продуктов и областей их применения. Тем самым алкоголиз позволяет возвращать в производственный цикл обе составляющие звена полимера, иДФП, и карбонатный продукт [7, 10].

Алкоголиз моноатомными спиртами

ДеструкцияПК моноатомными спиртами осложнена низкой растворимостью полимера в спиртовых средах, вследствие чего процесс проводят либо в жёстких условиях - при повышенных температуре и давлении, нередко достигающих сверхкритических, - либо в присутствии катализаторов основного или кислотного характера, обеспечивающих приемлемую скорость деструкции в более мягких условиях. Наиболее распространёнными деструктирующими агентами в алкоголизеПК выступают метанол и этанол.

В отсутствие катализаторов алкоголиз требует жёстких условий, обеспечивающих достаточную растворимость и реакционную способность полимера. МетанолизПК проводят при 170-300 °С и давлении 2,25-7,2 МПа. В оптимальном режиме (240 °С; мольное соотношение [метанол]/[1 звеноПК] = 37,5; 5 мин) достигается практически полная деполимеризация полимера с выходами

ДФП 90,7 % и диметилкарбоната 95,2 % [74]. Столь высокие показатели обеспечиваются лишь при значительном мольном избытке спирта, что требует последующей регенерации непрореагировавшего метанола. Деполимеризация в среде этанола заметно зависит от фазового состояния спирта. В субкритической области (230 °С) выходы ДФП и диэтилкарбоната не превышают 20 %, тогда как в сверхкритической (290 °С) достигают 90 и 89 % соответственно. Однако при этом одновременно растёт и выход побочных продуктов [75]. Поддержание повышенных температуры и давления вплоть до сверхкритических требует автоклавного оборудования, что сопряжено со значительными капитальными затратами и ограничивает промышленное масштабирование. Повышение давления неблагоприятно и для целевого продукта: при 20 МПа ускоряется побочная деструкция ДФП до фенола [76].

Частичного смягчения условий достигают микроволновым нагревом. Под действием микроволнового излучения метанолиз ПК при 190 °С и давлении 3 МПа даёт за 3 ч выход ДФП до 94 %. Диметилкарбонат при этом в продуктах не накапливается: вместо него образуется летучий диметиловый эфир, удаляемый при сбросе давления [77]. Микроволновый нагрев снижает требуемые температуру и давление, но потребность в специализированном оборудовании ограничивает доступность подхода.

Снизить жёсткость условий позволяет введение катализаторов основного характера, которые расщепляют карбонатные связи без перехода в сверхкритическую область. В присутствии NaOH метанолиз ПК протекает уже при 40-60 °С с выходом ДФП 95-96 % и количественным превращением карбонатных групп в диметилкарбонат [78, 79]. При взаимодействии NaOH с CH_3OH образуется CH_3ONa , проявляющий более высокую каталитическую активность и обеспечивающий протекание деструкции [80]. Вместе с тем применение растворимых минеральных оснований требует последующей нейтрализации реакционной массы и очистки продуктов от образующихся солей, что усложняет выделение целевого ДФП.

В мягких температурных условиях деструкцию лимитирует низкая растворимость ПК. Для её преодоления в реакционную систему вводят вспомогательный растворитель: он набухает и растворяет полимер, открывая деструктирующему агенту доступ к карбонатным группам по всему объёму, а не только на границе раздела фаз. Так, в чистом метаноле выход ДФП за 330 мин не превышает 7 %, тогда как добавление толуола повышает его до 95-96 % и сокращает время деструкции до 15 мин [78]. Эффективность соразтворителя определяется его способностью разрушать водородные связи и возрастает в ряду толуол < 1,4-диоксан < тетрагидрофуран; без соразтворителя метанолиз практически не идёт [79, 80]. Однако большинство таких растворителей токсичны или легковоспламеняемы и подлежат отгонке и регенерации, что усложняет аппаратное оформление и снижает технологичность процесса.

На этом фоне перспективен органический катализ. Не содержащие металлов органокатализаторы дают продукты деструкции без металлических примесей, что особенно ценно там, где к чистоте предъявляют повышенные требования, например, в медицине. Наибольшую активность среди них проявляют амидиновые и гуанидиновые основания. Так, 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (DBU) при 100 °C за 30 мин без растворителя полностью деполимеризует ПК до ДФП и диметилкарбоната с выходами около 99 %. Образование аддукта DBU с ДФП при этом позволяет регенерировать катализатор и возвращать его в процесс [81]. Ещё активнее 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ен (TBD): он сохраняет эффективность даже при комнатной температуре, в том числе в среде образующегося диметилкарбоната, что полностью исключает вспомогательный растворитель. Низкая температура процесса при этом предотвращает побочную этерификацию ДФП [82]. Иной приём предложен для менее активного 4-диметиламинопиридина (DMAP). Его невысокую активность возмещают микроволновым нагревом. При 180 °C и содержании катализатора 5 мол. % ПК полностью деполимеризуется за 10 мин с выходом ДФП более 99 % [83]. В целом органические основания обеспечивают деструкцию при пониженных температурах и без вспомогательных

растворителей, что выгодно отличает этот подход с технологической и экологической точек зрения.

Дальнейшего смягчения условий достигают применением ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей, совмещающих функции катализатора и реакционной среды. Такие системы обеспечивают деструкцию ПК при 70-120 °С с высокими выходамиДФП и сохраняют активность на протяжении пяти-шести циклов [84–86]. Сдерживают это направление сравнительно высокая стоимость ионных жидкостей и необходимость их синтеза.

Иной путь открывает применение твёрдых гетерогенных катализаторов. В отличие от растворимых оснований, они легко отделяются от продуктов и не образуют солевых отходов, требующих нейтрализации. Наибольшую активность проявляют мезопористые системы на основе основных оксидов кальция и церия, такие как CaO/Ce-SBA-15 и $\text{CeO}_2\text{-CaO}$ на наноструктуре ZrO_2 , а также мезопористый алюминат кальция $\text{Ca-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Благодаря высокой основности активных центров они генерируют из метанола метоксид-ионы, атакующие карбонатную группу полимера. Это позволяет протекать деструкции при 100-130 °С с выходомДФП 94-98 % за 2-3 ч. Катализаторы сохраняют активность на протяжении пяти циклов, что отвечает требованиям ресурсосбережения [87, 88]. Тем не менее для высокой конверсии в большинстве таких систем по-прежнему требуется сорастворитель.

Родственным алкоголизу процессом выступает фенолиз, то есть деструкция ПК под действием фенола. Его особенность в том, что он позволяет регенерировать оба исходных мономера,ДФП и дифенилкарбонат, служащих сырьём для бесфосгенного синтеза поликарбоната методом переэтерификации [89]. Фенол как ароматическое гидроксисоединение менее нуклеофилен, чем алифатические спирты, поэтому высокая конверсия достигается лишь с активными каталитическими системами. Так, в присутствии $\text{NBu}_4\text{Cl/ZnO-NP}$ или фторида калия с добавлением избытка фенола и тетрагидрофурана получают высокие выходы обоих мономеров [67, 90]. Главное ограничение фенолиза связано с обратимостью переэтерификации: при удалении фенола из реакционной массы

равновесие смещается к исходному полимеру, что затрудняет выделение целевых мономеров.

Таким образом, алкоголиз моноатомными спиртами, и прежде всего метанолиз, изучен наиболее полно. Он обеспечивает практически полную конверсию полимера и даётДФП и диалкилкарбонаты высокой чистоты. К настоящему времени для него разработано множество каталитических систем, позволяющих менять условия в широких пределах, от сверхкритических до близких к комнатной температуре.

Для этого направления характерно образование низкомолекулярных продуктов,ДФП и диалкилкарбонатов, которые применяют главным образом как мономеры для повторного синтеза поликарбоната и дифенилкарбоната. Применение спиртов большей атомности заметно расширяет возможности метода: наряду сДФП в продуктах деструкции появляются гидроксилсодержащие соединения, потенциально пригодные для синтеза полиуретанов, что и открывает перспективы крупнотоннажной химической переработки отходов ПК.

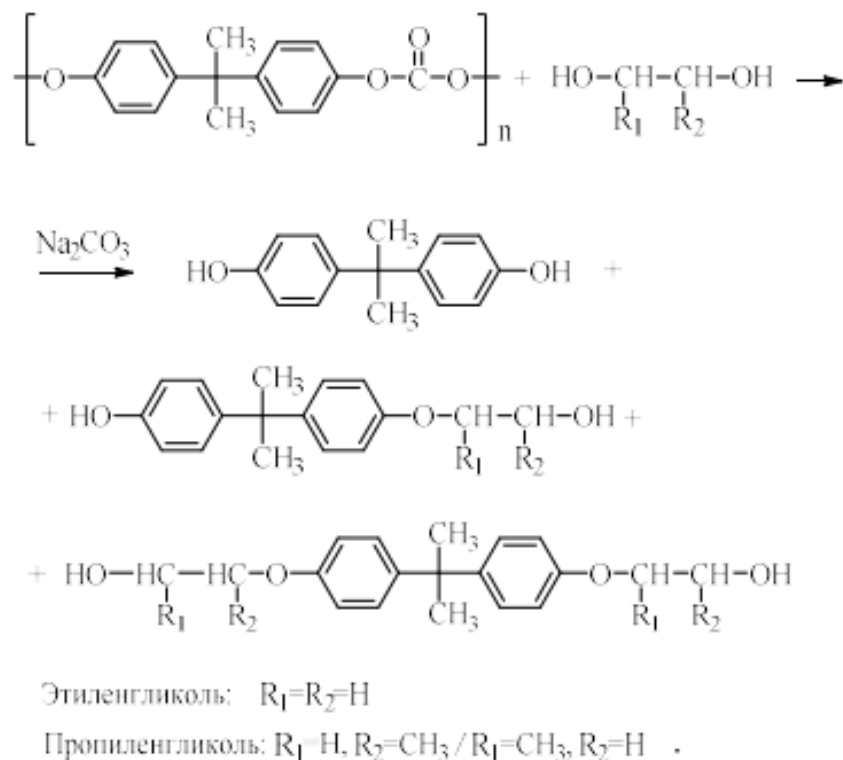
Алкоголиз многоатомными спиртами

Деструкцию ПК двухатомными спиртами называют гликолизом. В отсутствие катализатора она, подобно некаталитическому алкоголизу моноатомными спиртами, требует повышенных температур, обеспечивающих достаточную реакционную способность полимера. Наиболее распространёнными деструктирующими агентами в гликолизе выступают ЭГ и пропиленгликоль.

Деструкцию ПК под действием ЭГ без катализатора изучали в интервале 180-220 °С при мольном соотношении $[ЭГ]/[1 \text{ звено ПК}] = 16$; максимальный выходДФП 95,6 % достигнут при 220 °С за 85 мин [91]. В отсутствие катализатора единственным продуктом деструкции оказываетсяДФП, а его гидроксиэтиловые эфиры не образуются: выделяющийсяЭК не вступает в повторное взаимодействие сДФП и быстро разлагается до линейного карбоната и CO_2 . Температура процесса превышает температуру кипенияЭК (около 197 °С), поэтому деструкцию ведут в герметичном реакторе под собственным давлением паров. Как и при

некаталитическом метанолизе, это предопределяет применение автоклавного оборудования и сопряжено со значительными капитальными затратами.

Введение катализаторов основного характера смягчает условия гликолиза и одновременно изменяет состав продуктов деструкции. В присутствии основания деструкция ПК сопровождается алкоксилированием: образующийся наряду сДФП циклический алкиленкарбонат взаимодействует с фенольными гидроксильными группами ДФП с раскрытием цикла и выделением диоксида углерода [92]. Молекула ДФП содержит две такие группы, поэтому алкоксилирование протекает ступенчато, и наряду с ДФП образуются его моно- и бисгидроксиалкиловые эфиры [93]:



Так, деструкция ПК под действием ЭГ в присутствии каталитических количеств NaOH при 180 °С приводит к образованию ДФП и его моно- и бисгидроксиэтиловых эфиров. ЭГ при этом применяют в значительном мольном избытке - около 10 моль на моль карбонатных звеньев полимера [94]. Сходные закономерности установлены при деструкции ПК этилен- и пропиленгликолем в присутствии Na₂CO₃. По данным авторов, пропиленгликоль проявляет при этом

большую реакционную способность [92]. Образующиеся бисгидроксиалкиловые эфирыДФП представляют собой диолы с концевыми гидроксильными группами. Их вводили в синтез ПУ в качестве исходных диолов в реакции с диизоцианатами [95].

Преимущество такого катализа – возможность проводить процесс при 180 °С, ниже температуры кипения ЭГ, без повышенного давления и автоклавного оборудования. Однако применение растворимых минеральных оснований, как и при метанолизе, требует последующей нейтрализации реакционной массы и очистки продуктов от образующихся солей.

Интенсификации гликолиза достигают применением микроволнового нагрева, обеспечивающего быстрый объёмный разогрев реакционной массы. Так, рассмотренная выше деструкция ПК этилен- и пропиленгликолем в присутствии Na_2CO_3 под действием микроволнового излучения завершается полной конверсией полимера за несколько минут [92]. Микроволновую деструкцию ЭГ-лем проводят при атмосферном давлении. В присутствии NaOH при 180 °С полная конверсия достигается за 8-10 мин, однако данные о составе продуктов расходятся: при анализе только твёрдого осадка единственным продуктом оказываетсяДФП с выходом около 92 % [96], тогда как анализ всей реакционной смеси выявляет наряду сДФП его моно- и бисгидроксиалкиловые эфиры [97]. Соотношение продуктов зависит от природы катализатора: с Na_2CO_3 деструкция протекает более селективно в сторону бисзамещённого эфира, чем с NaOH или KOH [97].

Таким образом, микроволновый нагрев заметно сокращает продолжительность деструкции и позволяет вести её при атмосферном давлении. Тем не менее, как и при метанолизе, потребность в специализированном оборудовании ограничивает доступность подхода.

Иную направленность алкоголиз многоатомными спиртами приобретает при ориентации на циклические карбонаты как самостоятельный целевой продукт. Для этого применяют органические и металлокомплексные катализаторы, избирательно подавляющие побочное гидроксиалкилированиеДФП. В присутствии 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена деструкция ПК 1,2-

пропандиолом без растворителя при 180 °С завершается за 5 мин с образованием ДФП и пропиленкарбоната. При этом избыток диола составляет около 3,6 моль на моль карбонатных звеньев [98]. Проведение процесса в тетрагидрофуране при стехиометрическом количестве спирта и пониженной температуре повышает селективность по циклокарбонату: при 100 °С за 2,5 ч выход пропиленкарбоната достигает 99 %, причём реакция протекает вплоть до комнатной температуры. Тот же катализатор эффективен при деструкции ПК глицерином с образованием глицеринкарбоната, а его регенерация в виде аддукта с ДФП обеспечивает повторное использование [98].

Эффективными катализаторами выступают также ацетаты металлов. Так, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в количестве менее 0,01 масс. % обеспечивают полную деструкцию ПК ЭГ-лем при 180 °С без растворителя в течение часа с образованием ДФП и ЭК с выходами около 90 % [99]. Высокие выходы циклокарбонатов получены также с 1,2- и 1,3-диолами [100]. Образующиеся циклокарбонаты находят применение в качестве растворителей, электролитов литий-ионных аккумуляторов и мономеров для биоразлагаемых полимеров.

Полиолы расширяют круг получаемых продуктов. В частности, при алкоголизе ПК глицерином в присутствии Na_2CO_3 при 170 °С образуются ДФП и его моно- и диглицериновые эфиры с конверсией около 99 %. В качестве деструктирующего агента может использоваться технический глицерин - побочный продукт производства биодизеля, что повышает экономичность процесса [101]. Возможности глицеринового алкоголиза, однако, ограничены узким температурным интервалом: выше 180 °С глицерин дегидратируется с образованием акролеина, и допустимый диапазон режимов оказывается заметно уже, чем для двухатомных спиртов.

Помимо получения ДФП и его эфиров, алкоголиз многоатомными спиртами используют для направленного синтеза ценных циклических карбонатов. Так, деструкция ПК 1,3-пропандиолом в присутствии органического катализатора при 50 °С приводит к образованию ДФП и триметиленкарбоната с выходом до 81 %. Вести процесс при столь пониженной температуре позволяет применение

растворителя, растворяющего поверхность полимера [102]. Получаемый триметиленкарбонат служит мономером для синтеза биосовместимых поликарбонатов медицинского назначения, а также рассматривается как компонент полимерных электролитов [102].

Близкую направленность с целью получения функциональных карбонатов имеет деструкция ПК α -гидроксикетонами в присутствии 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ена при 25 °С: наряду сДФП она даёт виниленкарбонаты [103], применяемые как плёнкообразующие добавки к электролитам литий-ионных аккумуляторов.

Особый интерес для крупнотоннажной переработки представляют работы, в которых гидроксилсодержащие продукты алкоголиза ПК вовлекают непосредственно в синтез ППУ. Деструкцию ПК, включая отходы автомобильных фар, проводили возобновляемым агентом на основе глицеридов кокосового масла. Процесс ведут под действием микроволнового излучения при 215 °С, без растворителя и при массовом соотношении (деструктирующий агент/ПК) = 1 [104]. Образующийся жидкий продукт представляет собой смесьДФП и карбонатсодержащих ди- и триолов с глицеридными фрагментами. Его используют в качестве полиольного компонента жёсткого ПУ без предварительной очистки. Установлено, что таким регенератом можно замещать до 50 % базового полиэфирполиола без ущерба для вспенивания и свойств пенопласта. Дальнейшее увеличение доли регенерата приводит к росту плотности и анизотропии ячеистой структуры. Полученные пенопласты с низкой плотностью (кажущаяся плотность 40-44 кг/м³) отличаются высоким содержанием закрытых ячеек и аномально высокой для столь малой плотности прочностью при сжатии - свыше 350 кПа. По мнению авторов, такая прочность обусловлена сочетанием жёстких ароматических фрагментовДФП и гибких алифатических цепей глицеридов, препятствующих хрупкости ППУ.

Отдельное направление представляет алкоголиз ПК алифатическими диолами, ориентированный не на индивидуальные мономеры, а на получение карбонатсодержащих диолов - гидроксилсодержащего сырья для синтеза ПУ.

Деструкцию ПК ведут линейными алифатическими диолами C_4-C_6 (1,4-бутандиолом, 1,5-пентандиолом, 1,6-гександиолом) в присутствии 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ена (TBD) при 150 °С, без растворителя и при мольном соотношении [диол]/[1 звено ПК] = (1,13-1,16). Продуктами деструкции являютсяДФП и алифатические поликарбонатдиолы с молекулярной массой 1000. ДФП отделяют экстракцией хлороформом, а поликарбонатдиолы вводят в реакцию с диизоцианатами, получая полиуретаны с прочностью при растяжении до 58 МПа [105]. Карбонатсодержащие продукты алкоголиза ПК находят применение и в других областях. Так, деполимеризацией ПК алифатическими диолами C_3-C_5 в присутствии каталитической пары TBD - метансульфоновая кислота при 160 °С получают короткие карбонатсодержащие диолы с одной карбонатной группой - бис(гидроксиалкил)карбонаты. На их основе поликонденсацией с диметилкарбонатом синтезируют алифатические поликарбонаты, которые были исследованы как твердополимерные электролиты литиевых аккумуляторов [106]. В обоих случаях деструктирующими агентами служат низкомолекулярные диолы с короткой углеводородной цепью.

Таким образом, алкоголиз многоатомными спиртами оказывается более гибким, чем алкоголиз моноатомными. Последний даёт лишьДФП и диалкилкарбонат, тогда как при использовании многоатомных спиртов состав продуктов меняется в зависимости от строения спирта и каталитической системы. Его продуктами становятся циклические карбонаты, гидроксиалкиловые эфирыДФП или карбонатсодержащие полиолы.ДФП как ароматический бисфенол служит прежде всего мономером для повторного синтеза ПК. Образующиеся наряду сДФП соединения с алифатическими гидроксильными группами, такие как эфирыДФП и карбонатсодержащие полиолы, пригодны для непосредственного синтеза ПУ. Их вводили в реакцию с диизоцианатами в виде бисгидроксиалкиловых эфировДФП [95], алифатических поликарбонатдиолов [105] и глицеридсодержащих полиолов для жёстких пенопластов [104]. Именно возможность получения из ПК гидроксилсодержащих полиолов, пригодных для

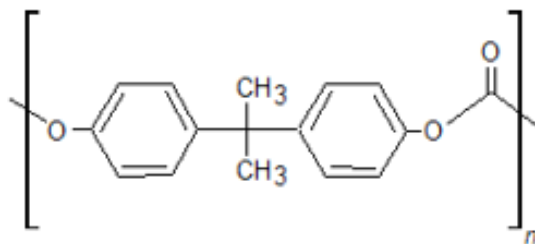
переработки в ПУ, и определяет интерес к этому направлению как к основе крупнотоннажной переработки ПК.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика исходных веществ

В качестве исходных веществ для химического рециклинга ПК и синтеза на основе полученных продуктов ПУ материалов использовали следующее соединения:

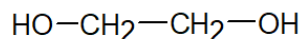
1 Поликарбонат (ПК):



гранулированный линейный ПК марки ПК-ЭТ-7-УФ на основе ДФП, имитирующий технологически неизбежные отходы производства; среднечисленная молекулярная масса – $\overline{M}_n = 14700$, среднемассовая молекулярная масса – $\overline{M}_w = 42700$, коэффициент полидисперсности – $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2,9$; ТУ 2226-009-38259290-2012; регистрационный номер CAS 25037-45-0.

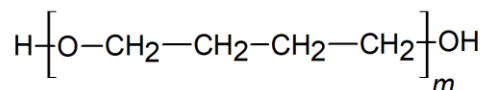
2 Гидроксилсодержащие соединения:

– этиленгликоль (ЭГ):



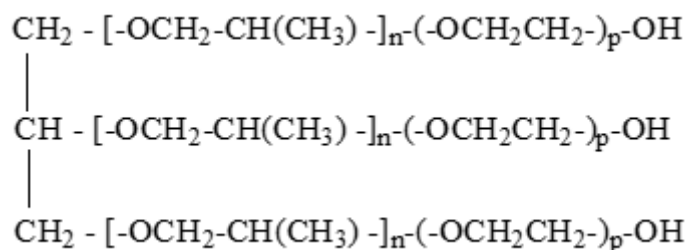
бесцветная вязкая жидкость; ММ = 62,07, $T_{\text{кип}} = 197,3^\circ\text{C}$, $\rho = 1,113 \text{ г/см}^3$, показатель преломления 1,432; массовая доля основного вещества 99,9 %; высший сорт по ГОСТ 19710-2019, производитель ПАО «Казаньоргсинтез»; регистрационный номер CAS 107-21-1;

– олигоокситетраметилэтиленгликоль (ОТМГ):



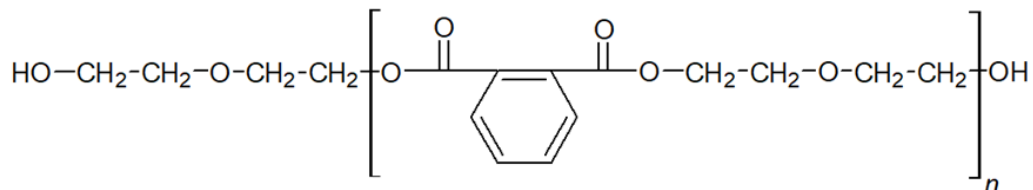
прозрачная жидкость, при пониженной температуре - белое воскообразное вещество; $\overline{M}_n = 650$, гидроксильное число 172 мг КОН/г, кислотное число 0,03 мг КОН/г, динамическая вязкость 150 мПа·с (40 °С), массовая доля воды 0,02 %; производитель Korea PTG Co., Ltd. (Республика Корея); регистрационный номер CAS 25190-06-1;

– простой олигоэфир торговой марки Лапрол 3603-2-12 (Лапрол):



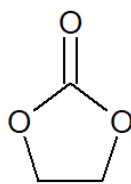
продукт алкоголятной полимеризации оксида пропилена и оксида этилена с глицерином; вязкая жидкость от бесцветной до светло-жёлтой; гидроксильное число 48 мг КОН/г, кислотное число 0,05 мг КОН/г, массовая доля воды 0,06 %, динамическая вязкость 600 мПа·с (25 °С); ТУ 2226-015-10488057-94, производитель ПАО «Нижнекамскнефтехим»;

– сложный ароматический олигоэфир торговой марки Химтраст СП-90/3/1 (СП-90/3/1):



продукт на основе фталевого ангидрида и диэтиленгликоля; вязкая жидкость от светлого до тёмно-коричневого цвета; гидроксильное число 235 мг КОН/г, кислотное число 1,5 мг КОН/г, массовая доля воды 0,07 %, $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$ (25 °С), динамическая вязкость 3800 мПа·с (25 °С); ТУ 20.16.40-105-27903090-2022, производитель АО «Химтраст».

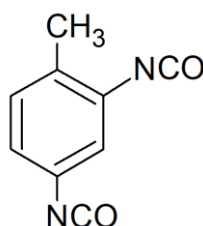
3 Этиленкарбонат (ЭК):



бесцветные кристаллы; ММ = 88,06, $T_{пл} = 36,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 248\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 1,321\text{ г/см}^3$; квалификация ХЧ; регистрационный номер CAS 96-49-1.

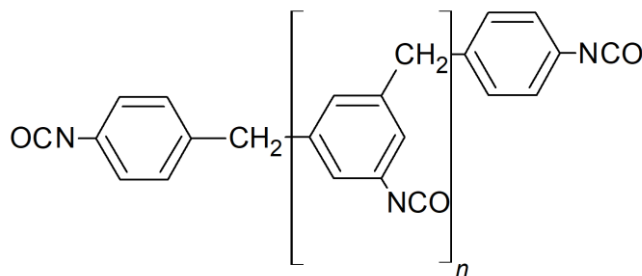
4 Изоцианаты:

– 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ):



светло-желтая жидкость; ММ = 174,16; содержание изоцианатных групп 48,3 масс. %; производитель Shandong S-Sailing Chemical Co., Ltd.; регистрационный номер CAS 584-84-9;

– полиизоцианат (ПИЦ) марки Wannate PM-200:



где $n=0-2$

композиция на основе дифенилметандиизоцианата усреднённая функциональность 2,7; коричневая жидкость; содержание изоцианатных групп 31 масс. %, динамическая вязкость 200 мПа·с (25 °C), $\rho = 1,22\text{ г/см}^3$ (25 °C); производитель Wanhua Chemical Group Co., Ltd.; регистрационный номер CAS 9016-87-9;

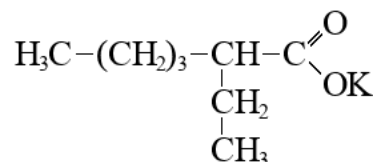
5 Катализаторы:

– карбонат калия (K_2CO_3): белый порошок; ММ = 138,2, $\rho = 2,44\text{ г/см}^3$, $T_{пл} = 891\text{ }^{\circ}\text{C}$; квалификация ХЧ; регистрационный номер CAS 584-08-7;

– метилат натрия (CH_3ONa): белый порошок; $\text{MM} = 54,02$; квалификация ЧДА; регистрационный номер CAS 124-41-4;

– дибутилдилаурат олова (ДБДЛО): $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOC}-\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2$; $\rho = 1,05 \text{ г/см}^3$, содержание олова 17,5 масс. %; регистрационный номер CAS 77-58-7;

– катализатор тримеризации: 2-этилгексаноат калия (марка DABCO K-15):



регистрационный номер CAS 3164-85-0;

– аминный катализатор: пентаметилдиэтилентриамин (ПМДЭТА, марка CAT PMDETA): $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NCH}_3$; регистрационный номер CAS 3030-47-5.

6 Растворители:

– ацетон (CAS 67-64-1): $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, ГОСТ 2768-84;

– толуол (CAS 108-88-3): C_7H_8 , ГОСТ 5789-78;

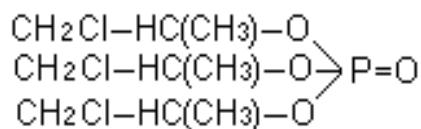
– циклогексанон (CAS 108-94-1): $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, ГОСТ 24615-81;

– метилэтилкетон (CAS 78-93-3): $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, ТУ 2434-019-00203312-98;

– этилацетат (CAS 141-78-6): $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, ГОСТ 8981-78.

7 Вспомогательные компоненты для синтеза пенополиуретанизоцианурата:

– антипирен трихлорпропилфосфат (ТХПФ, марка TCPP):



производитель Китай; регистрационный номер CAS 13674-84-5;

– пеностабилизатор - полиалкиленоксидметилсилоксановый сополимер (марка Niax Silicone L-6900); производитель Китай; регистрационный номер CAS 64365-23-7;

– вода дистиллированная: вспенивающий агент; ГОСТ 6709-72; регистрационный номер CAS 7732-18-5;

– пентан: вспенивающий агент; $MM = 72,15$, $T_{\text{кип}} = 36\text{ }^{\circ}\text{C}$; регистрационный номер CAS 109-66-0.

2.2 Методики химической переработки поликарбоната

2.2.1 Методика синтеза 2,2-бис[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропана

Синтез целевого продуктаДФП-2 (CAS 901-44-0) проводили в стеклянной четырехгорлой 2-литровой колбе, снабженной механической мешалкой (скорость вращения 60 ± 1 об/мин), термопарой, соединенной с термореле (погрешность измерения $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$), и обратным холодильником. Колба помещена в колбонагреватель (рисунок 2.1). Для предотвращения окисления и побочных реакций синтез осуществляли в атмосфере азота.



Рисунок 2.1 – Установка синтеза ДФП-2

В реактор загружали 204,83 г ЭГ и 290,60 г ЭК. Смесь нагревали до 180°C при постоянном перемешивании. После достижения заданной температуры, непосредственно перед добавлением ПК, вводили 0,622 г K_2CO_3 . Мольное

соотношение реагентов составляло $[1 \text{ структурное звено ПК}]/[\text{ЭГ}]/[\text{ЭК}]/[\text{K}_2\text{CO}_3] = 1/1,1/1,1/0,0015$. Общая загрузка ПК составляла 762,81 г. Гранулы ПК вводили порциями. Общее время введения всего ПК составляло 5 минут. Каждая последующая порция добавлялась после гомогенизации предыдущей. По окончании введения всего ПК реакционную массу нагревали в течение 50-60 минут при 180 °С до прекращения выделения углекислого газа, регистрацию которого осуществляли с помощью барботирования через водный раствор гидроксида бария. Синтезированный продукт подвергали очистке путем перекристаллизации из этилацетата с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой при комнатной температуре в течение 3-5 дней до постоянной массы.

2.2.2 Методика получения продукта алкоголиза поликарбоната под действием олигоокситетраметиленгликоля

Процесс проводили в токе азота в стеклянном термостатируемом реакторе (1 л), снабженном механической мешалкой и прямым холодильником (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 –
Установка получения
продукта алкоголиза
ПК под действием
ОТМГ

В реактор загружали 650 г ОТМГ, нагревали до 180 °С и при постоянном перемешивании вводили 0,6 г катализатора CH_3ONa . К полученной смеси добавляли 190,72 г ПК. Мольное соотношение $[\text{звено ПК}]/[\text{ОТМГ}]/[\text{CH}_3\text{ONa}] =$

1/1,33/0,015. Процесс проводили в течение 80 минут. В случае выделения CO_2 предусмотрена его индикация баритовой водой. Также предусмотрен контроль прямого холодильника и приемной колбы на наличие выделяющихся побочных продуктов

2.3 Методики мониторинга химических превращений поликарбоната

2.3.1 Методика мониторинга превращения поликарбоната в 2,2-бис[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропан

Исследование превращения ПК вДФП-2 в зависимости от времени осуществляли по убыли концентрации ЭК. По ходу реакции отбирали пробы реакционной смеси, которые немедленно охлаждались и анализировались методами химического анализа, ИК-спектроскопии, MALDI-TOF MS и ГПХ. Отбор первой пробы для определения концентрации ЭК осуществляли с момента гомогенизации системы.

Для определения содержания ЭК использовали метод обратного титрования [107]. Навеску реакционной смеси массой 0,1-0,2 г помещали в коническую колбу с притертой пробкой, в которую последовательно вводили 10 см³ ТГФ и 5 см³ 0,15 М раствора Ва(ОН)₂. Колбу плотно закрывали и встряхивали в течение 10 минут. А затем добавляли три-четыре капли 0,2% спиртового раствора фенолфталеина. Избыток Ва(ОН)₂ титровали 0,1 М раствором НСl. Контрольный опыт готовили аналогичным образом. Содержание ЭК определяли по формуле:

$$p_{\text{ЭК}}(\%) = \frac{(V_0 - V_1) \times K}{m} \times 100\%,$$

где: V_0 – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольного опыта, в см³; V_1 – объем раствора соляной кислоты, израсходованный

на титрование анализируемой пробы, в см³; K – коэффициент, равный 0,0044 для ЭЖ, г/см³; m – масса анализируемой пробы, в г.

2.3.2 Методика мониторинга процесса алкоголиза поликарбоната под действием олигоокситетраметиленгликоля

Исследование процесса алкоголиза ПК под действием ОТМГ во времени осуществляли по динамической вязкости. Динамическую вязкость отобранных проб определяли методом ротационной вискозиметрии по ГОСТ 25276-82 на ротационном вискозиметре FIRST Plus (Lamy Rheology, Франция). Сущность метода состоит в определении вязкости по моменту сопротивления вращению шпинделя, погружённого в пробу, при заданной скорости сдвига. Измерения проводили при температуре 23 °С с использованием шпинделя RV7 при скорости вращения 22 об/мин. За результат принимали среднее значение 5 параллельных измерений.

2.4 Методики синтеза полиуретанов на основе продуктов химической переработки поликарбоната

2.4.1 Синтез полиуретанового лака на основе 2,2-бис[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропана и получение покрытий на его основе

Первоначально готовили гидроксилсодержащий компонент путем смешения предварительно растворенного в растворителе ДФП-2 с катализатором ДБДЛО и

Лапролом, к которому затем приливали изоцианатный компонент. Концентрация исходных реагентов в растворителе составляла 40 масс. %.

Покрyтия получали наливом ПУ лака на стеклянные и стальные пластины. Отверждение покpытия проводили при комнатной температуре и при 80 °С.

2.4.2 Синтез полиуретанового клея на основе продукта алкоголиза поликарбоната олигоокситетраметиленгликолем

Синтез полиуретановых клеев, названных $УК_{(ПК+ОТМГ)}$, осуществляли смешением гидроксилсодержащего компонента – продукта алкоголиза системы (ПК + ОТМГ) с изоцианатным компонентом. Смешение проводили при комнатной температуре до получения однородной композиции. Перед нанесением на субстраты полученную клеевую композицию выдерживали в течение 5 минут для удаления воздушных включений, образовавшихся в результате механического смешения компонентов.

2.4.3 Синтез пенополиуретанизоциануратов на основе продукта алкоголиза поликарбоната олигоокситетраметиленгликолем

Получение пенополиуретанизоциануратов (ППУИР) с использованием продукта алкоголиза системы (ПК + ОТМГ), названных $ППУИР_{(ПК+ОТМГ)}$, осуществляли смешением компонента А с компонентом Б при изоцианатном индексе 400 %. Вспенивание проводили в открытой форме при комнатной температуре.

Приготовление компонента А проводили в два этапа. Первоначально смешивали олигоэфир СП-90/3/1, продукт алкоголиза системы (ПК + ОТМГ) и

добавки: антипирен (ТХПФ), пеностабилизатор (Niax L-6900), вода и катализаторы уретано- и изоциануратообразования (PMDETA и K-15). При этом суммарное содержание олигоэфиров в компоненте А составляло 66 масс. %, а количество добавок – 19,5 масс. %. Перемешивание проводили лопастной мешалкой со скоростью вращения 3000 об/мин в течение 60 с. На втором этапе в подготовленную смесь вводили пентан (14,5 масс. %) в качестве физического вспенивающего агента. Поскольку пентан является легкокипящим соединением, его вмешивали при пониженной скорости вращения мешалки (1500–2000 об/мин) в течение 20 с до достижения визуальной однородности эмульсии. Далее в приготовленный компонент А вводили расчётное количество компонента Б – ПИЦ и перемешивали со скоростью 3000 об/мин в течение 6–8 с. Полученную реакционную массу выливали в открытую форму для свободного вспенивания.

2.5 Методы исследования исходных соединений и продуктов химической переработки поликарбоната

2.5.1 Химические, физико-химические и физические методы анализа

Гидроксильное и кислотное число определяли согласно ГОСТ 25261-82 и ГОСТ 25210-82 соответственно.

Массовое содержание изоцианатных групп определяли титрованием навески изоцианата, растворенной в смеси диэтиламина с ацетоном, 0,1 н соляной кислотой [108].

Массовую долю воды определяли кулонометрическим методом Карла Фишера на приборе ЭКСПЕРТ-007М по ГОСТ 24614-81.

2.5.2 Хроматографические и спектральные методы анализа

Хроматографические и спектральные методы исследования исходных соединений и продуктов химической переработки ПК представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Методы исследования исходных соединений и продуктов химической переработки ПК

Метод	Приборы и оборудование (фирма-производитель)	Примечание
1	2	3
MALDI-TOF масс-спектрометрия	Ultraflex III TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Германия).	Лазер Nd:YAG ($\lambda = 355$ нм, 100 Гц); линейный режим; регистрация положительных ионов; m/z 300 – 3000; катионизация трифторацетатом натрия и иодидом калия.
ESI масс-спектрометрия	AmazonX (Bruker Daltonik, Германия).	Ионная ловушка; регистрация положительных и отрицательных ионов; m/z 70 – 3000.
ГХ-МС	Agilent 6890N GC используемый совместно с Agilent 5973N (Agilent Technologies, США).	Температура испарителя 300 °С; газ-носитель – гелий; температура квадруполя 150 °С; диапазон масс 33 – 800 Да.
ГПХ (количественное определение Mn, Mw, Mw/Mn)	Agilent 1260 Infinity II с рефрактометрическим детектором (Agilent Technologies, США).	Элюент – ТГФ.
ГПХ (качественный анализ продуктов алкоголиза)	Azura с рефрактометрическим и УФ-детекторами (Knauer, Германия).	Элюент – этилацетат.
ИК-спектроскопия	Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific, США).	Режим нарушенного полного внутреннего отражения; кристалл ZnSe.

2.6 Методы исследования полиуретанов на основе продуктов химической переработки поликарбоната

Технологические и физико-механические методы исследования полиуретановых материалов, полученных на основе продуктов химической переработки ПК представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Технологические и физико-механические методы исследования ПУ

Показатель	Нормативный документ	Приборы и оборудование	Примечание
1	2	3	4
Лакокрасочные покрытия			
Прочность при изгибе	ГОСТ 52740-2007	ШГ1 (ООО Константа, Санкт-Петербург).	—
Прочность при ударе	ГОСТ4765-24	У-1А (ООО Константа, Санкт-Петербург).	
Адгезия по методу решетчатых надрезов	ГОСТ 15140-78	Линейка металлическая, скальпель.	
Твердость по маятниковому прибору	ГОСТ 5233-2021	Маятниковый прибор МЭ-3 (ООО Константа, Санкт-Петербург).	
Равновесная степень набухания	ГОСТ ISO 1817-2016	Весы	Размер пленки (20x20) мм; температура испытания – (23 ± 2) °С.
Клеевые соединения			
Прочность при сдвиге	ГОСТ 14759-69	Рзрывная машина DEVOTRANS FUD NU 100 В (Devotrans, Турция)	Скорость движения подвижного захвата 1,3 мм/мин.

Продолжение таблицы 2.2

1	2	3	4
Предел прочности при отрыве	ГОСТ 14760-69		Скорость движения подвижного захвата 10 мм/мин.
Прочность связи между слоями при расслоении	ГОСТ 6768-75		Скорость движения подвижного захвата 50 мм/мин.
Пенополиуретанизоцианураты			
Время старта Время подъема	ТУ 6-55-32-89	Секундомер	-
Кажущаяся плотность	ГОСТ EN 1602-2011	Весы (погрешность 0,01 г); штангенциркуль ШЦ-2-250 (цена деления 0,05 мм) с твердосплавными губками.	Испытывались образцы в виде куба с ребром 50 мм.
Прочность на сжатии при 10% относительной деформации	ГОСТ EN 826-2011	Разрывная машина DEVOTRANS FUD NU 100 B (Devotrans, Турция).	Испытывались образцы в виде куба с ребром 50 мм; скорость движения подвижной плиты 5 мм/ мин.
Содержание закрытых ячеек	ГОСТ Р 59561-2021	Гелиевый пикнометр UltraFoam 1200 (Quantachrome, США).	-
Теплопроводность	ГОСТ Р 56590-2016	Анализатор теплопроводности FOX 600 (TA Instruments, США).	Размер образца: (610 × 610) мм.
Водопоглощение при длительном полном погружении образца (28 суток)	ГОСТ EN 12087-2011	Весы.	Температура испытания – (23 ± 2) °С.

ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Химический рециклинг поликарбоната в 2,2-бис-[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропан и полиуретановое покрытие на его основе

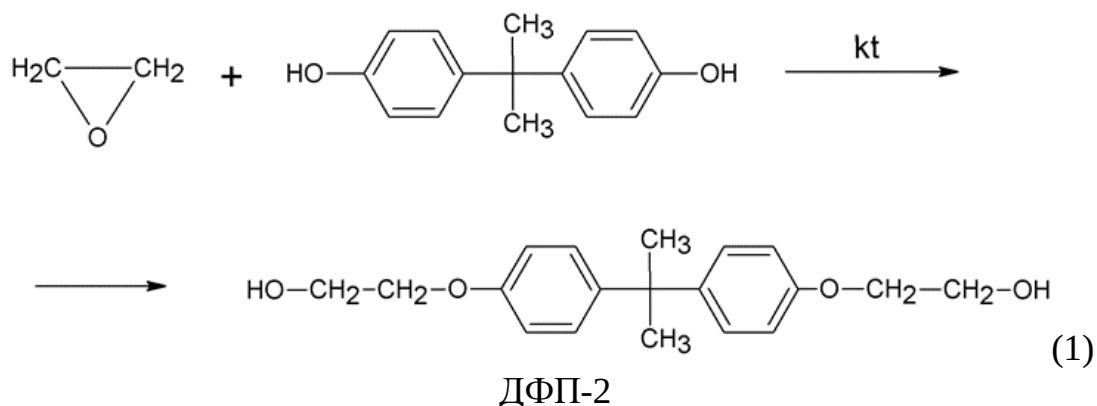
3.1.1 Обоснование выбора 2,2-бис[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропана и анализ существующих способов его синтеза

Ароматический диол ДФП-2 является перспективным соединением в синтезе ПУ материалов [109, 110]. В частности, его используют в качестве удлинителя цепи при получении термопластичных и литевых ПУ на основе кристаллизующихся олигоэфиров, отличающихся от промышленных аналогов повышенной термоустойчивостью, отсутствием кристаллизации и остаточной деформации при сопоставимых значениях прочности [111–114]. Кроме того, ДФП-2 применяют в качестве сореагента для жестких ППУ и термостойких полиэфирных смол [109, 115–118], а также в синтезе олигоэфирдиолов для ПУ [119–121]. Приведённые примеры использования ДФП-2 не исчерпывают всех вариантов его применения. Прикладной потенциал ароматического диола гораздо шире и требует дальнейших исследований.

В настоящее время отечественная промышленность не производит ДФП-2, в то время как за рубежом указанное соединение выпускается под торговыми марками Sinopol BA2 (Sino-Japan Chemical Co., Ltd.) и D-22 Ethoxylated Bisphenol A (Precede Fine Chemical Co). В этой связи оправдана постановка специального исследования по разработке технологии получения ДФП-2, направленной на импортозамещение и обеспечение технологического суверенитета страны.

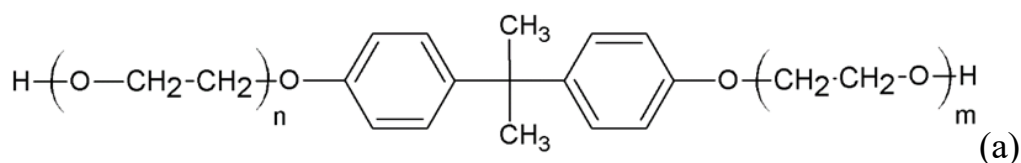
В литературных источниках представлено несколько способов получения ДФП-2. Целесообразно было провести анализ этих способов, выявить их положительные и отрицательные стороны, и полученный результат учесть при разработке новой технологии.

В работах [122, 123] описано получение ДФП-2, предусматривающее прямое каталитическое оксиэтилирование ДФП с избытком оксида этилена (1)*:

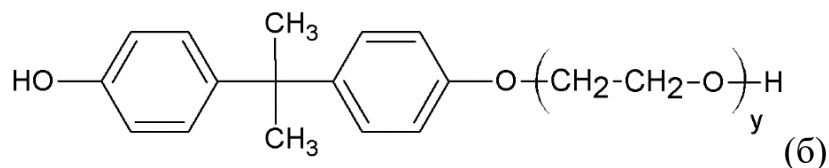


Технология отличается простотой и экономичностью, обеспечивает высокий выход ДФП-2 ~90 % мас. в расчете на загруженное сырье. В то же время к недостаткам этого процесса следует отнести:

– наличие примесей в целевом продукте, представляющих производные ДФП со степенью оксиэтилирования более двух (а) и с фенольным гидроксилом, не подвергшимся оксиэтилированию (б):



где: $n + m > 2$



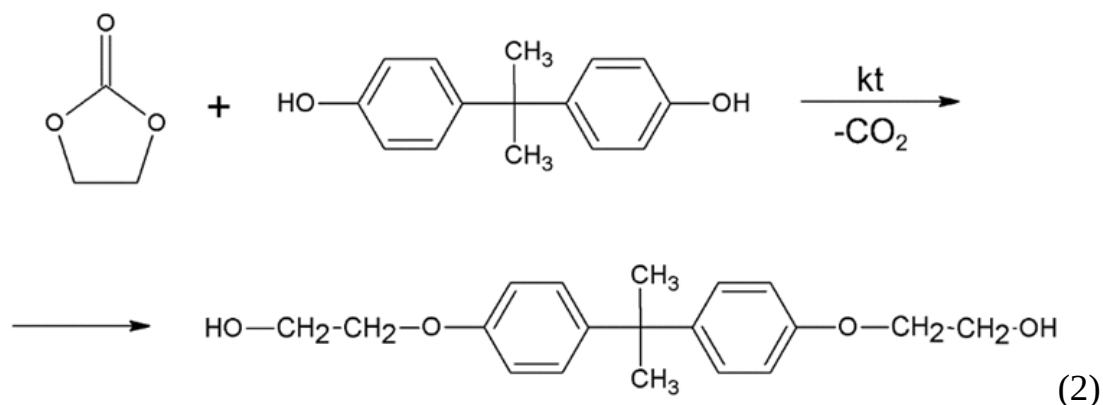
где: $y \geq 2$

*Указанная реакция и все ниже представленные превращения приведены без учета стехиометрического соотношения реагентов

– оксид этилена является горючим, взрывоопасным и токсичным соединением;

– синтез осуществляется при повышенном давлении.

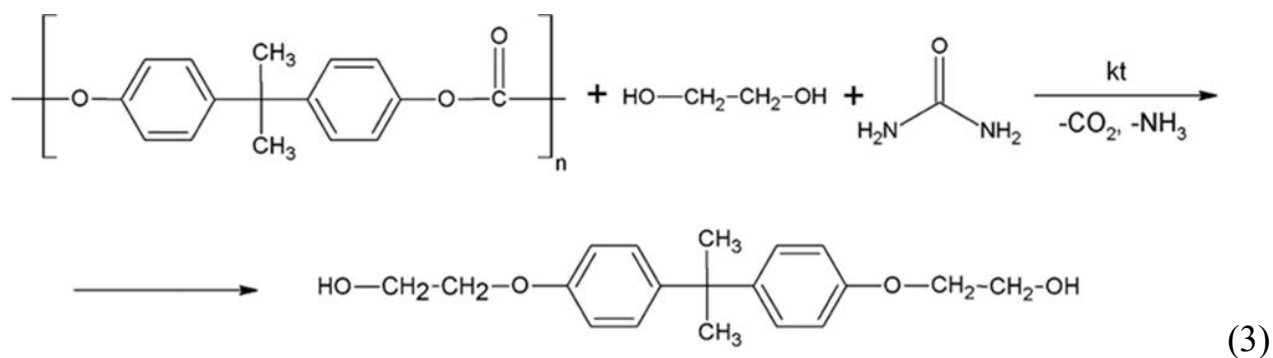
Другой вариант синтеза ДФП-2 предусматривает взаимодействие ДФП с ЭК в присутствии катализатора Na_2CO_3 [124] или KI [125] (2):



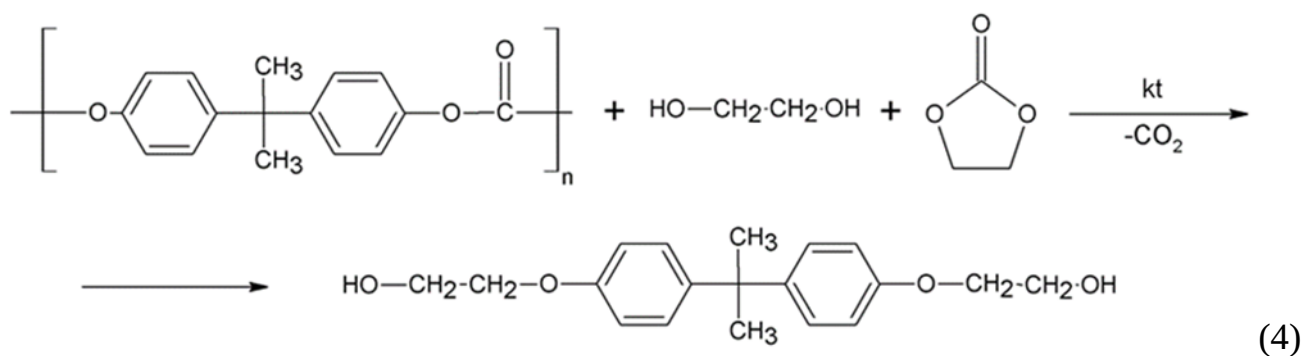
Способ позволяет избежать использования горючего, взрывоопасного и токсичного оксида этилена. Однако, длительность проведения процесса получения ДФП-2, составляющая более 4 часов при 180°C , является недостатком метода. Кроме того, применяется относительно дорогостоящее первичное сырье – ДФП.

Еще один альтернативный путь получения ДФП-2 – химическая деструкция ПК:

– под действием избытка ЭГ в присутствии катализатора Na_2CO_3 с последующим введением в продукт деструкции мочевины и катализатора ZnO (3) [95, 126]:



– под действием избытка ЭГ в присутствии катализатора NaOH с последующим введением ЭК (4) [94, 127]:



Преимуществом такого подхода является вовлечение в производство вторичного сырья, что отвечает требованиям ресурсосбережения и охраны окружающей среды. Вместе с тем рассматриваемые способы имеют существенные недостатки:

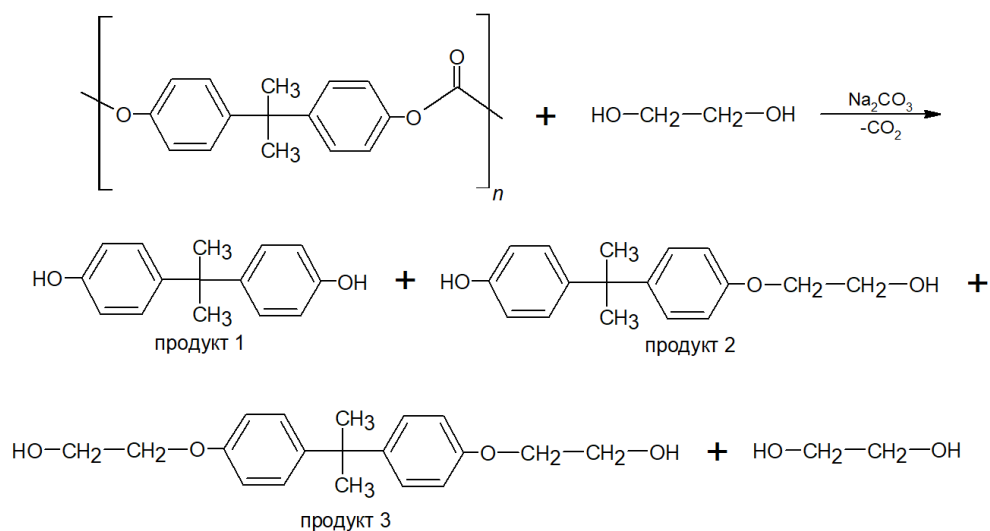
– *низкий выход* ДФП 2 относительно загружаемого сырья. Это связано с необходимостью очистки целевого продукта от значительного избытка ЭГ, который используется в большом количестве при синтезе. Мольные соотношения реагентов составляют:

для схемы (3): [1 структурное звено ПК]/[ЭГ]/[мочевина] = 1/10/1,8;

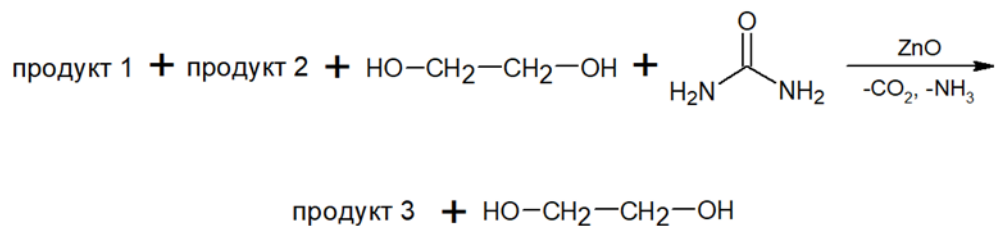
для схемы (4): [1 структурное звено ПК]/[ЭГ]/[ЭК] = 1/8/1.

Кроме того, потери продукта обусловлены его остатками на стенках емкости, фильтрах и т.п. В результате выход ДФП-2 невысокий: 29 масс. % по схеме (3) и 34 масс. % по схеме (4) [22, 23].

– *многостадийность* процесса получения ДФП-2. Синтез целевого продукта по схеме (3) включает четыре стадии: 1 стадия – алкоголиз ПК под действием ЭГ:



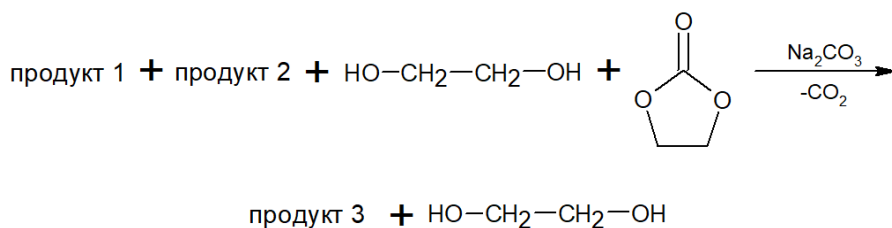
2 стадия – гидроксиэтилирование продуктов алкоголиза с участием ЭГ и мочевины:



3 стадия – удаление избытка ЭГ; 4 стадия – очистка сырогоДФП-2 путем его перекристаллизации с последующей промывкой водой.

Синтез целевого продукта по схеме (4) включает также четыре стадии:

1 стадия – проведение химической деструкции ПК под действием ЭГ протекает подобно вышеописанной; 2 стадия – гидроксиэтилирование продуктов алкоголиза с участием ЭК:



3 стадия – удаление избытка ЭГ; 4 стадия – очистка сырогоДФП-2 путем его перекристаллизации с последующей промывкой водой.

3.1.2 Разработка эффективной технологии химической переработки поликарбоната в 2,2-бис[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропан

Учитывая актуальность на сегодняшний день проблемы переработки отходов ПК не только с позиции охраны окружающей среды, но и с точки зрения истощения природных ресурсов, их удорожания и дефицита, вторичные материалы становятся мощным источником сырья для возобновления производства полимеров. В рамках

разработки технологии получения ДФП-2 был выбран путь, ориентированный на переработку отходов ПК по схеме (4) (см. р. 3.1.1). Проведенный анализ недостатков данного способа синтеза (см. р. 3.1.1) позволил выявить причину их возникновения: одновременную загрузку гранул ПК в деструктирующий агент – ЭГ. Этот подход требует использования существенно большего количества ЭГ, чем необходимо для непосредственной химической деструкции ПК. Избыточный гликоль выполняет вспомогательную функцию – обеспечивает полное смачивание поверхности гранул, предотвращает их слипание и минимизирует негативное воздействие термодеструкции на полимер. Впоследствии этот избыток удаляется в процессе очистки продукта, что является основной причиной низкой рентабельности технологии: выход продукта в расчете на загруженное сырье не превышает 34 % [128, 129].

Для снижения расхода гликоля и упрощения синтеза ДФП-2 предложена и экспериментально апробирована в лабораторных условиях технология (Приложение А), схема которой представлена на рисунке 3.1 [129–131]. Процесс основан на порционном введении гранулированного ПК в предварительно нагретую до 180 °С смесь ЭГ, ЭК и катализатора K_2CO_3 при их мольном соотношении: $[1 \text{ структурное звено ПК}]/[ЭГ]/[ЭК]/[K_2CO_3] = 1/1,1/1,1/0,0015$. Полученный сырой продукт очищали перекристаллизацией в этилацетате с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой при комнатной температуре до постоянной массы (3-5 суток).

Ключевым аспектом технологии является порционная загрузка ПК в смесь реагентов, что позволяет:

- избежать большого расхода гликоля. Каждая порция ПК, химически растворяясь в смеси реагентов, увеличивает её объём и тем самым обеспечивает смачиваемость поверхности последующей порции полимера. Это, в свою очередь, позволяет исключить слипание гранул, и, как следствие, предотвратить термическое разложение полимера;

– сократить количество стадий синтеза ДФП-2 за счет совмещения химической деструкции с алкоксилированием продуктов алкоголиза, а также исключения операции по удалению избыточного количества ЭГ.



Рисунок 3.1 – Блок-схема технологического процесса получения ДФП-2

Предлагаемая технология позволяет достичь достаточно высокого выхода целевого продукта в пересчете на загружаемое сырье, составляющего с учетом потерь на стадии его очистки 70 масс. %.

Для подтверждения структуры ДФП-2, полученного по предлагаемой технологии, проведен его ИК-спектроскопический анализ в сравнении с ИК-спектрами исходных соединений (рисунок 3.2).

В ИК-спектре ДФП-2 (рисунок 3.2а) присутствуют полосы поглощения 3483 и 3376 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям ОН-группы, которые отсутствуют в ИК-спектре ПК (рисунок 3.2б). В исследуемом продукте также регистрируются полосы поглощения в области 3020 см^{-1} и 1609 см^{-1} , 1509 см^{-1} , 1449 см^{-1} , принадлежащие соответственно валентным колебаниям связи С-Н и С-С

бензольного кольца. Наличие в спектре ДФП-2 полос поглощения максимумами в области 2974 см^{-1} , 2872 см^{-1} и 1365 см^{-1} обязано деформационным колебаниям метильного и изопропильного радикала. В анализируемом продукте, в отличие от

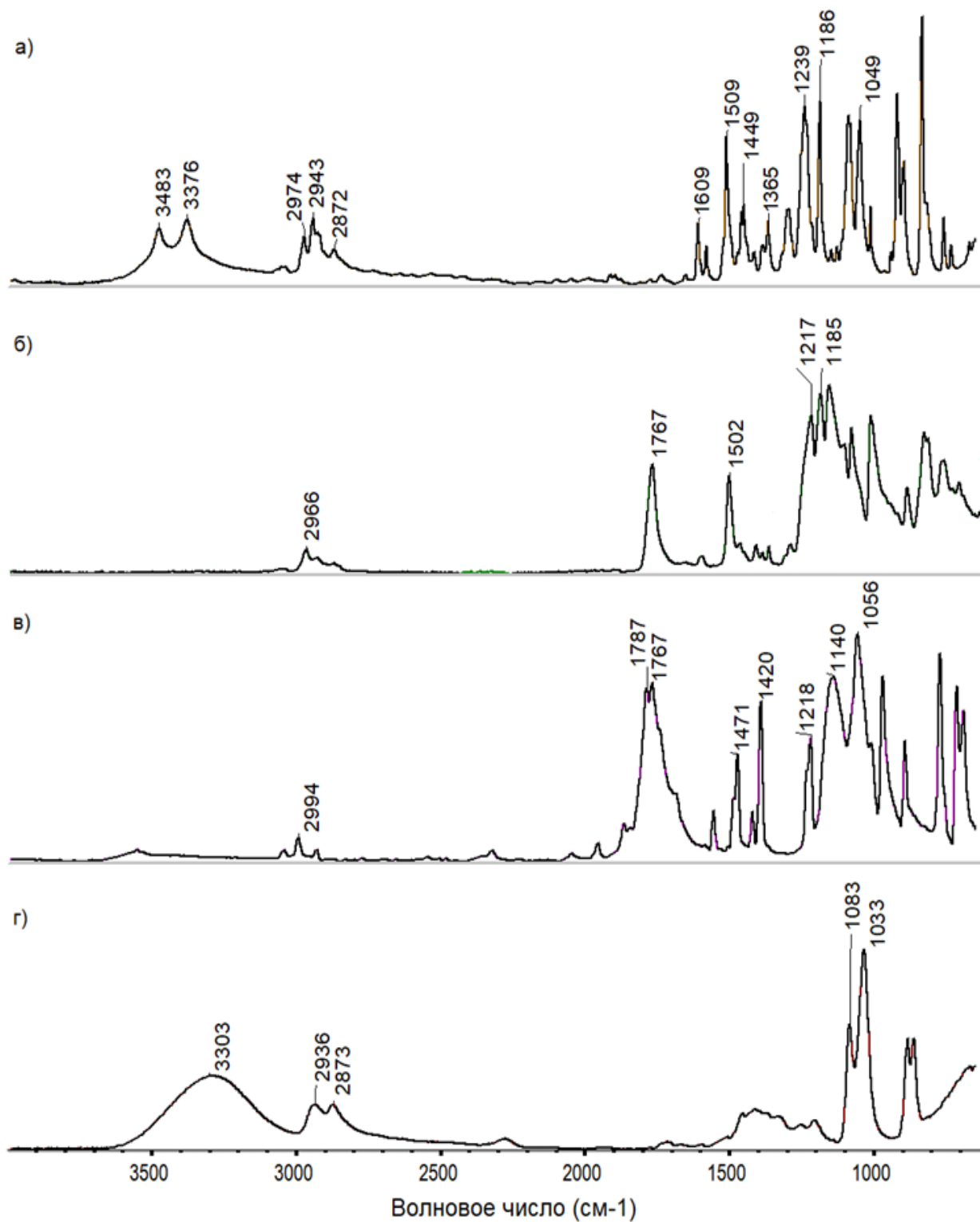


Рисунок 3.2 – ИК-спектры: а) ДФП-2; б) ПК; в) ЭК; г) ЭГ

спектров ПК (рисунок 3.2б) и ЭК (рисунок 3.2в), отсутствует полосы 1767 см^{-1} и 1787 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$. Сравнение же ДФП-2 с этиленгликолем (рисунок 3.2г) показывает, что в спектре первого в отличие от второго присутствуют полосы с максимумами 1239 см^{-1} и 1049 см^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям простой эфирной связи [132].

Таким образом, сравнительный анализ спектров свидетельствует о полной конверсии ПК, ЭК и ЭГ в ароматический диол ДФП-2.

Сопоставление ИК-спектров ДФП-2 (рисунок 3.3), полученного по предлагаемой технологии, с коммерческим аналогом Sinopol BA2 показывает практически полную их идентичность.

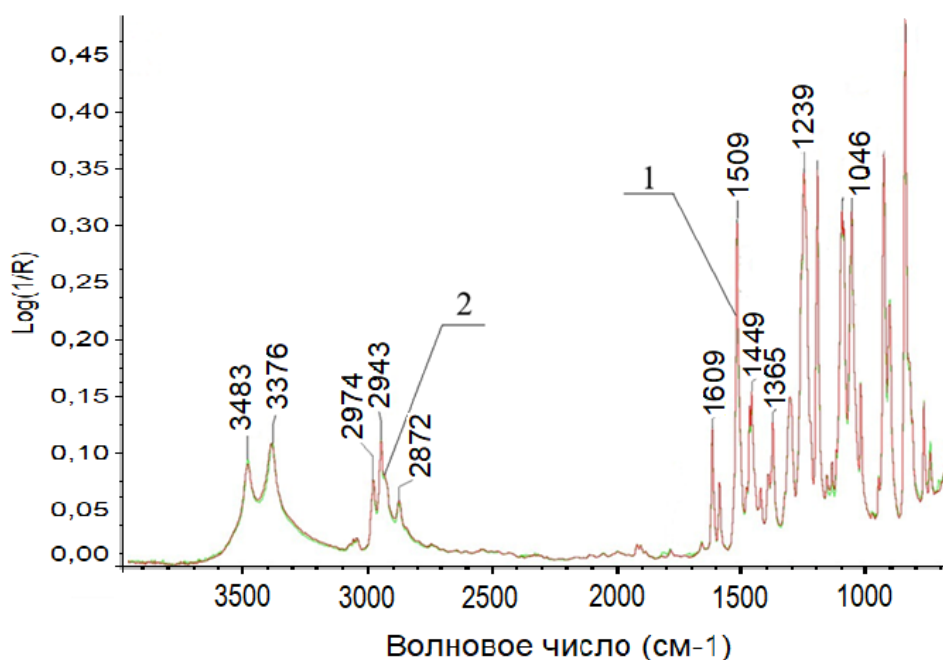


Рисунок 3.3 – ИК спектры: 1 – ДФП-2, полученный по предлагаемой технологии, 2 – Sinopol BA2

Результаты физико-химического анализа ДФП-2, синтезированного по предлагаемой технологии (рисунок 3.1), представлены в таблице 3.1. Здесь же приведены свойства ДФП-2-1, который, в отличие от ДФП-2, не подвергался перекристаллизации: его стадия очистки проводилась только промывкой дистиллированной водой. Кроме того, в таблицу включены характеристики

промышленного аналога, выпускаемого под торговой маркой Sinopol BA2, а также справочные и расчетные данные по ДФП-2.

Результаты сравнительного анализа показывают, что показатели ДФП-2 максимально приближены к справочным и расчетным данным. Для коммерческого аналога Sinopol BA2 и образца ДФП-2-1 наблюдается некоторое расхождение, однако оно незначительно.

Таблица 3.1 – Физико-химические свойства ДФП-2 и Sinopol BA2

Свойства	Соединение			
	ДФП-2	ДФП-2-1*	ДФП-2, расчетное	Sinopol BA2
Внешний вид	Белый порошок	Белый порошок	Белый порошок	Белый порошок
Гидроксильное число, мг КОН/г (масс. %)	354 (10,73)	363 (11,0)	355 (10,76)	384 (11,65)
Кислотное число, мг КОН/г	0,05	0,1	0	0,13
Молек. масса, вычисленная по гидроксильному числу	317	309	316	292
Температура плавления, °С	111	110	112 (справочные данные)	110
Содержание влаги, масс. %	0,09	0,11	-	0,25

*ДФП-2-1 – продукт, стадия очистки которого проводилась только промывкой дистиллированной водой.

Выпущена лабораторная партия продукта ДФП-2-1 в количестве 740 г (Приложение Б).

3.1.3 Механизм превращения поликарбоната в 2,2-бис-[4-(2-гидроксиэтокси)фенил]пропан [133]

Несмотря на интерес исследователей к способам получения ароматического

диола, предусматривающим химическую деструкцию ПК, на сегодня отсутствует доказательная база механизма этого процесса. Между тем знание механизма превращения полимера позволяет выбрать оптимальные условия получения целевого продукта и минимизировать образование побочных соединений.

В данном разделе представлены результаты исследования механизма превращений ПК вДФП-2 в условиях порционного введения гранул полимера в смесь ЭГ, ЭК и катализатора K_2CO_3 при их мольном соотношении: $[1 \text{ структурное звено ПК}]/[ЭГ]/[ЭК]/[K_2CO_3] = 1/1,1/1,1/0,0015$.

Анализ расхода ЭК

О протекающих реакциях судили по изменению концентрации ЭК.

Зависимость концентрации ЭК от времени представляет собой кривую с четырьмя характерными зонами (рисунок 3.4), отражающими последовательность деполимеризации ПК и превращения образующихся промежуточных продуктов вДФП-2.

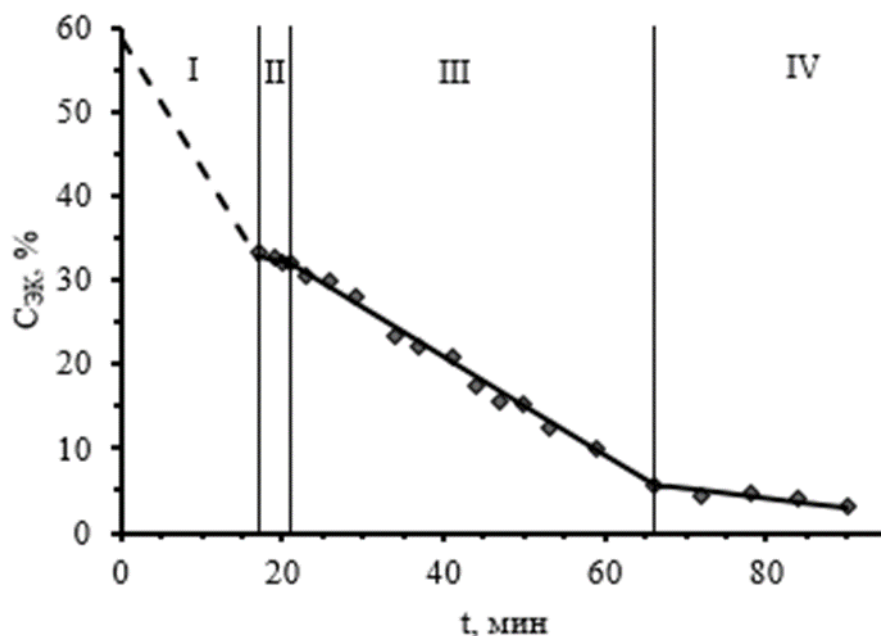


Рисунок 3.4 – Кинетическая кривая убыли концентрации ЭК($C_{ЭК}$) при 180 °С в ходе полученияДФП-2

Зона I (0-17 мин) характеризует гетерогенную стадию процесса. В этой зоне происходит порционное введение гранулированного ПК в предварительно нагретую гомогенную смесь ЭГ, ЭК и катализатора. Значительное снижение концентрации ЭК с 58,7 % до 33,3 % обусловлено как изменением общей массы

системы при введении ПК, так и расходом ЭК на алкоксилирование продуктов алкоголиза ПК. Последнее подтверждается выделением углекислого газа. Эта зона завершается полной гомогенизацией реакционной массы.

Алкоголиз ПК протекает под действием ЭГ путём переэтерификации арилкарбонатных групп. При этом атаке подвержены арилкарбонатные группы как исходных макромолекул, так и образующихся продуктов. Каждый акт разрыва даёт пару продуктов, один из которых имеет фенольный гидроксил, а второй – гидроксиэтилкарбонатную группу (схема 1).

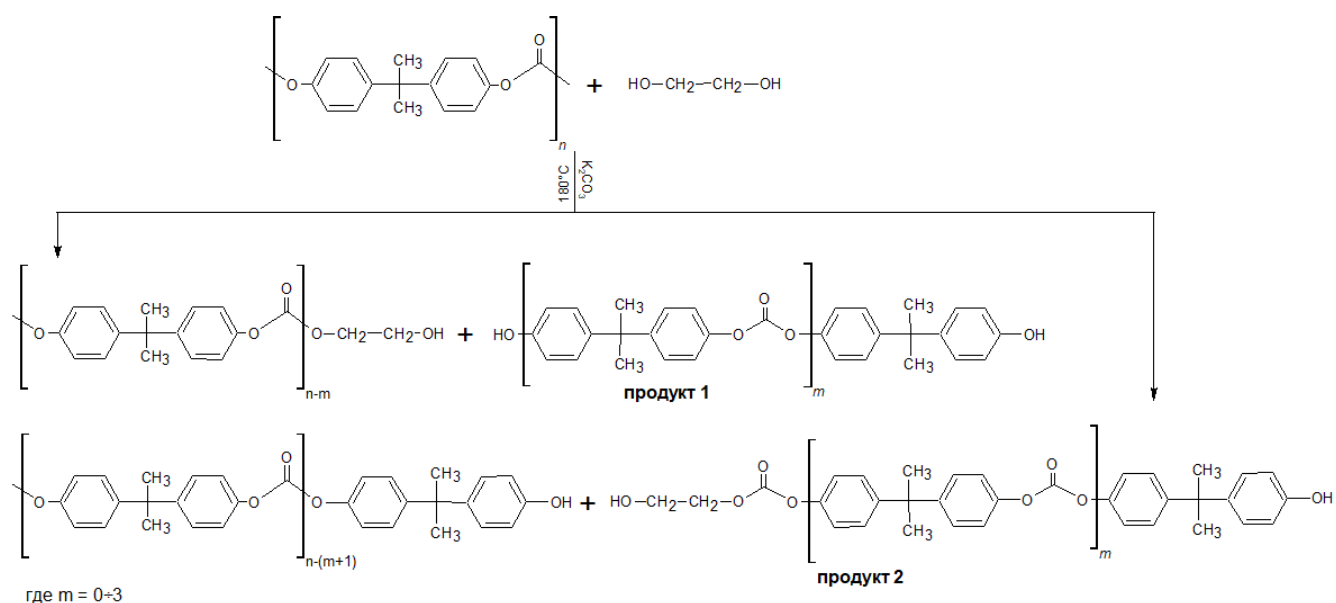
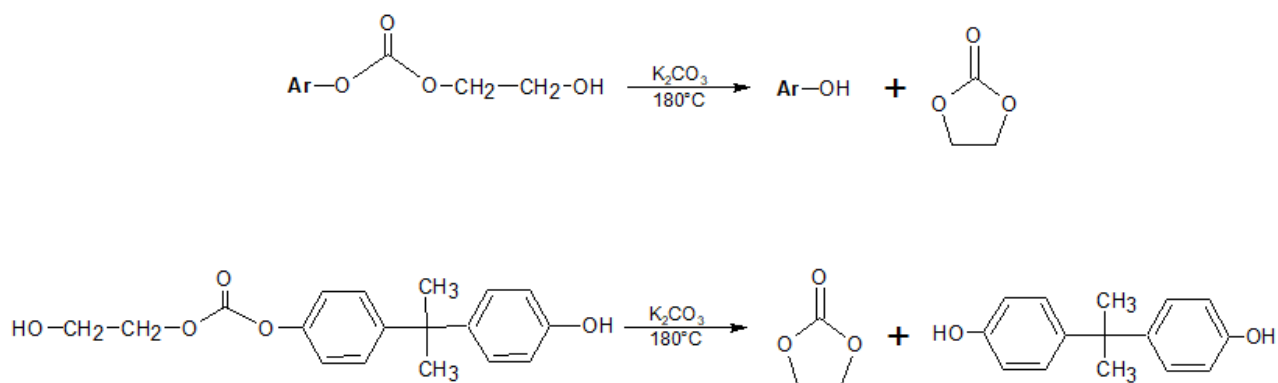


Схема 1

Соединения с концевыми гидроксиэтилкарбонатными группами представляют собой стабильные промежуточные продукты. Они способны к внутримолекулярной циклизации с образованием ЭК и продукта с фенольным гидроксильной группой. Причём это превращение протекает независимо от строения остальной части молекулы. По этой причине ароматический остаток продукта алкоголиза ПК на схеме 2 обозначен обобщённо (Ar). Данное превращение служит источником регенерации ЭК в системе. В качестве наглядного примера на схеме 2 приведён предельный случай мономерного продукта, циклизация гидроксиэтилкарбонатной группы которого даёт ЭК и ДФП.



Ar — ароматический фрагмент продукта алкополиза ПК

Схема 2

Фенольный гидроксил продуктов деструкции подвергается алкоксилированию под действием ЭК с выделением CO_2 и образованием продукта с концевой гидроксидетоксильной группой (схема 3). Согласно [134], раскрытие цикла ЭК фенолят-ионом идёт по метиленовому углероду через анионный алкилкарбонатный интермедиат, декарбоксилирование которого и обуславливает выделение газа. Следует отметить, что образование гидроксидетиларилкарбонатов при взаимодействии ЭК с фенолами лишь постулировалось [135] и прямыми доказательствами не подтверждено.

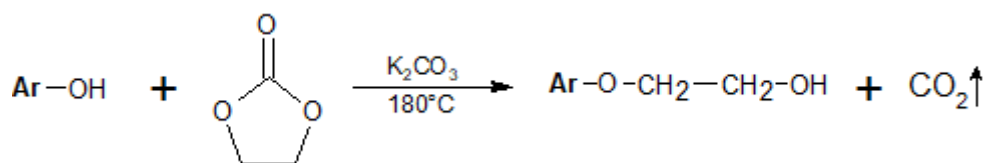


Схема 3

Таким образом, всё многообразие продуктов превращения ПК порождается тремя реакциями функциональных групп: 1) переэтерификацией арилкарбонатных групп цепи под действием ЭГ (схема 1); 2) внутримолекулярной циклизацией концевых гидроксидетилкарбонатов с выделением ЭК (схема 2); 3) алкоксилированием фенольных гидроксидов под действием ЭК с выделением CO_2 и образованием продуктов с гидроксидетоксильной группой (схема 3). Состав продуктов определяется сочетанием концевых групп, а не последовательностью

отдельных актов: одна и та же структура может возникать на разной глубине превращения.

Особенностью рассматриваемой системы является путь регенерации ЭК, который осуществляется последовательным действием первых двух реакций: алкоголиз создаёт гидроксиэтилкарбонатные группы (схема 1), а их внутримолекулярная циклизация высвобождает ЭК (схема 2).

Для подтверждения предложенных схем превращений на 15 минуте процесса рециклинга была отобрана проба, представляющая жидкую часть гетерогенной системы, и проанализирована методом MALDI-TOF MS (рисунок 3.5).

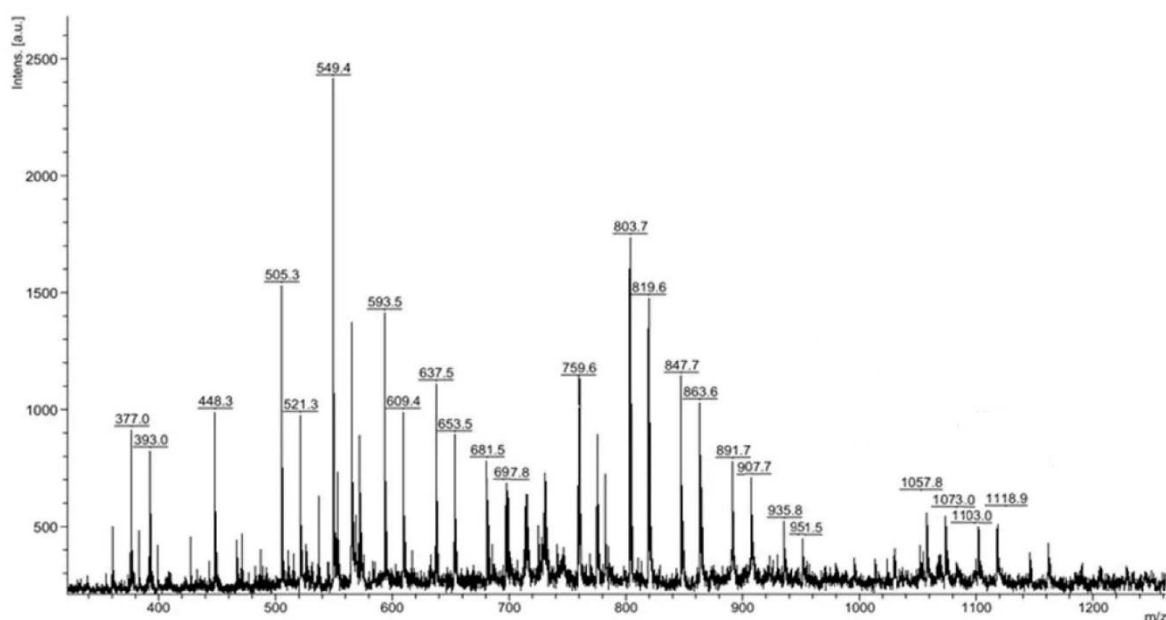
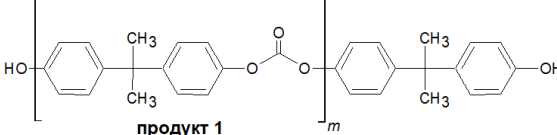
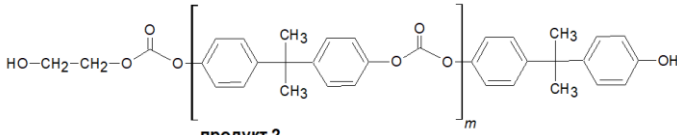
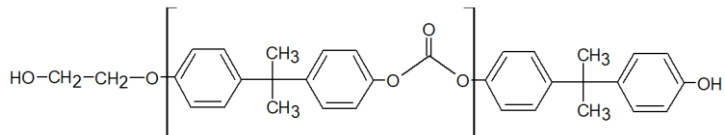
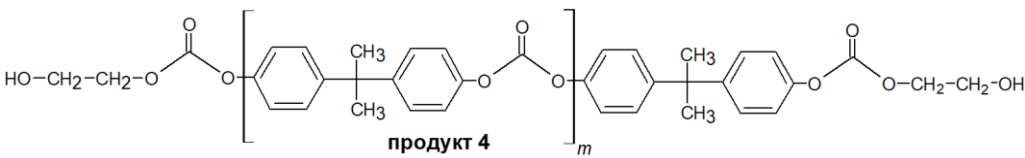
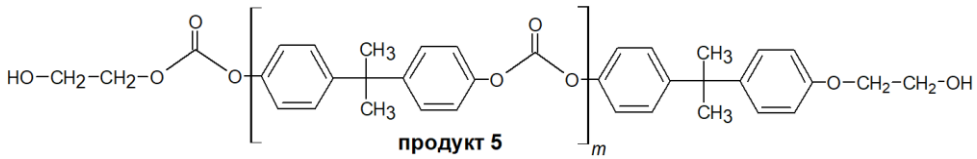
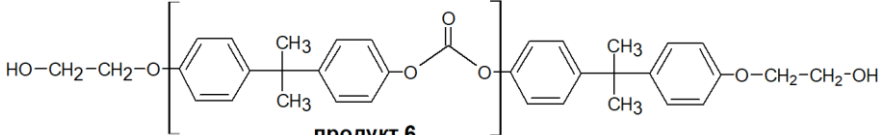


Рисунок 3.5 – Спектр MALDI-TOF MS пробы, отобранной на 15 минуте

Пики с m/z в диапазоне от 505 до 1118 Да соотнесены со структурами продуктов 1-6, отвечающими всем сочетаниям фенольных, гидроксиэтилкарбонатных и гидроксиэтоксильных концевых групп (таблица 3.2). Ряд структур имеет совпадающие молекулярные массы: в частности, продукты 2 и 6 при одинаковом числе звеньев дают совпадающие значения m/z , поэтому отнесение опирается на предложенные схемы превращений и данные [134].

Таблица 3.2 – Идентификация структуры соединений по данным спектра MALDI-TOF MS пробы, отобранной на 15 минуте

№	Структура соединения	m	m/z	
			Na ⁺	K ⁺
1	 продукт 1	1	505	521
		2	759	775
2	 продукт 2	1	593	609
		2	847	863
		3	1103	1118
3	 продукт 3	1	549	565
		2	803	819
		3	1057	1073
4	 продукт 4	1	681	697
		2	935	951
5	 продукт 5	1	637	653
		2	891	907
6	 продукт 6	1	593	609
		2	847	863
		3	1103	1118

Все соединения, представленные в таблице 3.2, являются аддуктами с ионами Na и K.

Низкомолекулярные продукты превращения идентифицированы методом ГХ-МС. На хроматограмме той же пробы (рисунок 3.6) фиксируются три пика со временами удерживания 6,7; 14,5 и 15,7 мин.

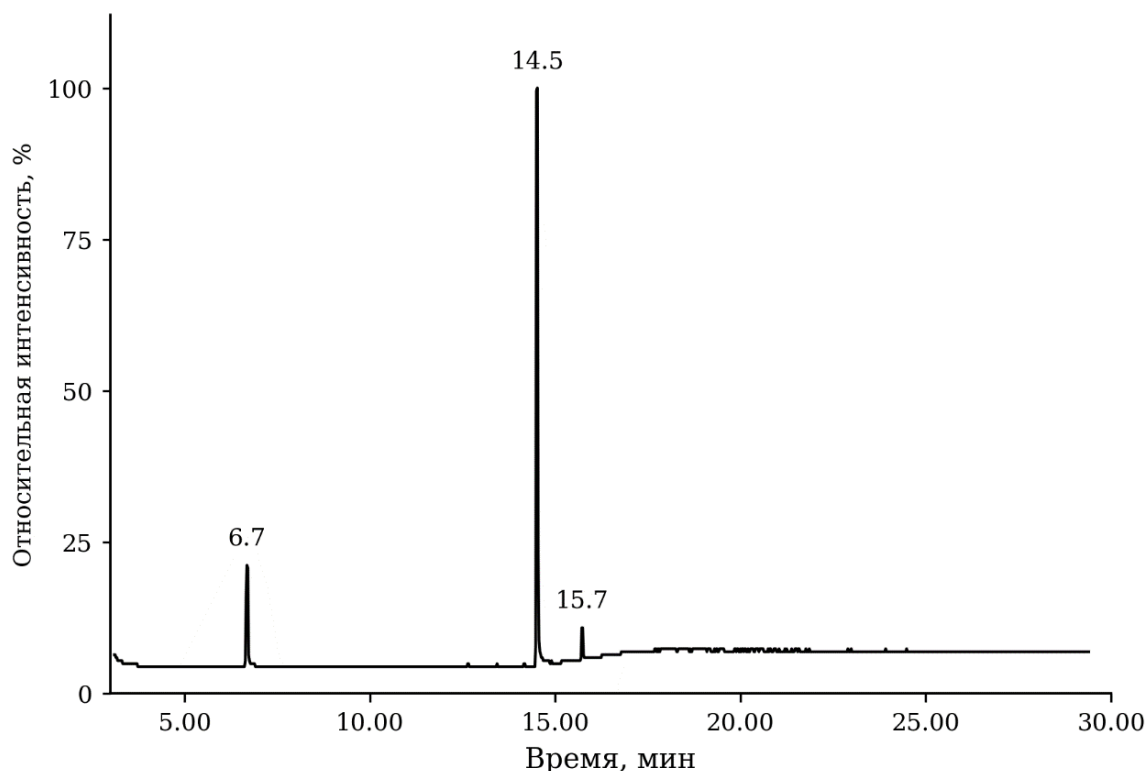


Рисунок 3.6 – Хроматограмма пробы, отобранной на 15 минуте

Пики с временами удерживания 6,7 и 14,5 мин идентифицированы по базе данных NIST: их масс-спектры (рисунок 3.7 а, б) соответствуют библиотечным масс-спектрам ЭК (молекулярный ион m/z 88) и ДФП (молекулярный ион m/z 228). Доминирование пика ДФП на хроматограмме отражает его накопление в жидкой фазе уже на гетерогенной стадии процесса.

Масс-спектр пика со временем удерживания 15,7 мин (рисунок 3.7 в) содержит молекулярный ион m/z 272 и осколочные ионы m/z 257, 228 и 213. Данный масс-спектр в базе данных NIST отсутствует. В тоже время полное совпадение полученного спектра с масс-спектром моноэфира ДФП, приведённым в работе [139], позволяет отнести данный пик к этому соединению.

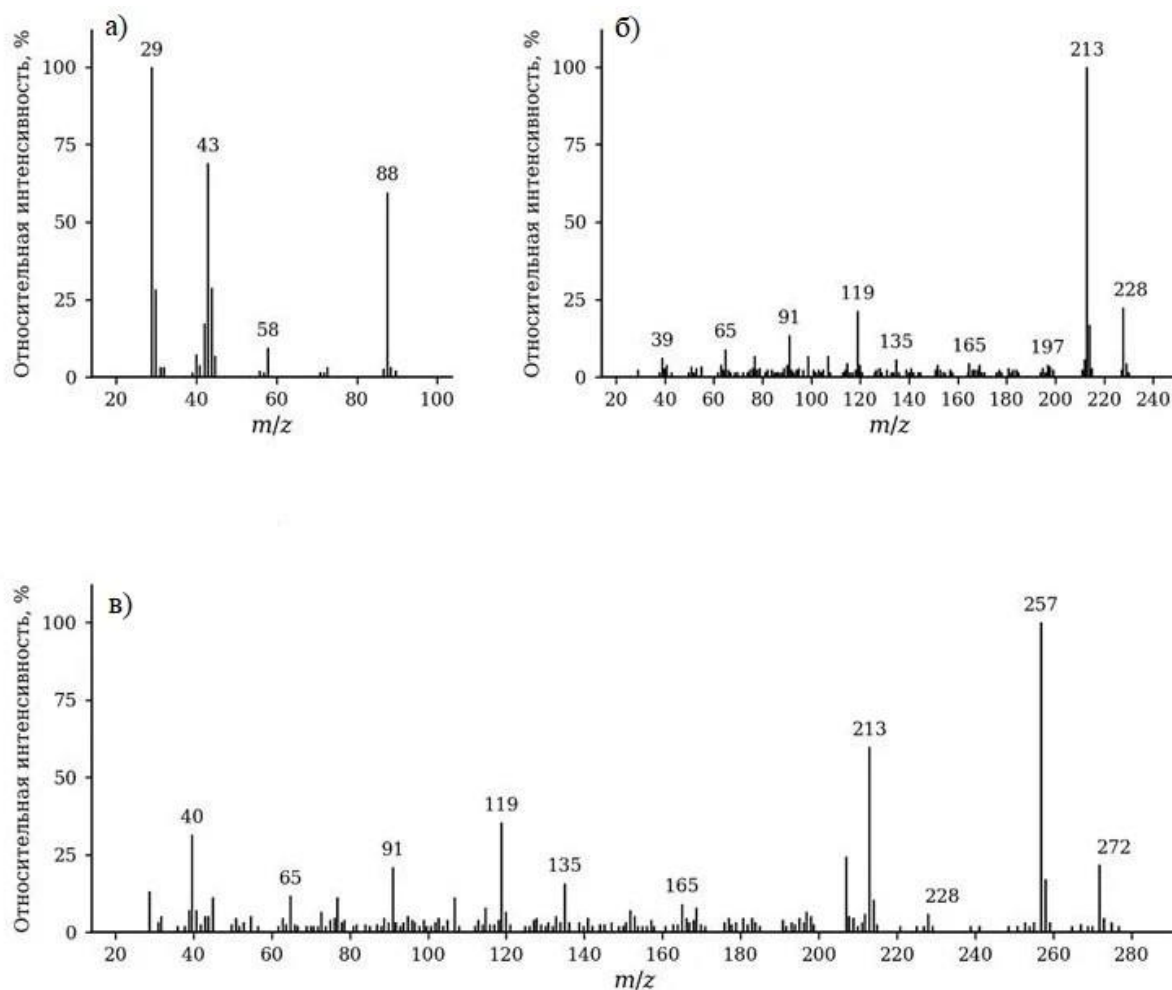


Рисунок 3.7 – Масс-спектры пиков хроматограммы со временами удерживания: а) 6,7 мин (ЭК); б) 14,5 мин (ДФП); в) 15,7 мин (моноэфир ДФП)

Таким образом, данные ГХ-МС подтверждают присутствие в жидкой фазе ДФП, ЭК и моноэфира ДФП. Обнаружение моноэфира ДФП уже на 15 минуте согласуется с протеканием алкоксилирования параллельно с алкоголизом ПК. При этом образование моноэфира возможно также при алкоголизе продуктов с гидроксиэтоксильными концевыми группами.

Сопоставление масс-спектров MALDI-TOF с визуальными наблюдениями за ходом реакции (уменьшение размера гранул ПК) показало, что деполимеризация ПК наиболее адекватно описывается в рамках модели сужающегося ядра. Данная модель была разработана инженерами-химиками Яги и Кунии в 1955 году [136] для гетерогенных газо-твердых реакций. В дальнейшем она получила развитие и была популяризована Октавом Левинспиелем [137]. Модель использовалась Чен Феем и

другими [138] для описания процесса алкоголиза полиэтилентерефталата. Модель сужающегося ядра успешно адаптируется для описания процесса химического рециклинга ПК в наших условиях. При деполимеризации ПК модель предполагает постепенное химическое разложение твердых гранул с поверхности, при котором непрореагировавшее «ядро» постепенно уменьшается в размере по мере перехода поверхностных слоев в жидкую фазу (рисунок 3.8).

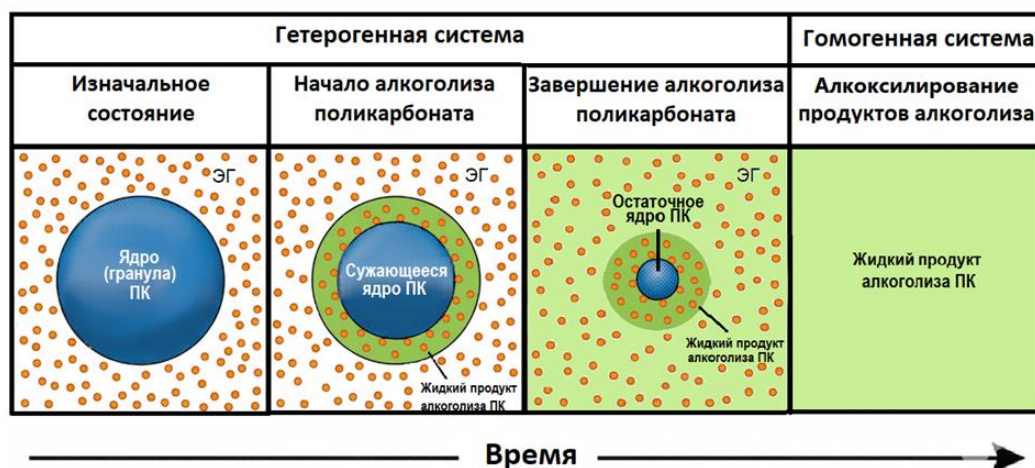


Рисунок 3.8 – Модель сужающегося ядра, описывающая алкоголиз ПК под действием ЭГ

В зоне II (17-21 мин) концентрация ЭК стабилизируется на уровне около 32-33 %, о чем свидетельствует наличие плато на кинетической кривой. Наблюдаемое плато обусловлено балансом между регенерацией (схема 2) и расходом (схема 3) ЭК. Расчеты показывают, что в случае реализации гипотетического сценария, при котором весь ЭК регенерируется (схемы 1, 2), и его расход на алкоксилирование отсутствует, концентрация ЭК могла бы достигнуть максимума порядка 44,1 %. Однако фактическое снижение до 32,1 % указывает на активное участие ЭК в реакции алкоксилирования даже на ранних стадиях, в результате чего около 12 % ЭК расходуется именно на образование гидроксизтоксильных групп. Это свидетельствует о балансе между его регенерацией и расходом, который обеспечивает практически постоянное значение концентрации на этой стадии.

Результаты исследования параметров ММР жидкой фазы, отобранный проб представлены в таблица 3.3

Таблица 3.3 – Параметры ММР проб, в зависимости от времени деструкции

Время, отобранной пробы, мин	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
15 (зона I)	273	419	1,53
17 (момент гомогенизации)	391	454	1,16
19 (зона II)	396	454	1,15

При переходе от 15-й к 17-й минуте коэффициент полидисперсности падает с 1,53 до 1,16, продукты деструкции становятся заметно однороднее по молекулярной массе. К 19-й минуте его значение практически не меняется (1,15), что отвечает завершению деполимеризации жидких олигомерных фрагментов ПК. Дальнейшие превращения накопленных мономерных продуктов протекают без изменения ММР.

Данные ГПХ пробы, отобранной на 17-й минуте, коррелирует с результатами MALDI-TOF MS этой же пробы (рисунок 3.9). Как видим, пики, соответствующие тримерным фрагментам ПК с m/z 1057, 1073, 1103 и 1119 Да практически исчезли, в то время как интенсивность пиков, принадлежащих мономерным структурам с m/z 448, 549 и 593 резко возросла.

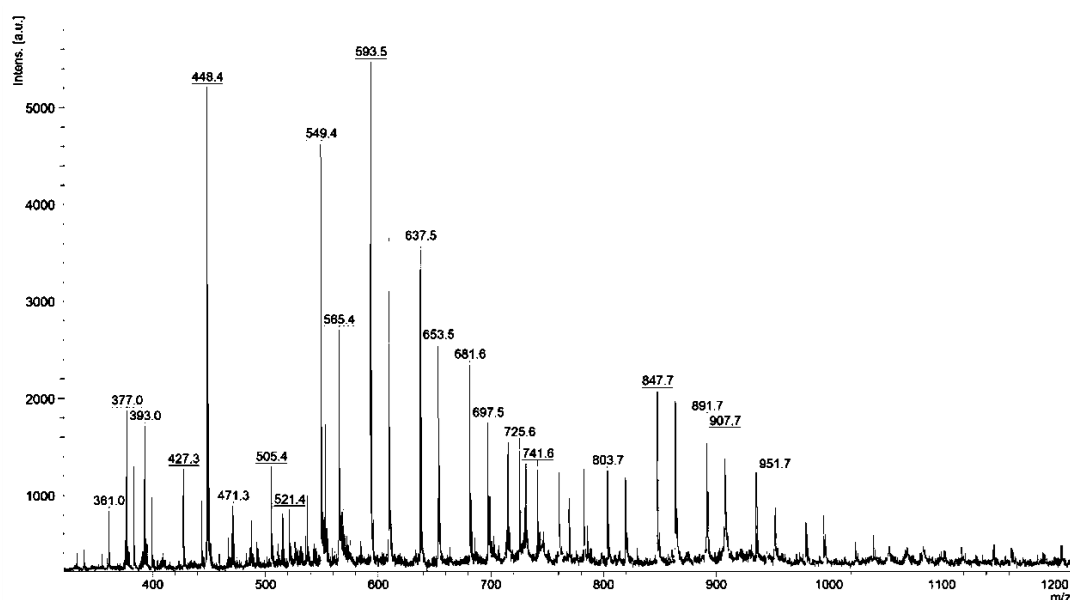


Рисунок 3.9 –Спектр MALDI-TOF MS пробы, отобранной на 17 минуте

В совокупности все это подтверждает снижение коэффициента полидисперсности при гомогенизации реакционной массы.

Зона III (21-65 мин) характеризуется линейным снижением концентрации ЭК с 32,1 % до 5,6 %. Начало снижения (завершение плато) соответствуют исчерпанию гидроксиэтилкарбонатных групп, служивших источником регенерации ЭК. Дальнейший ход кривой определяется расходом ЭК на алкоксилированиеДФП и моноэфираДФП (схема 4) с последовательным образованием моно- и бисэфираДФП.

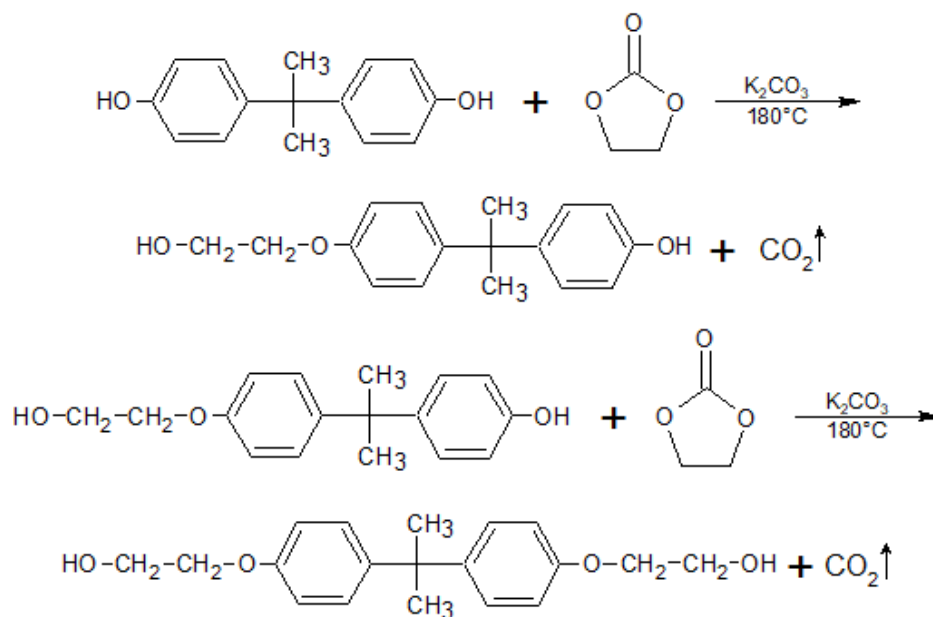


Схема 4

Подтверждением расходования ЭК на реакцию алкоксилирования служат данные ИК-спектроскопии полученные в ходе превращения ПК. В последовательно отобранных пробах наблюдается ослабление интенсивности поглощения в области 1780–1820 см⁻¹, которая обусловлена валентными колебаниями карбонильной группы (C=O) ЭК. Указанное свидетельствует расходу ЭК в процесса алкоксилирование.

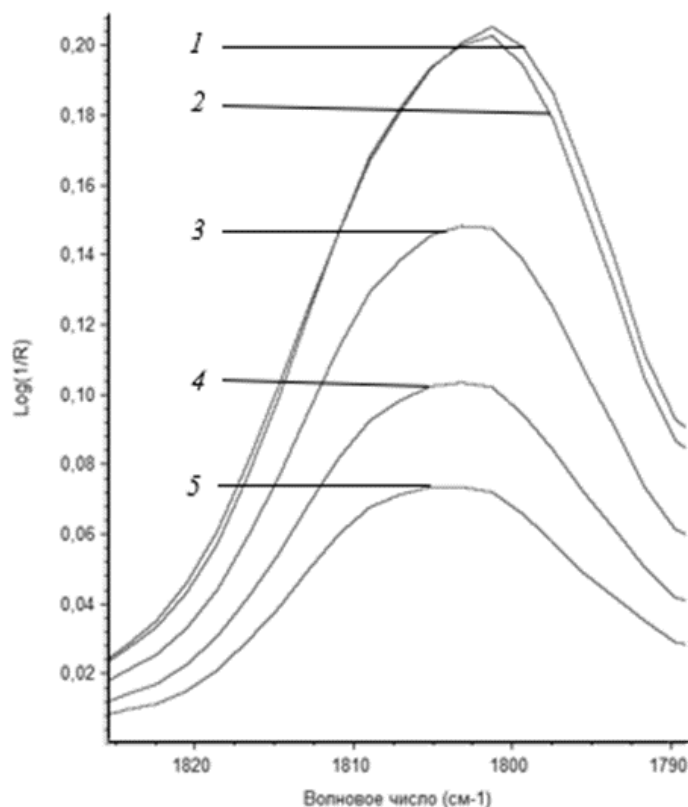


Рисунок 3.10 – Фрагмент ИК-спектров карбонильной группы ЭК, снятые в ходе превращения ПК: 1 – 17 мин, 2 – 20 мин, 3 – 35 мин, 4 – 47 мин, 5 – 63 мин

В зоне IV (65-90 мин) наблюдается значительное замедление скорости расхода ЭК (снижение с 5,6 % до 2,9 %), что обусловлено его низкой концентрацией. В этой области концентрация ЭК становится лимитирующим фактором скорости процесса: дальнейшее алкоксилирование продолжается, но происходит медленнее из-за ограниченной скорости диффузии ЭК к фенольным группам ДФП и моноэфира. По завершении стадии концентрация целевого продукта в реакционной массе становится максимальной. Это подтверждают результаты MALDI-TOF MS пробы, взятой на 90 минуте (таблица 3.4, рисунок 3.11).

Таблица 3.4 – Идентификация пиков MALDI-TOF MS пробы, отобранной на 90 минуте

Соединение	$m/z = \text{ДФП-2-H}_2\text{O}$	$m/z = \text{ДФП-2}$	$m/z = \text{ДФП-2+Na}$
ДФП-2	298	316	339

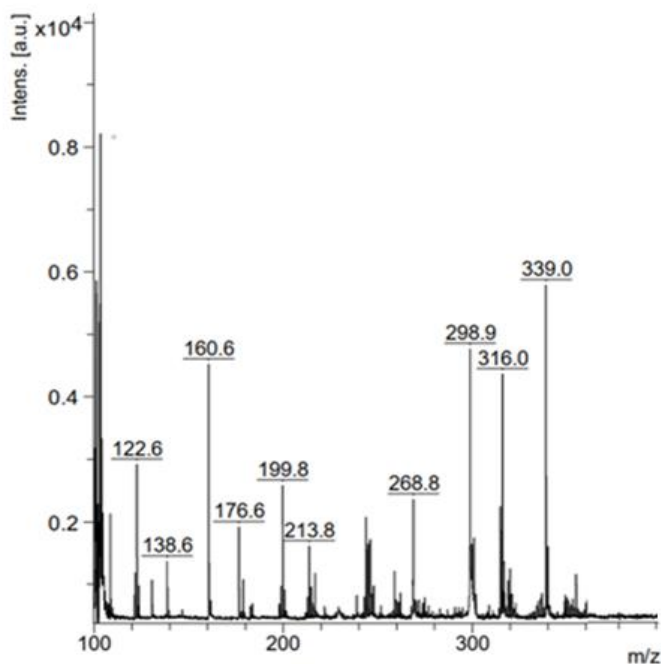


Рисунок 3.11 – Спектр MALDI-TOF MS пробы, отобранной на 90 минуте

Доминирование пиков с m/z 298, 316, 339 Да в масс-спектре последней отобранной пробы, а также отсутствие пиков, которые бы соответствовалиДФП (ММ 228 Да) или его моноэфиру (ММ 272 Да), указывает на полное завершение реакции алкоксилирования (схема 4).

Образование целевого продукта подтверждают и результаты ГХ-МС пробы, отобранной на 90-й минуте (рисунок 3.12).

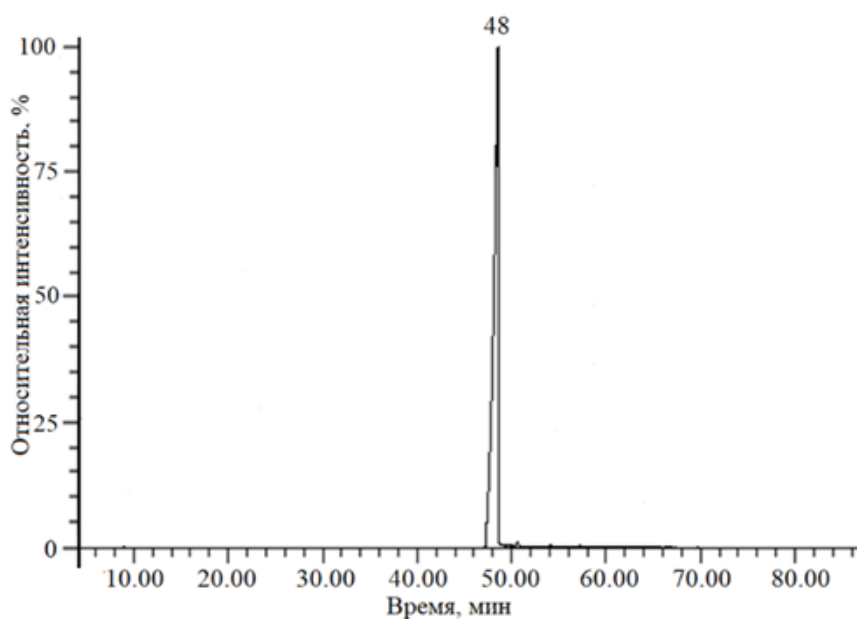


Рисунок 3.12 – Хроматограмма пробы, отобранной на 90 минуте

На хроматограмме единственный пик со временем удерживания 48 мин, то есть продукт представляет собой индивидуальное соединение. Масс-спектр этого соединения приведён на рисунке 3.13.

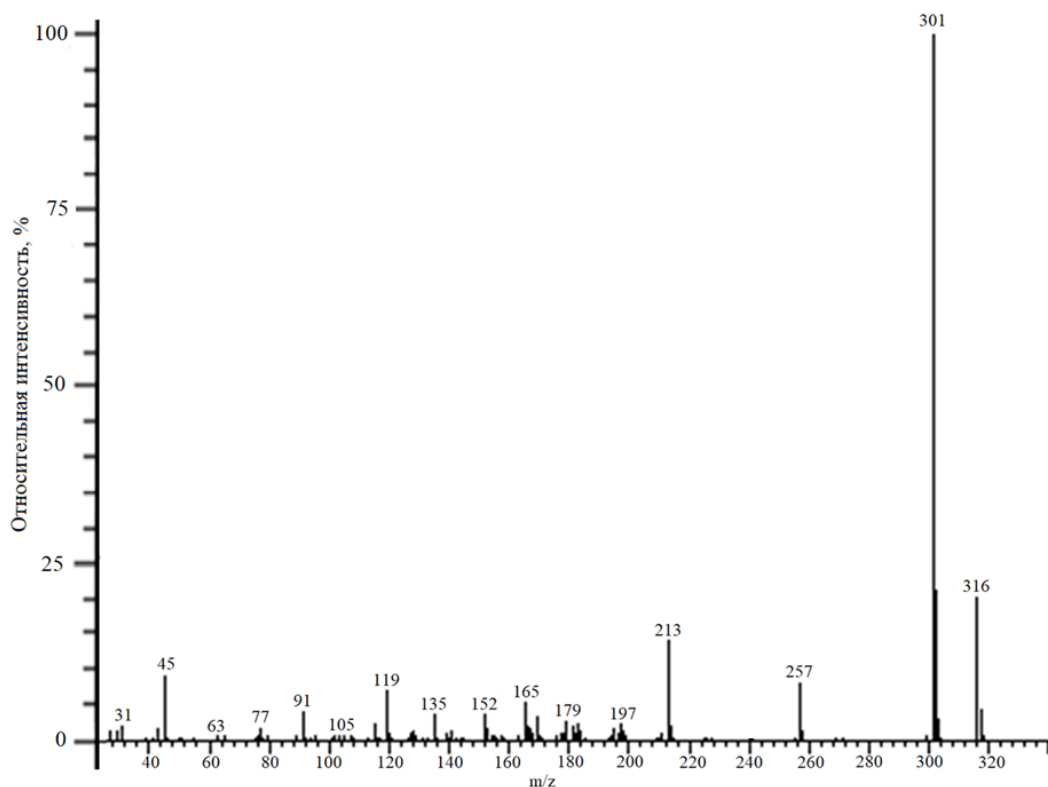


Рисунок 3.13 – Масс-спектр, соответствующий 48 минуте выхода продукта

Полученный масс-спектр содержит молекулярный ион m/z 316 и осколочные ионы m/z 301, 257 и 213. Поскольку в базе данных NIST такой спектр отсутствует, отнесение проводили по характеристическим ионам, набор которых и схема фрагментации ДФП-2 подробно разобраны в работе [139]. Полное совпадение полученного спектра с этими данными позволяет заключить, что выделенное соединение представляет собой целевой продукт ДФП-2.

Очевидно, выявленные закономерности процесса превращения ПК в ДФП-2 являются универсальными и могут быть использованы для ПК с различной ММ. Это обусловлено тем, что расчет количества реагентов проводился на одно структурное звено ПК, ММ которого равна 254,3. При таком подходе концентрация арилкарбонатных групп, по которым идет химическая деструкция полимера, остается неизменной на единицу массы ПК.

3.1.4 Разработка технологии получения лака и свойства покрытий на его основе [129, 140, 141]

ПУ лаки с участием ДФП-2, названные УР-ДФП-2, получали смешением гидроксилсодержащего компонента с изоцианатным. Гидроксилсодержащий компонент для композиции готовили путем растворения порошкообразного ДФП-2 в растворителе с последующим смешением полученного раствора с Лапрол 3603-2-12 (Лапрол) и катализатором ДБДЛО (рисунок 3.14).

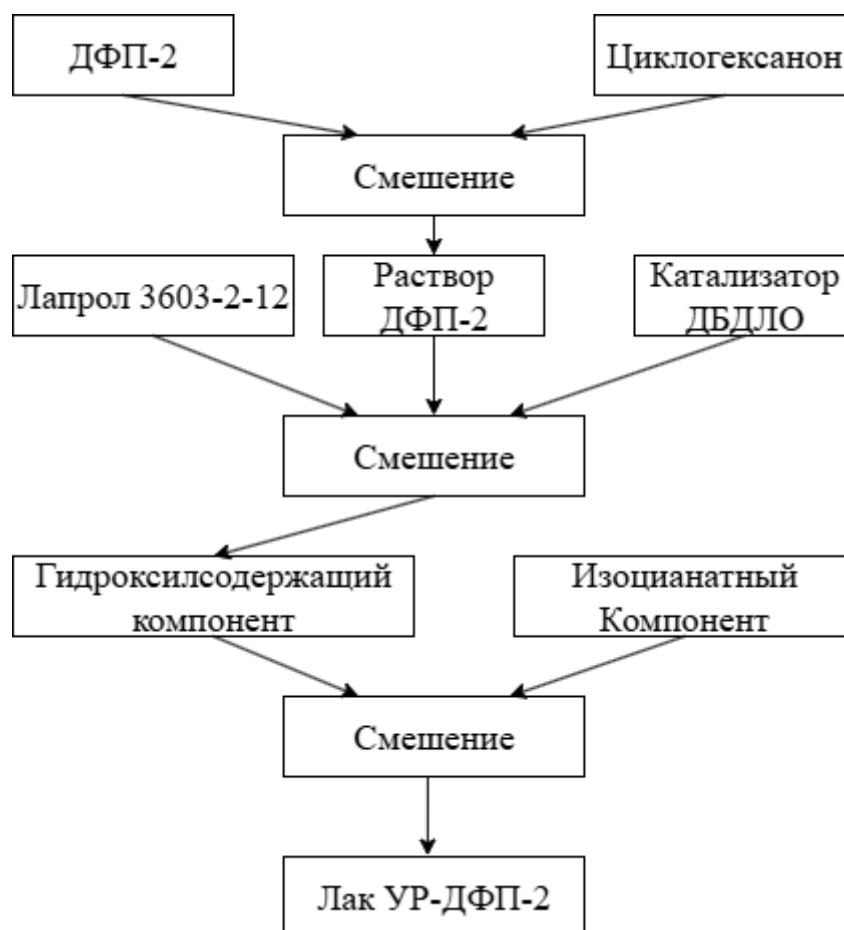


Рисунок 3.14 – Блок-схема технологического процесса получения ПУ лака УР-ДФП-2

Перед нанесением на поверхность субстрата лак выдерживали до исчезновения в нем видимых воздушных включений, являющихся следствием механического перемешивания ингредиентов композиции и выделения диоксида

углерода в результате протекания реакции изоцианата с остаточной влагой, присутствующей в исходных соединениях.

В качестве растворителя для ДФП-2 использовали циклогексанон. Его выбор среди растворяющих веществ, традиционно применяемых в производстве ПУ лакокрасочных материалов, обоснован минимальным значением разности параметров растворимости δ_r и $\delta_{ДФП-2}$, рассчитанных по методу А.А. Аскадского (таблица 3.5). Величина $\Delta\delta$ для этой пары веществ существенно меньше 4,0 (МДж/м³)^{0,5}, что свидетельствует о наилучшей совместимости циклогексанона с ДФП-2. Удовлетворительными для растворения ароматического диола являются ацетон, метилэтилкетон, этилацетат, в то время как толуол для этих целей не пригоден, так как $\Delta\delta$ больше 4,0 (МДж/м³)^{0,5}.

Таблица 3.5 – Параметры растворимости ДФП-2 ($\delta_{ДФП-2}$), растворителей (δ_r) и разность параметров растворимости ($\Delta\delta$)

Вещество	$\delta_{ДФП-2}$, (МДж/м ³) ^{0,5}	δ_r , (МДж/м ³) ^{0,5}	$\Delta\delta$, (МДж/м ³) ^{0,5}
ДФП-2	22,47	-	-
Ацетон	-	19,98	2,49
Толуол	-	18,2	4,27
Циклогексанон	-	20,25	2,22
Метилэтилкетон	-	19,12	3,35
Этилацетат	-	18,61	3,86

Результаты расчетов подтверждаются экспериментальными данными (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Растворимость ДФП-2, определенная экспериментально

Растворяемое вещество	Растворитель				
	Ацетон	Толуол	Циклогексанон	Метилэтилкетон	Этилацетат
ДФП-2	+++	***	+++	+	+

«+++» – растворяется, «++» – плохо растворяется, «***» – не растворяется

Катализатором при получении лаковой композиции УР-ДФП-2 служил ДБДЛО, который при кинетических исследованиях процесса уретанобразования с

участием ДФП-2 проявил большую каталитическую активность по сравнению с третичным амином [142].

Необходимым и важным этапом в изготовлении покрытий является смачивание раствором пленкообразующего полимера поверхности субстрата. От степени смачивания во многом зависит адгезионное взаимодействие в системе «покрытие-субстрат». Исследования показали, что как гидроксилсодержащий компонент, так и ПУ лак на его основе УР-ДФП-2, характеризуются хорошей смачивающей способностью. При этом степень смачивания выше для лака, на что указывают меньшее значение его θ и величина $\cos \theta$, близкая 1 (таблица 3.7). Практически полное растекание лаковой композиции по металлу обусловлено поверхностной активностью Лапрола, входящего в ее состав, а также наличием в ней полярных гидроксильных, изоцианатных и уретановых групп.

Таблица 3.7 – Параметры смачиваемости гидроксилсодержащего компонента и ПУ лака УР-ДФП-2* поверхности металла

Состав объекта исследования	$\cos \theta$	θ , град
Гидроксилсодержащий компонент: ДФП-2 + Лапрол+ Кt дБДЛО + циклогексанон	0,93	22
Полиуретановый лак УР-ДФП-2*: (Гидроксилсодержащий компонент)+ПИЦ	0,98	10

*(ДФП-2/Лапрол) = 1,09 масс., $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 1$, концентрация дБДЛО – 0,016 масс. %, концентрация реагентов в циклогексаноне – 40 масс. %

Физико-механические и технологические свойства покрытий в значительной степени зависят от наличия и концентрации в лаковой композиции катализатора. Из данных таблица 3.8 следует, что в отсутствие катализатора образуется «сырая» пленка. Наблюдаемое явление вполне ожидаемо и находится в соответствии с ранее проведенными кинетическими исследованиями, согласно которым некаталитический процесс уретанобразования с участием ДФП-2 протекает с низкой скоростью и в системе не достигается полной конверсии изоцианатных групп. Поэтому процесс структурирования протекает не до конца и образующееся покрытие характеризуется липкостью. Дозировка катализатора 0,016 масс. %

является оптимальной с точки зрения высокого уровня физико-механических свойств покрытия. Введение катализатора в больших количествах приводит к снижению прочностных показателей и адгезии, а также сокращению времени высыхания. Очевидно, чрезмерно быстрое протекание процесса пленкообразования препятствует проникновению раствора УР-ДФП-2 внутрь субстрата (ст. 3) и образованию прочных адгезионных взаимодействий в системе ПУ – металл, а также приводит к формированию дефектного покрытия с низкой прочностью.

Таблица 3.8 – Влияние концентрации катализатора на свойства покрытия, выполненного лаком УР-ДФП-2* на основе ПИЦ

Свойства покрытия	Концентрация ДБДЛО, масс. %				
	0	0,016	0,032	0,047	0,063
Прочность при ударе, Н·м	«сырая» пленка	5	Менее 0,5	Менее 0,5	Менее 0,5
Прочность при изгибе, мм		1	1	5	5
Твердость, усл. ед.		0,83	0,72	0,79	0,81
Адгезия, балл		0	1	2	2
Время высыхания, мин		250	85	40	20

*(ДФП-2/Лапрол) = 1,09 масс.; [NCO]/[ОН] = 1; концентрация реагентов в циклогексаноне – 40 масс. %

Исследование влияния температуры на продолжительность отверждения покрытия, оцениваемое временем выхода значений твердости на уровень постоянных значений, показывает, что процесс пленкообразования при комнатной температуре завершается за 3 суток, в то время как при 80 °С оно сокращается до 12 часов (рисунок 3.15). Следует отметить, что перед температурной экспозицией образец выдерживали 3 часа при комнатной температуре во избежание «вспучивания» покрытия за счет быстрого улетучивания циклогексанона.

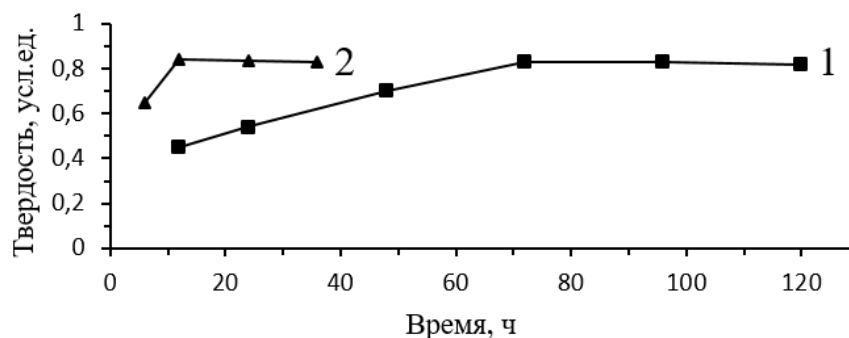


Рисунок 3.15 – Влияние температуры на продолжительность отверждения покрытий, выполненных лаком УР-ДФП-2: 1 – 23 °C; 2 – 80 °C

На свойства покрытий существенное влияние оказывает природа исходных составляющих и их соотношение.

Анализ зависимости свойств покрытия от структуры изоцианата показывает, что образец на основе многоядерного ПИЦ, вопреки ожидаемому, уступает по твердости таковому, полученному с использованием ТДИ, содержащего одно ароматическое кольцо (таблица 3.9). По-видимому, применение ТДИ способствует формированию ПУ покрытия с более высокой эффективной плотностью сетки за счет большей концентрации водородных связей. Однако такое покрытие характеризуется плохой адгезией и стойкостью к механическим нагрузкам. В этой связи покрытие, выполненное лаком УР-ДФП-2 на основе ПИЦ, является предпочтительным с точки зрения лучшего комплекса физико-механических показателей. Аргументацией в пользу ПИЦ является также его меньшая летучесть и стоимость в сравнении с ТДИ, что позволяет улучшить условия труда и удешевить продукцию.

Таблица 3.9 – Влияние природы изоцианатного компонента на свойства покрытий, выполненных лаком УР-ДФП-2*

Свойства покрытия	Изоцианат	
	ТДИ	ПИЦ
Прочность при ударе, Н·м	Менее 0,5	5
Прочность при изгибе, мм	5	1
Твердость, усл. ед.	0,88	0,83
Адгезия, балл	2	0

*(ДФП-2/Лапрол) = 1,09 масс.; $[NCO]/[OH] = 1$; концентрация реагентов в циклогексаноне – 40 масс. %; концентрация ДБДЛО – 0,016 масс. %

В таблице 3.10 приведены свойства покрытий, полученные при различном массовом соотношении (ДФП-2/Лапрол), но с фиксированным $[\text{NCO}]/[\text{OH}]=1$. Видим, что увеличение доли ароматического диола в гидроксилсодержащем компоненте приводит к закономерному повышению твердости покрытия, которое при (ДФП-2/Лапрол) $> 1,09$ практически не изменяется, в то время как стойкость к ударным нагрузкам и изгибу, а также адгезия ухудшаются. Выявленные зависимости можно объяснить ростом в сетке полимера концентрации достаточно жестких ароматических фрагментов за счет ДФП-2 и снижением количества гибких алифатических олигоэфирных фрагментов, принадлежащих Лапролу. По этой причине повышается твердость покрытия и уменьшается его гибкость, что обуславливает появление хрупкости пленки, негативно сказывающейся на ударной прочности и адгезии покрывного слоя.

Таблица 3.10 – Влияние массового соотношения (ДФП-2/Лапрол) в гидроксилсодержащем компоненте на свойства покрытий, выполненных лаком УР-ДФП-2 на основе ПИЦ

Свойства покрытия	(ДФП-2/Лапрол), масс.			
	0,27	0,54	1,09	1,96
Прочность при ударе, Н·м	5	5	5	3
Прочность при изгибе, мм	1	1	1	3
Твердость, усл. ед.	0,30	0,67	0,83	0,83
Адгезия, балл	0	0	0	2

Подводя итог результатам рецептурирования можно заключить, что рецептурный состав ПУ пленкообразующей системы УР-ДФП-2, приведенный в таблице 3.11, с точки зрения ее технологических параметров и физико-механических свойств покрытия, полученных на ее основе, является оптимальным. Такая композиция обеспечивает получение лака с достаточной жизнеспособностью, хорошей смачиваемостью, а сформированное им покрытие отличается высокими значениями твердости в сочетании с эластичностью, прочностью и адгезией.

Одним из требований, предъявляемых к защитным свойствам покрытий, является их гидрофобность. По результатам испытаний на смачиваемость предлагаемое покрытие характеризуется меньшей площадью контакта с водой по сравнению с промышленными аналогами, что обуславливает его большую водоотталкивающую способность (таблица 3.12).

Таблица 3.11 – Оптимальный состав лака УР-ДФП-2 и свойства покрытия на его основе

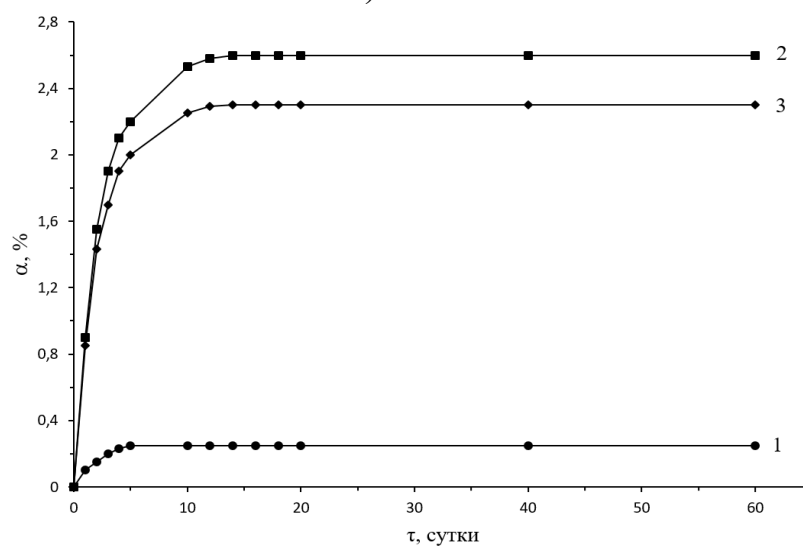
Показатели Рецептура, масс.ч.	θ , град	Жизне- способ- ность, мин.	Время вы- сыхания до степени 3 (отлип), мин.	Проч- ность при ударе, Н·м	Проч- ность при изгибе, мм	Твер- дость, усл. ед.	Адге- зия, балл
ДФП-2: 13,72	10	~ 300	250	5	1	0,83	0
Лапрол: 12,55							
ПИЦ: 13,72							
ДБДЛО: 0,016							
Циклогексанон: 60,00							

Таблица 3.12 – Смачиваемость ПУ лаковых покрытий водой

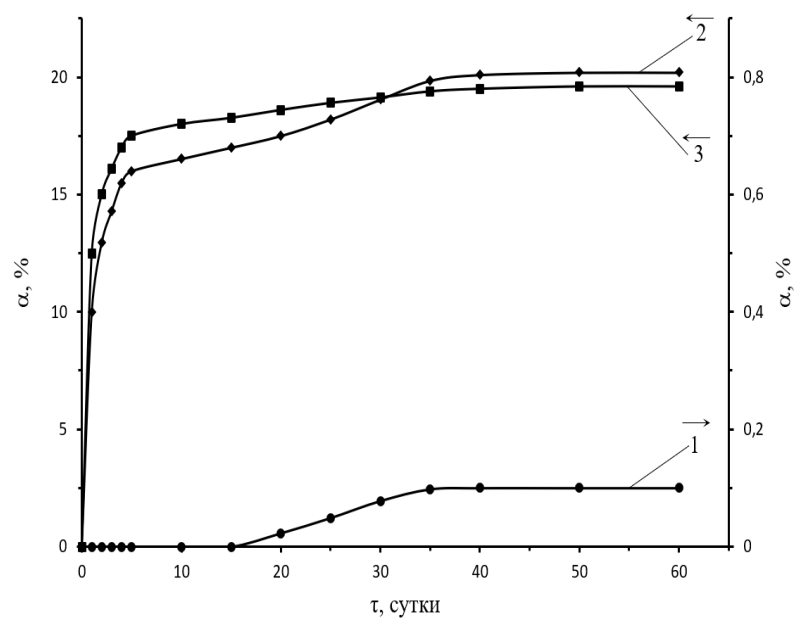
Покрытие на основе лака:	$\cos \theta$	θ , град
УР-ДФП-2	0,28	74
Лаптекс	0,35	69
УР-СКУ-ПФЛ	0,54	57

Кривые набухания ПУ пленок, представленные на рисунке 3.16, показывают отличную устойчивость покрытия, сформированного составом УР-ДФП-2, к действию воды, нефти и нефтепродуктов. Предельная степень набухания ($\alpha_{\max}$) у этого образца в исследуемых углеводородах составляет не более одного процента, в то время как у пленок на основе УР-СКУ-ПФЛ и Лаптекс $\alpha_{\max}$ в зависимости от среды находится в диапазоне от 11 до 20 масс. %.

а)



б)



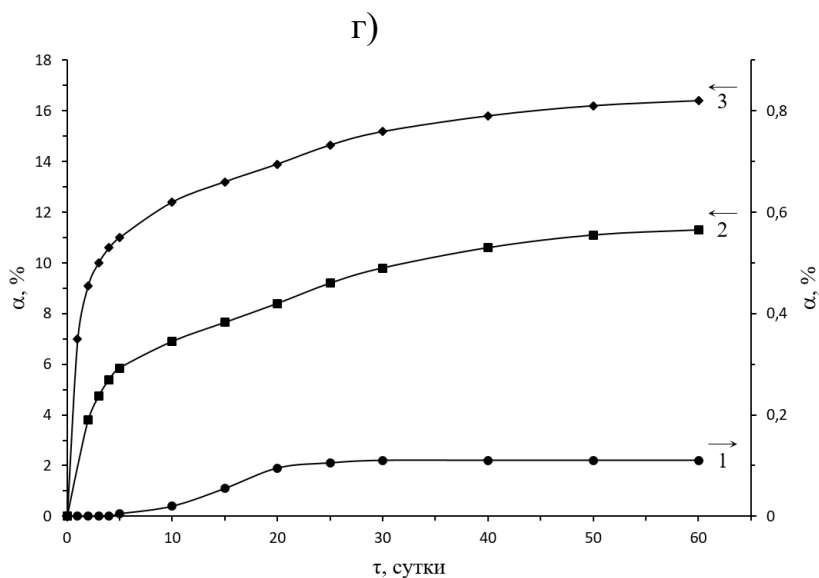
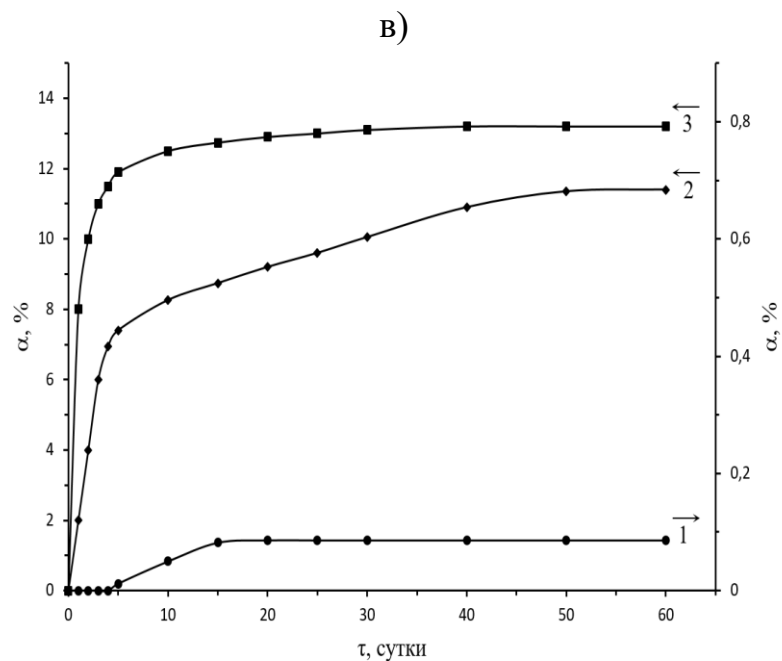


Рисунок 3.16 – Зависимость степени набухания (α) пленок, полученных на основе различных ПУ лаков: 1– УР-ДФП-2; 2 – УР-СКУ-ПФЛ; 3 – Лаптекс от времени (τ) в: а) вода; б) бензин; в) нефть; г) трансформаторное масло

В сводной таблице 3.13 приведены свойства пленок и покрытий на основе различных ПУ лаков. Совокупный анализ данных показывает, что раствор пленкообразующей системы УР-ДФП-2 позволяет получать конкурентоспособное

покрытие, превосходящее промышленные аналоги по твердости с сохранением эластичности, и химической стойкости к действию воды и углеводородных сред.

Таблица 3.13 – Свойства ПУ пленок и покрытий

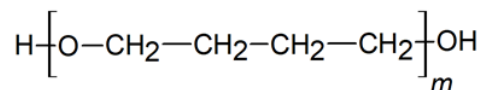
Свойства	ПУ лак		
	«УР-ДФП-2»	«УР-СКУ-ПФЛ»	«Лаптекс»
<i>ПУ пленка</i>			
Равновесная степень набухания в среде, масс. %:			
Дистиллированная вода	Менее 0,5	2,3	2,6
Бензин	«	19,6	20,2
Нефть	«	13,2	11,4
Трансформаторное масло	Менее 1	16,4	11,3
<i>ПУ покрытие</i>			
Прочность при ударе, Н·м	5	5	5
Прочность при изгибе, мм	1	1	1
Твердость, усл. ед.	0,83	0,51	0,60
Адгезия, балл	0	0	0
Время отверждения, сутки	3	8	12

3.2 Химический рециклинг поликарбоната под действием олигоокситетраметиленгликоля и полиуретановые материалы на основе продукта алкоголиза [143–146]

3.2.1 Обоснование выбора олигоокситетраметиленгликоля в качестве деструктирующего агента

Алкоголиз ПК широко освещенная тематика в научно-технической литературе. При этом для химического расщепления полимера используют, главным образом, низкомолекулярные гликоли и моноспирты, позволяющие с большим выходом получать ДФП [см. лит. обзор р.1.3.4]. Информации по

алкоголизу ПК под действием олигомерных гидроксилсодержащих соединений практически отсутствует. В связи с этим в работе в качестве деструктирующего агента предложено использовать ОТМГ:



Основанием выбора ОТМГ послужили следующие аргументы:

- Наличие двух гидроксильных групп в структуре ОТМГ позволяет получать реакционноспособные продукты алкоголиза, обеспечивающие рост полимерной цепи при последующем их взаимодействии с изоцианатами. Указанное исключает, обрыв макромолекулы монофункциональными соединениями и предотвращает образование структурных дефектов в конечной ПУ-системе.

- Встраивание относительно протяженных гибких алифатических фрагментов ОТМГ в структуру образующихся продуктов алкоголиза позволяет в дальнейшем на их основе получать ПУ с невысокой плотностью сетки, что, в свою очередь, способствует эффективной релаксации внутренних напряжений и повышению эластичности конечного материала.

- Применение традиционных низкомолекулярных деструктирующих агентов, в частности, моноспиртов, осложнено их низкой температурой кипения, в то время как эффективная химическая деструкция ПК проходит в условиях повышенных температур. Это вынуждает проводить процесс либо в герметичных реакторах автоклавного типа под избыточным давлением, либо предварительно переводить ПК в набухшее или растворенное состояние с помощью органических растворителей [см. лит. обзор р.1.3.4]. Последний вариант обеспечивает доступ деструктирующего агента к карбонатным группам по всему объёму полимера, а не только на поверхности раздела фаз. Однако большинство таких растворителей токсичны или относятся к легковоспламеняющимся жидкостям и требуют дополнительных стадий отгонки и регенерации. Использование высококипящего ОТМГ позволяет исключить оба недостатка: выполняя одновременно функции деструктирующего агента и реакционной среды, он обеспечивает проведение

каталитического алкоголиза ПК при 180 °С в условиях атмосферного давления без применения растворителей и реакторов высокого давления.

Целесообразность перехода к олигомерному деструктирующему агенту подтверждается результатами предварительно проведенных исследований. На начальном этапе в качестве агента деструкции был использован широко распространённый низкомолекулярный гликоль - диэтиленгликоль (ДЭГ). Свойства продукта алкоголиза, полученного при соотношении $[1 \text{ структурное звено ПК}]/[\text{ДЭГ}]/[\text{катализатор Na}_2\text{CO}_3] = 1/2/0,0015$, представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Свойства продукта алкоголиза* системы (ПК + ДЭГ), полученного при соотношении $[1 \text{ структурное звено ПК}]/[\text{ДЭГ}]/[\text{катализатор Na}_2\text{CO}_3] = 1/2/0,0015$

Свойства	Продукт алкоголиза системы (ПК + ДЭГ)
Внешний вид	Темно-коричневая вязкая жидкость
Расчетное гидроксильное число, мг КОН/г	480
Молекулярная масса, вычисленная по гидроксильному числу	233
Динамическая вязкость, сПз	15000
Содержание влаги, масс. %	0,04

*Алкоголиз проводили при 180 °С

Анализ физико-механических показателей ПУ-покрытия (таблица 3.15), синтезированного на основе продукта алкоголиза системы (ПК+ДЭГ), выявил его высокую хрупкость. Указанное обстоятельство исключает возможность корректного измерения таких показателей, как прочность при ударе, прочность при изгибе и твердость. Кроме того, сформированные покрытия характеризуются неудовлетворительной адгезией к подложке (5 баллов по методу решетчатых надрезов). Наблюдаемое объясняется тем, что использование короткоцепного гликоля способствует формированию густосетчатой полимерной структуры с небольшим расстоянием между жесткими уретановыми группами. Формируемая жесткоцепная матрица практически лишена сегментальной подвижности, что препятствует релаксации

возникающих напряжений и закономерно приводит к разрушению материала при нагрузках.

Таблица 3.15 – Свойства ПУ-покрытия выполненного лаком* на основе продукта алкоголиза системы (ПК+ДЭГ) и ПИЦ

Свойства покрытия	Лаковое покрытие
Прочность при ударе, Н·м	менее 0,5
Прочность при изгибе, мм	-
Твердость, усл. ед.	-
Адгезия, балл	5

*[NCO]/[ОН] = 1; концентрация реагентов в циклогексаноне – 40 масс. %

Таким образом, применение ОТМГ для деструкции ПК вместо традиционных низкомолекулярных гликолей, очевидно, позволит нивелировать недостатки, присущие жесткоцепным системам, и целенаправленно получать ПУ-материалы с требуемым комплексом адгезионно-прочностных свойств. В этой связи на следующем этапе работы представлялось необходимым рассмотреть технологию самого процесса каталитического алкоголиза ПК под действием выбранного олигоэфиргликоля.

3.2.2 Разработка технологии алкоголиза поликарбоната под действием олигоокситетраметилэтиленгликоля

Химический рециклинг ПК методом алкоголиза выступает в роли эффективной ресурсосберегающей технологии, позволяющей одновременно решать, как экологические задачи по предотвращению накопления полимерных отходов, так и проблему дефицита первичных сырьевых ресурсов.

Следует отметить, что в условиях современной макроэкономической ситуации для отечественной полимерной индустрии крайне важной задачей является расширение внутренней сырьевой базы гидроксилсодержащих компонентов. Объемы отечественного производства первичных простых и сложных олигоэфиров в настоящее

время не способны в полной мере удовлетворить растущие потребности перерабатывающих предприятий. В этой связи разработка технологических решений, направленных на получение вторичных гидроксилсодержащих олигомеров из отходов ПК, открывает широкие перспективы для частичного импортозамещения и расширения доступного ассортимента полиольного сырья.

Для деструкции ПК предложена и экспериментально апробирована в лабораторных условиях одностадийная безотходная технология каталитического алкоголиза, схема которой представлена на рисунке 3.17. Процесс основан на одновременном введении гранулированного ПК в предварительно нагретую до 180 °С смесь ОТМГ и катализатора CH_3ONa при их мольном соотношении: $[\text{1 структурное звено ПК}]/[\text{ОТМГ}]/[\text{CH}_3\text{ONa}] = 1/1,33/0,015$. Полученный в результате деструкции продукт представляет собой стабильную при хранении вязкую жидкость, не требующую проведения дополнительных стадий очистки или выделения и готовую к непосредственному использованию в качестве гидроксилсодержащего компонента.

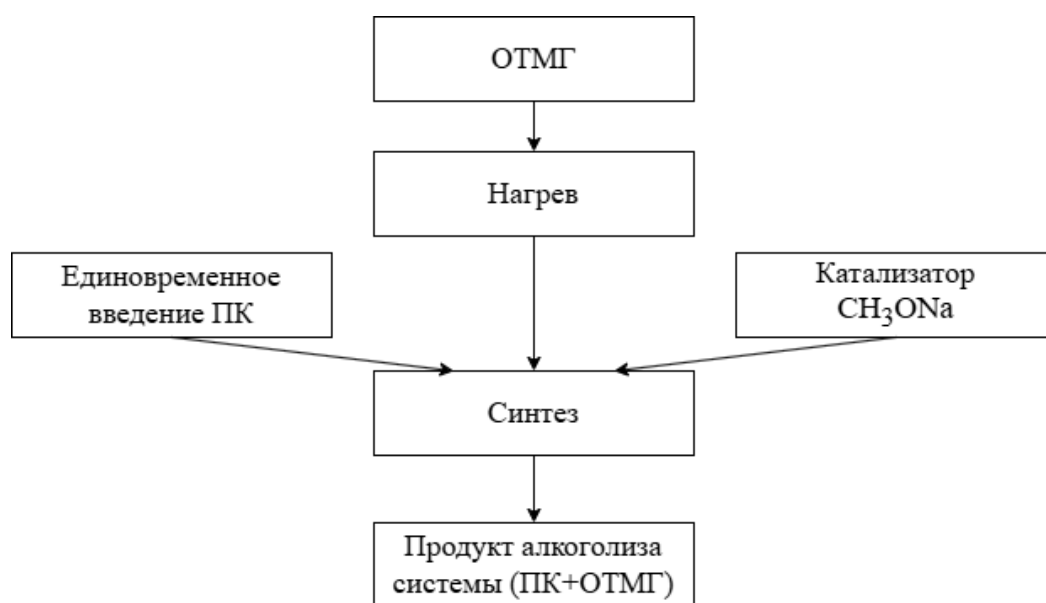


Рисунок 3.17 – Блок-схема технологического процесса алкоголиза ПК под действием ОТМГ

Преимуществом предлагаемого метода является возможность проведения деструкции при небольшом избытке олигоэфиргликоля и в отсутствии органических растворителей. Анализ известных научно-технических разработок показывает, что в

большинстве аналогичных работ для преодоления гетерофазной стадии системы и обеспечения смачивания твердого полимера использовалось либо многократный мольный избыток деструктирующего агента, либо вводились сторонние растворители. Указанные подходы неизбежно приводят к удорожанию процесса и усложнению аппаратного оформления из-за необходимости последующей отгонки, и регенерации избыточных компонентов.

Свойства продукта алкоголиза ПК, полученного по предлагаемой технологии, представлены в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Свойства продукта алкоголиза системы (ПК+ОТМГ), полученного при соотношении $[1 \text{ структурное звено ПК}]/[\text{ОТМГ}]/[\text{CH}_3\text{ONa}] = 1/1,33/0,015$.

Свойства	Продукт алкоголиза системы (ПК+ОТМГ)
Внешний вид	Прозрачная вязкая жидкость светло-коричневого цвета
Расчетное гидроксильное число, мг КОН/г (масс. %)	133 (4)
Динамическая вязкость при 23 °С, сПз	17100
Молек. масса, вычисленная по гидроксильному числу	850
Содержание влаги, масс. %	0,04

3.2.3 Механизм химического превращения поликарбоната под действием олигоокситетраметилэгликоля

Получение гидроксилсодержащего регенерата с воспроизводимыми характеристиками требует исследования механизма протекания процесса алкоголиза ПК. Анализ научно-технической литературы показывает, что, вопреки широкому интересу исследователей к методам химического рециклинга ПК, доказательная база процессов его расщепления под действием олигоэфирдиолов к настоящему времени практически не сформирована. Между тем установление механизма деструкции полимера позволяет глубже раскрыть физико-химическую

природу протекающих превращений, научно обосновать оптимальные параметры получения целевого продукта и исключить протекание нежелательных побочных реакций.

В данном разделе представлены результаты исследования механизма алкоголиза ПК под действием ОТМГ в условиях единовременного введения гранулированных отходов полимера в расплав ОТМГ в присутствии каталитических количеств CH_3ONa при их мольном соотношении: $[\text{1 структурное звено ПК}]/[\text{ОТМГ}]/[\text{CH}_3\text{ONa}] = 1/1,33/0,015$.

Первоначально мониторинг алкоголиза ПК предполагалось осуществлять путем отслеживания изменения гидроксильного числа реакционной массы во времени. Однако, как видно из рисунка 3.18, экспериментально полученные значения гидроксильного числа на протяжении всего процесса характеризуются нестабильностью, выраженным «скачкообразным» характером и находятся ниже теоретически ожидаемых величин.

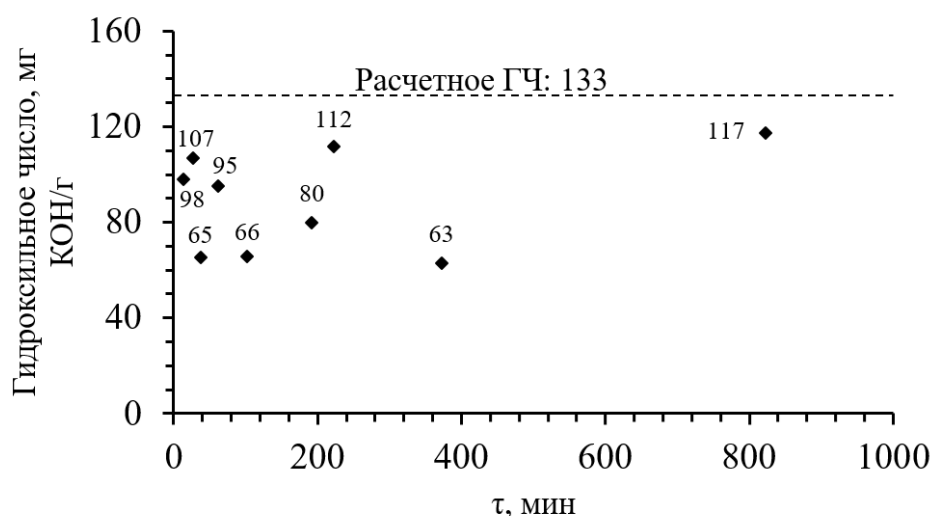


Рисунок 3.18 – Изменение гидроксильного числа реакционной массы в процессе алкоголиза ПК под действием ОТМГ при 180 °С

Наблюдаемое явление объясняется химической природой образующихся продуктов. В ходе алкоголиза ПК происходит непрерывное расщепление арилкарбонатных связей полимера с выделением свободного ДФП, содержащего фенольные гидроксильные группы. Последние, ввиду сопряжения неподеленной электронной пары атома кислорода с ароматическим ядром, обладают меньшей

нуклеофильностью по сравнению с алифатическими гидроксильными группами исходного ОТМГ [147]

Стандартная титриметрическая методика определения гидроксильного числа (по ГОСТ 25261-82) основана на реакциях ацилирования (этерификации) с использованием уксусного или фталевого ангидрида в среде пиридина. В условиях проведения данного анализа фенольные гидроксильные группыДФП не подвергаются количественному превращению из-за стерических затруднений и кинетической заторможенности процесса этерификации. Неполнота протекания указанной реакции приводит к получению нестабильных и заниженных результатов титрования, что делает данный подход неприменимым для корректного мониторинга кинетики процесса алкоголиза системы (ПК+ОТМГ).

В этой связи было принято решение о контроле глубины протекания реакции по изменению динамической вязкости реакционной массы при температуре 23 °С. Данный реологический параметр выступает в роли индикатора структурных и молекулярно-массовых трансформаций, происходящих в системе. Вместе с тем, для обеспечения однозначности и корректности реологического мониторинга принципиально важно было подтвердить чистоту протекания основного процесса и полностью исключить вероятность протекания параллельных деструктивных реакций. Проведенный в этой связи непрерывный контроль зафиксировал отсутствие помутнения баритовой воды при барботировании отходящих газов, как и отсутствие какого-либо конденсата в приемной колбе прямого холодильника на протяжении всего времени синтеза. Указанное выступает независимым физико-химическим подтверждением того, что фиксируемые изменения вязкостных характеристик системы предопределяются исключительно реакциями переэтерификации в массе реагентов и не искажены выделением побочных низкомолекулярных веществ – CO_2 и воды.

Изменение динамической вязкости проб во времени (рисунок 3.19) характеризуется наличием трех зон, соответствующих гетерогенному, гомогенному и стабилизированному состоянию системы. При этом исходная динамическая вязкость системы до введения ПК в ОТМГ составляла 700 сПз.

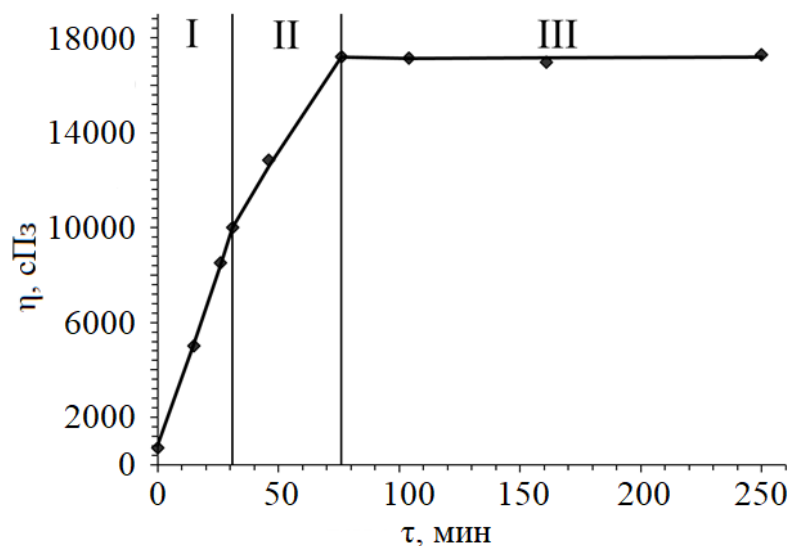


Рисунок 3.19 - Кинетическая кривая изменения динамической вязкости (η) продуктов, образующихся в ходе алкоголиза системы (ПК+ОТМГ) при 180 °С; η оценивалась при 23 °С

Зона I (0–31 мин) характеризует гетерогенную стадию процесса взаимодействия гранул ПК с ОТМГ. Наблюдаемое постепенное уменьшение размера гранул без признаков набухания позволяет сделать вывод, что, как и в случае превращения ПК в ДФП-2 (см. р. 3.1.3, рисунок 3.6), процесс алкоголиза в системе (ПК+ОТМГ) также протекает по модели «сужающегося ядра» (рисунок 3.20).

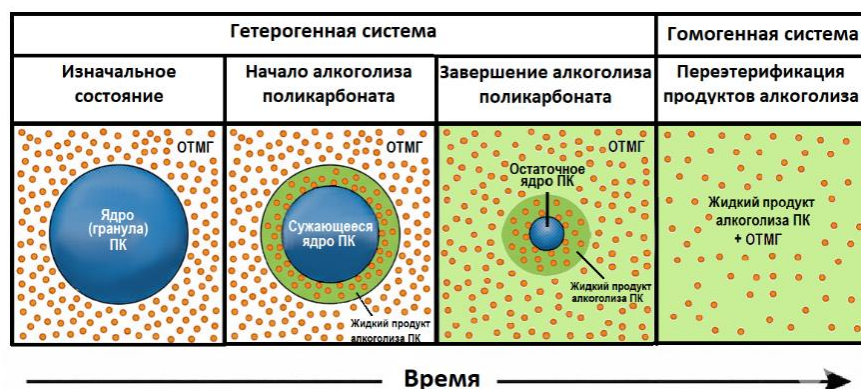


Рисунок 3.20 - Модель сужающегося ядра при алкоголизе гранул ПК под действием мольного избытка ОТМГ

ОТМГ, контактируя с твердой поверхностью полимера, постепенно отщепляет ДФП, а также продукты 1 и 2 от макромолекул ПК, что приводит к

сокращению длины основной полимерной цепи по мере уменьшения размера «ядра» (схема 1).

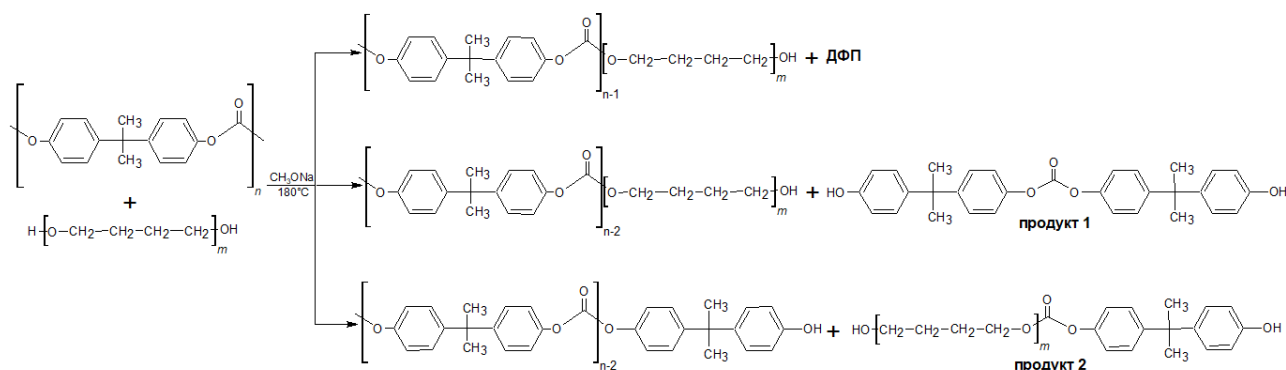


Схема 1

В свою очередь продукты 1 и 2 при взаимодействии с ОТМГ способствуют дополнительному накоплению ДФП в системе (схема 2) и образованию олигоэфиркарбонатдиола (продукт 3).

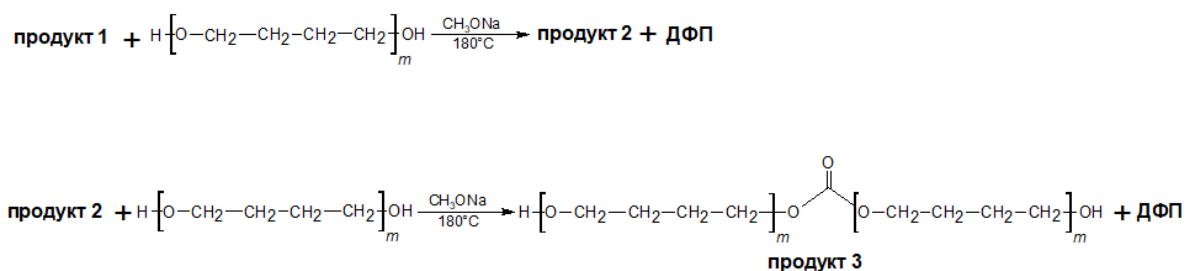


Схема 2

Указанные превращения надежно подтверждаются данными ГПХ (рисунок 3.21), где зафиксирован интенсивный сигнал в области 6,7 мин, соответствующий выделению ДФП уже на начальном этапе деструкции. При этом фракции тяжелее эталонного ОТМГ-1000 отсутствуют, что подтверждает переход в раствор мономерных и коротких олигомерных соединений.

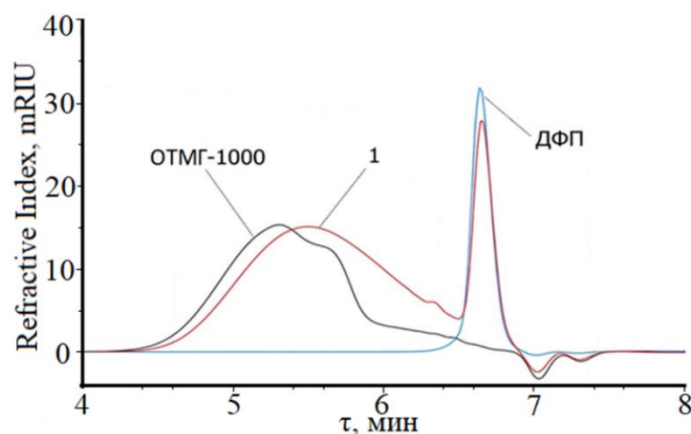


Рисунок 3.21 – Гель-хроматограмма жидкой фазы пробы (1), отобранной на 15 минуте в сопоставлении с эталонными ДФП и ОТМГ с ММ ~ 1000

Методом ESI-MS (рисунок 3.22 а, б) на 15-й минуте в жидкой фазе зафиксированы сигналы, соответствующие ионам продукта 1 (m/z 481), гомологов продукта 2 (m/z 559, 631, 703, 775, 847, 919, 991) и гомологов натриевых аддуктов ОТМГ (m/z 401, 473, 545, 617, 689, 761).

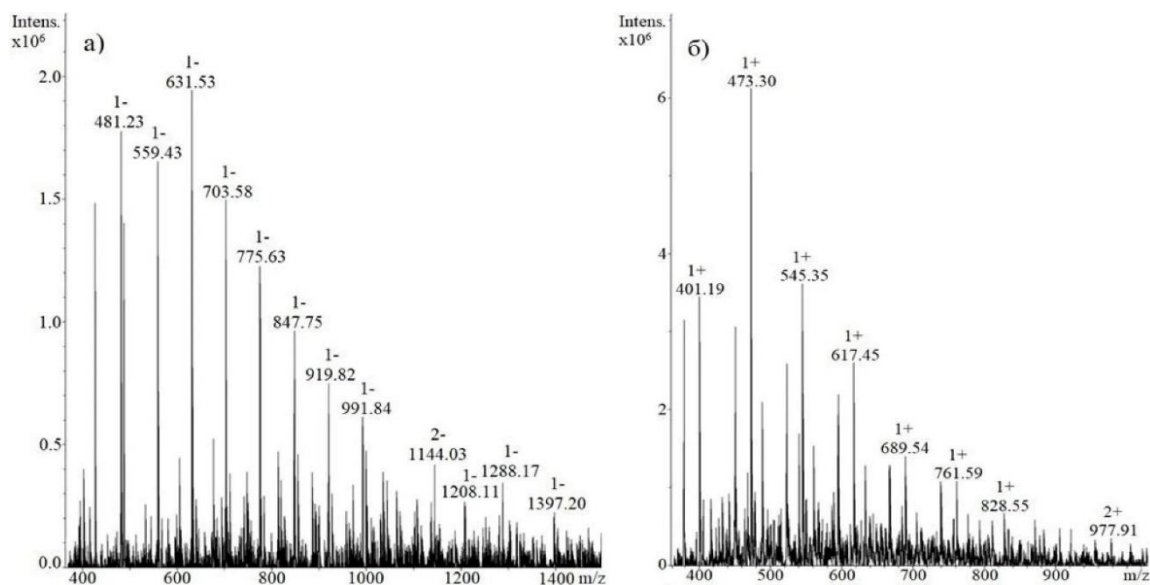


Рисунок 3.22 – Масс-спектры ESI жидкой фазы пробы, отобранной на 15 минуте: а) отрицательные ионы; б) положительные ионы

Изменения химического строения продуктов алкоголиза системы (ПК+ОТМГ) исследованы методом ИК-спектроскопии жидкой фазы проб, отобранных в различные моменты времени от начала реакции (рисунок 3.23). На ИК-спектрах проб, отобранных через 15 и 25 минут, наблюдается закономерный

рост интенсивности полос поглощения в областях 1612, 1592 и 1512 см^{-1} , соответствующих скелетным колебаниям бензольного кольца, что отражает постепенное накопление ароматических фрагментов в жидкой фазе. Одновременно наблюдается смещение полосы поглощения валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ с 1767 см^{-1} , характерной для исходного ПК (см. рисунок 3.26), до 1744 см^{-1} , сопровождающееся возрастанием её интенсивности. Обнаруженные спектральные изменения свидетельствуют о переходе карбонатных групп в жидкую фазу и формировании карбонатных связей смешанной алифатическо-ароматической природы в составе продуктов типа 2. К моменту гомогенизации реакционной системы (31 минута) спектральная картина стабилизируется. О неизменности химического состава жидкой фазы после достижения гомогенного состояния свидетельствует практически полное совпадение спектров проб, отобранных через 46, 76, 104, 161 и 250 минут. Во избежание перегруженности рисунка указанная группа проб представлена на рисунке 3.21 единственной кривой — спектром пробы 250 мин, отражающим итоговый состав жидкой фазы.

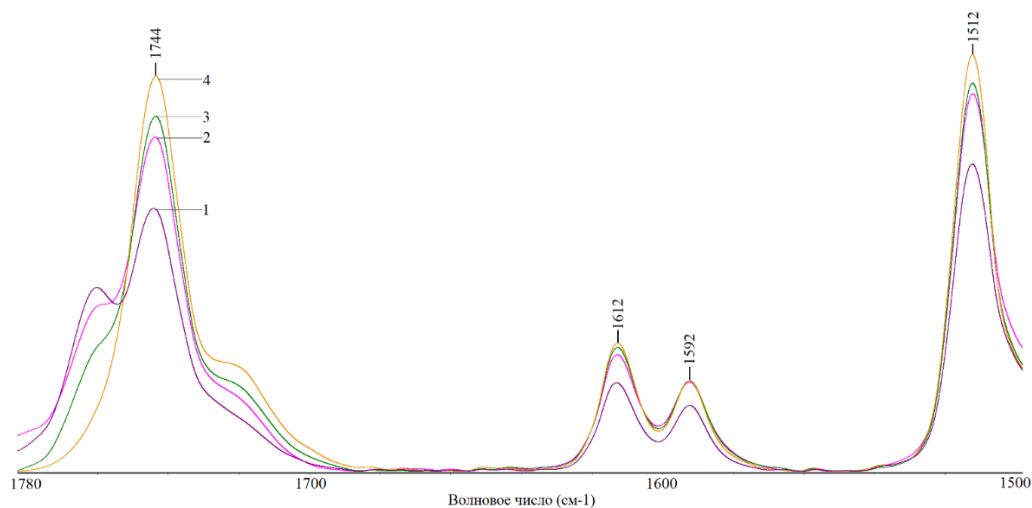


Рисунок 3.23 – ИК-спектры проб жидкой фазы системы (ПК+ОТМГ), отобранных через: 1 – 15 мин; 2 – 25 мин; 3 – 31 мин; 4 – 250 мин.

Зона II (31–76 мин) характеризуется гомогенным состоянием системы. В этой зоне происходит дальнейший рост вязкости в диапазоне с 10000 до 17200 сПз, что обусловлено увеличением молекулярной массы олигоэфиркарбонатдиолов: концевые спиртовые гидроксильные группы продуктов алкоголиза атакуют

арилкарбонатную группу продукта 2, вытесняя из неё ДФП, что приводит к ступенчатому удлинению цепей и непрерывному выделению ДФП (схема 3).

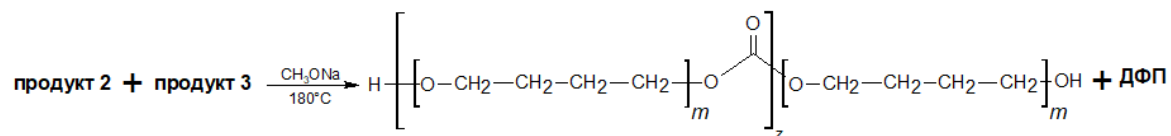
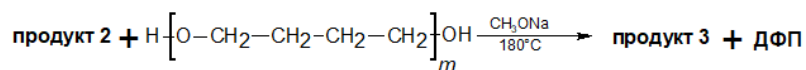


Схема 3

Наличие в системе широкого спектра реагирующих и укрупняющихся продуктов подтверждается результатами масс-спектрометрии промежуточной пробы, отобранной на 46-й минуте (рисунок 3.24 а, б).

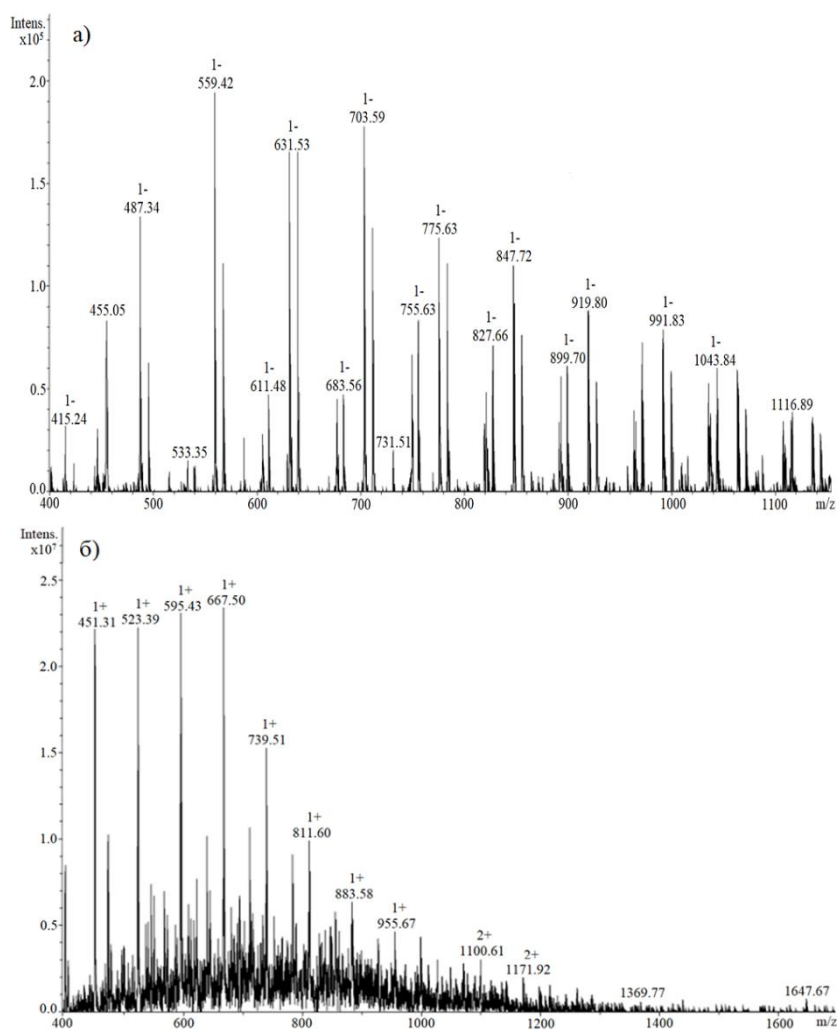


Рисунок 3.24 – Масс-спектры ESI жидкой фазы пробы, отобранной на 46 минуте: а) отрицательные ионы; б) положительные ионы

В таблицу 3.17 сведены данные рисунка 3.24, которые отражают сопоставление численных значений пиков на масс-спектре с соответствующими продуктами реакции схемы 3.

Таблица 3.17 – Основные серии ионов, зарегистрированные методом ESI-MS в жидкой фазе пробы, отобранной на 46 минуте

Соединение	m/z	
	Полож. ионы (+MS),	Отриц. ионы (–MS)
ОТМГ	451, 523, 595, 667, 739, 811, 883, 955	611, 683, 755, 827, 899
Продукт 2	-	415, 487, 559, 631, 703, 775, 847, 919, 991
Олигоэфиркарбонатдио л	1100 ²⁺ (2200), 1171 ²⁺ (2342), 1369	1043, 1116

В спектрах (рисунок 3.24) зафиксированы интенсивные сигналы в виде гомологических серий с шагом 72 Да (масса звена ОТМГ), относящиеся как к непрореагировавшему исходному ОТМГ и промежуточным несимметричным продуктам (гомологам продукта 2), так и к вновь образующимся целевым олигоэфиркарбонатдиолам. Зафиксированные в режиме положительных ионов сигналы m/z 1100²⁺ и 1171²⁺ соответствуют двухзарядным аддуктам олигоэфиркарбонатдиолов с молекулярной массой более 2200 Да, что служит прямым подтверждением роста цепей в гомогенной фазе. При этом детальная расшифровка всех новых сигналов затруднена. Это связано с широким молекулярно-массовым распределением исходного олигоэфиргликоля, а также со статистическим характером формирования множества возможных конфигураций цепей, что делает теоретический расчет молекулярных масс конечных продуктов затруднительным.

На гель-хроматограммах (кривые элюирования) реакционной массы (рисунок 3.25) процесс укрупнения цепей фиксируется по планомерному смещению широкого полимерного пика продуктов реакции в область меньших времен удерживания. Одновременно с ростом цепей наблюдается закономерное

увеличение интенсивности узкого пика при 6,7 мин, что подтверждает непрерывное накопление в системе отщепленного ДФП на стадии роста цепи.

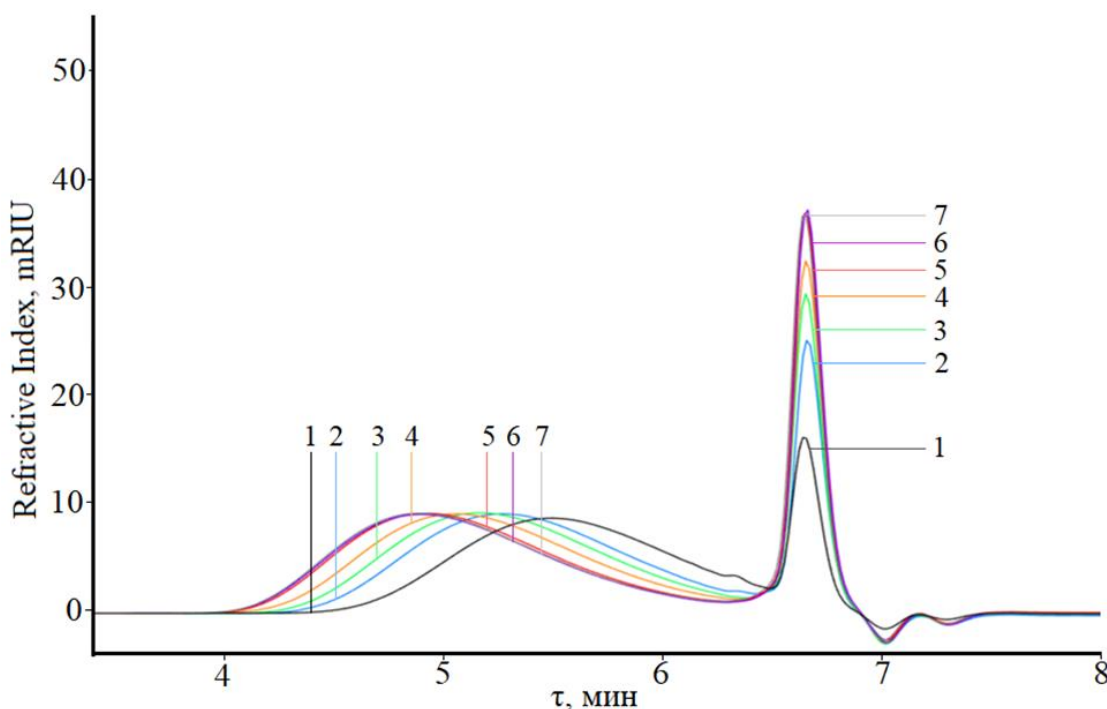


Рисунок 3.25 – Гель-хроматограммы реакционной массы, отобранной через: 1 – 15 мин; 2 – 26 мин; 3 – 31 мин; 4 – 46 мин; 5 – 76 мин; 6 – 160 мин; 7 – 250 мин

Зона III (76–250 мин). Начиная с 76-й минуты, значения динамической вязкости проб стабилизируются на уровне 17000–17300 сПз. Наблюдаемое плато обусловлено полным исчерпанием продуктов, содержащих арилкарбонатную группу. Из-за существенно более высокой нуклеофильности алифатических гидроксильных групп по сравнению с фенольными обратная реакция вытеснения алифатического остатка ДФП-ом термодинамически невыгодна и практически не протекает.

Стабилизация состава инструментально подтверждается данными ГПХ (рисунок 3.25): хроматографические кривые проб, отобранных на 76-й, 104-й и 250-й минутах (кривые 5-7), идентичны и полностью накладываются друг на друга. Сохранение неизменного положения как широкого полимерного пика олигоэфиркарбонатдиолов, так и узкого пика свободного ДФП свидетельствует о завершении процесса переэтерификации.

Продукт алкоголиза системы (ПК+ОТМГ) исследован методом ИК-спектроскопии в сравнении с исходными соединениями (рисунок 3.26).

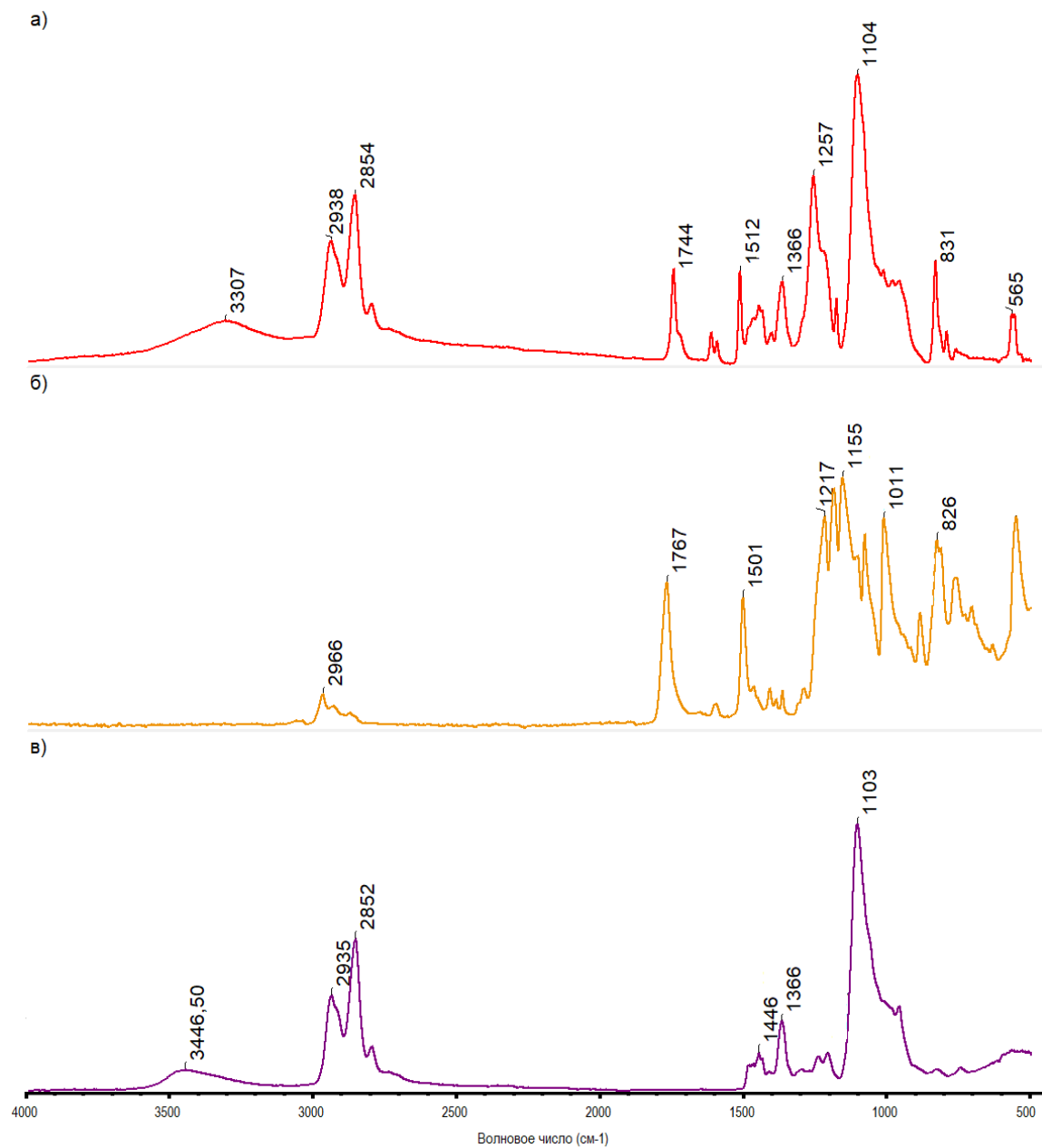


Рисунок 3.26 – ИК-спектры: а) продукт алкоголиза системы (ПК+ОТМГ) на 250 мин; б) ПК; в) ОТМГ

В ИК-спектре продукта алкоголиза системы (ПК+ОТМГ) (рисунок 3.26а) регистрируются полосы поглощения 2938 и 2854 см⁻¹, соответствующие метиленовым группам (-CH₂-), а также интенсивный пик в области 1104 см⁻¹, характерный для простой эфирной связи (C–O–C). Указанные полосы наблюдаются и в спектре исходного ОТМГ (рисунок 3.26в): 2935, 2852 и 1103 см⁻¹,

что свидетельствует о сохранении олигоэфирных блоков в составе исследуемого продукта. Наличие полосы поглощения 1744 см^{-1} (рисунок 3.26а), отсутствующей в спектре ОТМГ, обязано валентным колебаниям карбонильной группы (C=O) карбоната. Полоса 1512 см^{-1} , которой также нет в спектре ОТМГ, принадлежит скелетным колебаниям ароматического кольца и указывает на присутствие в продукте остатковДФП. В целевом продукте фиксируется и широкая размытая полоса в области $3650\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, отсутствующая в спектре ПК (рис. 3.26 б), что свидетельствует о наличии в регенерате ассоциированной ОН-группы.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии в совокупности с результатами исследований методами ротационной вискозиметрии, ГПХ и ESI MS позволяют установить механизм процесса алкоголиза ПК под действием ОТМГ и охарактеризовать образующийся конечный продукт как смесьДФП и алифатических олигоэфиркарбонатдиолов различной молекулярной массы. Полученный гидроксилсодержащий регенерат далее был использован для синтеза ПУ материалов.

3.2.4 Разработка технологии получения полиуретанового клея на основе продукта алкоголиза поликарбоната

Продукт алкоголиза системы (ПК+ОТМГ) был испытан в качестве гидроксилсодержащего компонента при получении ПУ композиций клеевого назначения, названных $\text{УК}_{(\text{ПК}+\text{ОТМГ})}$. Последние получали в соответствии с технологической блок-схемой, представленной на рисунок 3.27. Технология синтеза продукта предусматривает смешение изоцианатного компонента с гидроксилсодержащим. Последний не требует предварительной подготовки, в частности растворения, поскольку при комнатной температуре находится в жидком агрегатном состоянии.

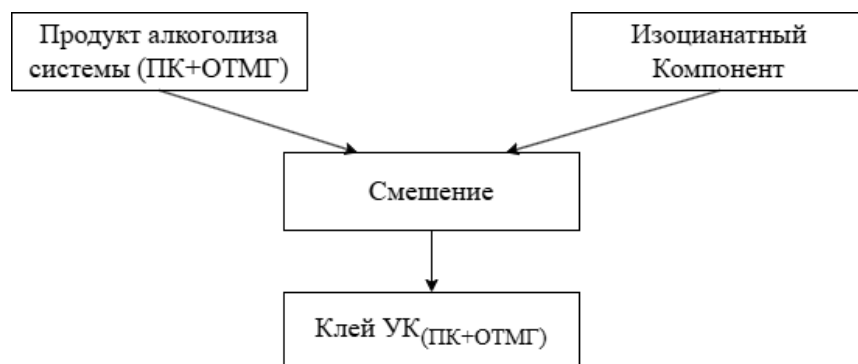


Рисунок 3.27 – Блок-схема технологического процесса получения клея УК(ПК+ОТМГ)

Важной технологической характеристикой клеевой композиции является её жизнеспособность, определяемая как время, в течении которого клей пригоден для нанесения. Для оценки жизнеспособности исследовали изменение динамической вязкости композиции во времени с одновременной фиксацией температуры (рисунок 3.28).

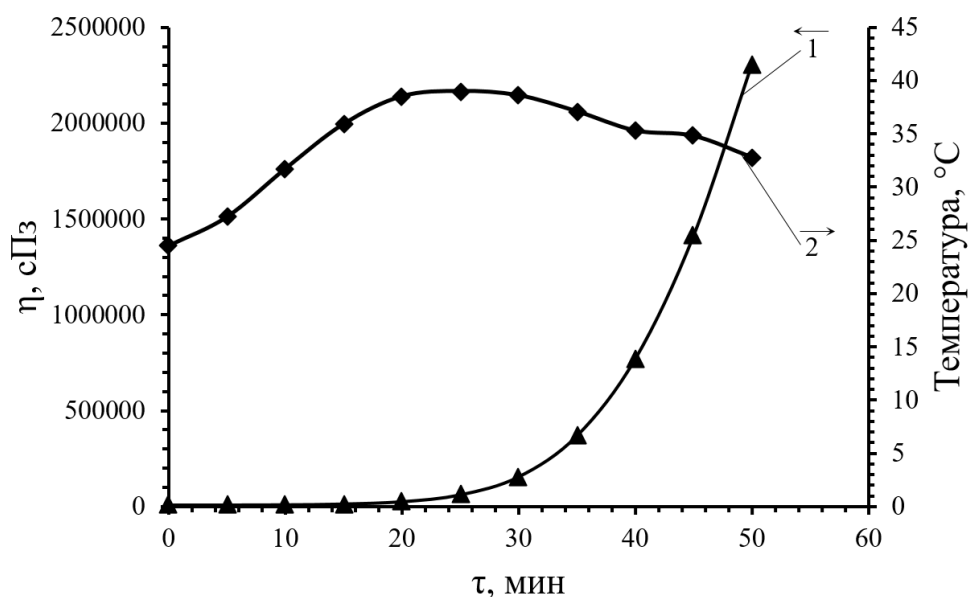


Рисунок 3.28 – Зависимость динамической вязкости (η) и температуры клея УК(ПК+ОТМГ) от времени с момента смешения компонентов композиции

На графике каждому значению вязкости клея соответствует зафиксированная в этой точке температура. В течение первых 25 мин, вязкость возрастает умеренно, тогда как в дальнейшем наблюдается её резкое нарастание. Температура композиции повышается до максимума (39 °C) на 25-й минуте, после чего начинает снижаться.

Подобный характер температурной кривой свидетельствует о том, что наиболее активное уретанообразование протекает в первые 25 минут и сопровождается интенсивным выделением тепла. По мере исчерпания реакционноспособных групп тепловыделение снижается, и композиция начинает охлаждаться. Резкое нарастание вязкости на этом этапе обусловлено, главным образом, интенсивным формированием пространственной полимерной сетки, приближающим систему к гелеобразованию.

Прочностные характеристики клеевых соединений, выполненные клеем УК_(ПК+ОТМГ), в значительной степени определяются мольным соотношением $[NCO]/[OH]$ в композиции (таблица 3.18).

Таблица 3.18 – Влияние соотношения $[NCO]/[OH]$ на прочностные характеристики клеевых соединений, выполненных клеем УК_(ПК+ОТМГ)*

Показатели	Соотношения $[NCO]/[OH]$		
	0,9	1,0	1,1
Прочность при отрыве (ст.3-ст.3), МПа	3,9	4,7	3,8
Прочность при сдвиге (ст.3-ст.3), МПа	2,8	3,6	3,6

*Режим отверждения: температура – 23 °С, продолжительность – 2 суток

При $[NCO]/[OH] < 1$, свидетельствующем о дефиците в системе изоцианатных групп, формируется ПУ с невысокой плотностью сетки. Это приводит к пониженной прочности когезионного разрушения клеевого шва. Эквимольное соотношение ($[NCO]/[OH] = 1$) обеспечивает оптимальную степень поперечного сшивания, которая благоприятствует развитию адгезионных и когезионных взаимодействий и достижению максимальной прочности склеивания. Увеличение соотношения $[NCO]/[OH] > 1$ не приводит к росту разрушающих напряжений.

Анализ зависимости продолжительности отверждения клеевого соединения от температуры (рисунок 3.29), оцениваемую по критерию выхода значений прочности при сдвиге на уровень постоянных значений, показал, что процесс отверждения при комнатной температуре завершается за двое суток, в то время как при 50 °С – сокращается до 12 часов.

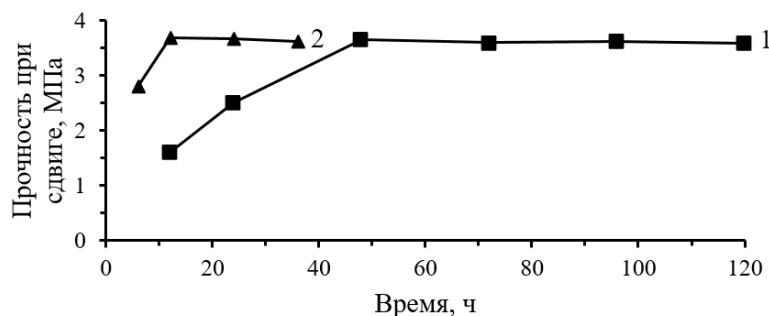


Рисунок 3.29 – Влияние температуры на продолжительность отверждения клеевого соединения, выполненного клеем УК_(ПК+ОТМГ): 1 – 23 °C; 2 – 50 °C

Результаты сопоставления прочностных характеристик клеевых соединений, выполненных с применением состава УК_(ПК+ОТМГ), и соединений на основе выпускаемого отечественной промышленностью ПУ клея бытового назначения УКБ-1 показывают значительное превосходство предлагаемого адгезива (таблица 3.19).

Таблица 3.19 – Прочность клеевых соединений, выполненных ПУ клеями УК_(ПК+ОТМГ) и УКБ-1

Показатель	Марка ПУ клея	
	УК _(ПК+ОТМГ)	УКБ-1
Прочность при отрыве (ст.3-ст.3), МПа	4,7	1,5
Прочность при сдвиге (ст.3-ст.3), МПа	3,6	1,7
Прочность при расслоении (кирза-кирза), кН/м	4,1	3,8

ПУ клей УК_(ПК+ОТМГ) прошел проверку в условиях компании «ТЕХНОНИКОЛЬ», по итогам которой был рекомендован для склеивания акустических панелей (Приложении В).

3.2.5 Разработка технологии получения пенополиуретанизоцианурата на основе продукта алкоголиза поликарбоната

Жёсткие ППУ относятся к числу крупнотоннажных промышленных полимерных материалов: мировой объём их производства в 2022 г. достиг порядка

6 млн т. При этом сегмент теплоизоляционных плит на основе пенополиуретанизоцианурата (ППУИР) демонстрирует наиболее высокие темпы роста. Значительные масштабы производства этих материалов делают их перспективным объектом для вовлечения продукта алкоголиза ПК в качестве вторичного полиольного компонента.

ППУИР на основе продукта алкоголиза системы (ПК+ОТМГ), названные ППУИР_(ПК+ОТМГ), получали смешением гидроксилсодержащего компонента с изоцианатным при изоцианатном индексе 400 %. Указанный индекс обеспечивал формирование изоциануратных структур в газонаполненном полимере. Основу гидроксилсодержащего компонента готовили, заменяя часть сложного олигоэфира СП-90/3/1 продуктом алкоголиза с последующим введением в смесь целевых добавок (рисунок 3.30).

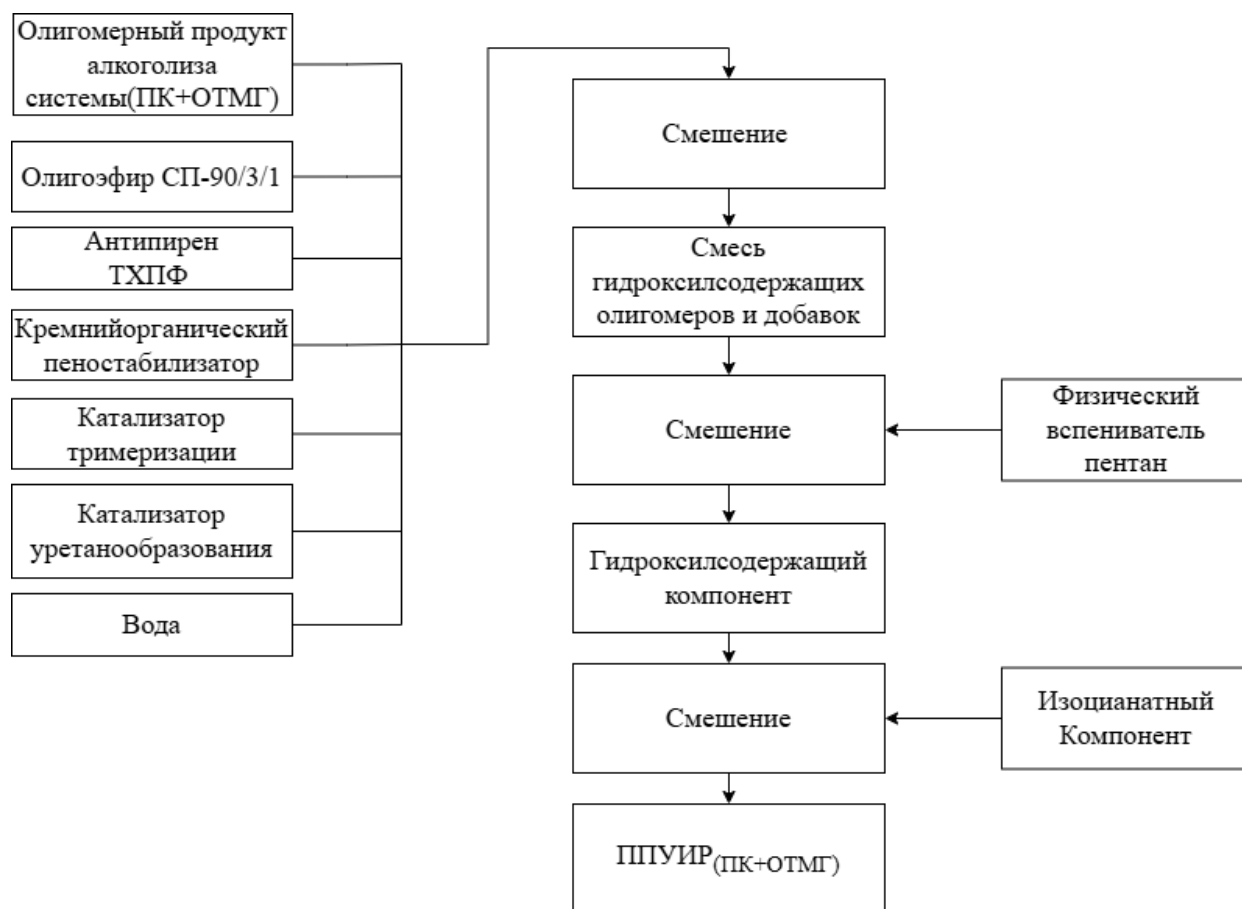


Рисунок 3.30 – Блок-схема технологического процесса получения ППУИР_(ПК+ОТМГ)

Технологические и эксплуатационные свойства ППУИР_(ПК+ОТМГ) в зависимости от содержания продукта алкоголиза (ПК+ОТМГ) представлены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Влияние количества продукта алкоголиза системы (ПК+ОТМГ) на свойства ППУИР_(ПК+ОТМГ)

Показатели	Требования*	Количество продукта алкоголиза системы (ПК+ОТМГ), замещающего олигоэфир СП-90/3/1, масс. %			
		0	20	40	60
Время старта, с	-	12	12	11	10
Время подъема, с	-	170	174	182	196
Кажущаяся плотность, кг/м ³	-	31,80	32,88	32,55	33,00
Содержание закрытых ячеек, %	-	98	98	95	83
Теплопроводность, Вт/(м·К)	Не более 0,023	0,023	0,023	0,023	0,024
Прочность на сжатие при 10% относительной деформации, кПа	Не менее 120	224	225	212	178
Водопоглощение при длительном полном погружении образцов на 28 суток, объем. %	Не более 1	0,54	0,54	0,62	1,09
Прочность на растяжение, кПа	-	222	220	221	219

*Требования, предъявляемые к теплоизоляционным плитам в соответствии с СТО 72746455-3.8.1-2017

Технологические характеристики, определяющие растекаемость композиции и скорость формирования пены, оценивали по технологической пробе при свободном вспенивании с фиксацией времени старта и времени подъема. Установлено, что увеличение содержания продукта алкоголиза сопровождается закономерным возрастанием времени подъема (со 170 до 196 с) при практически неизменном времени старта. Наблюдаемое замедление времени подъема с ростом содержания в композиции алкоголизата обусловлено как увеличением количества

ДФП (фенольные гидроксильные группы характеризуются пониженной реакционной способностью) в гидроксилсодержащем компоненте, так и уменьшением количества изоцианата, необходимого для вспенивания.

Введение продукта алкоголиза практически не сказывается на кажущейся плотности пенопластов, значения которой во всём исследованном диапазоне составов сохраняются в пределах 31,8–33,0 кг/м³.

Содержание закрытых пор с увеличением доли в композиции регенерированного сырья ≤ 40 % сохраняется на высоком уровне (95–98 %), тогда как его повышение выше указанного значения приводит к снижению концентрации закрытых ячеек. В свою очередь, снижение доли закрытых ячеек отражается на теплопроводности и водопоглощении материала. Теплопроводность при замещении олигоэфира СП-90/3/1 на продукт алкоголиза в количестве ≤ 40 % сохраняется на уровне базовой пены (0,023 Вт/(м·К)) и удовлетворяет требованию СТО (не более 0,023 Вт/(м·К)), однако при содержании регенерата более 40 % возрастает до 0,024 Вт/(м·К), превышая нормируемое значение. Аналогичная закономерность наблюдается с водопоглощением. Указанные эффекты являются прямым следствием раскрытия ячеек, что облегчает проникновение воды и снижает долю газонаполненных закрытых ячеек, определяющих низкую теплопроводность материала.

Прочность при сжатии при 10 %-ной линейной деформации монотонно снижается с увеличением доли продукта алкоголиза (с 224 до 178 кПа), что согласуется с понижением густоты сшивки полимерной матрицы. Вместе с тем даже при максимальном замещении полученное значение (178 кПа) существенно превышает требование СТО (не менее 120 кПа). Прочность при растяжении при этом практически не зависит от состава композиции, сохраняясь в пределах 219–222 кПа.

Таким образом, замещение базового олигоэфира на продукт алкоголиза в количестве ≤ 40 % позволяет получать ППУИР, удовлетворяющий всему комплексу требований СТО 72746455-3.8.1-2017, тогда как дальнейшее увеличение доли продукта приводит к выходу за пределы нормируемых значений по

теплопроводности и водопоглощению. Полученный результат указывает на возможность использования продукта алкоголиза ПК в качестве вторичного полиольного компонента при производстве теплоизоляционных панелей на основе ППУИР.

Пенополиизоцианурат ППУИР_(ПК+ОТМГ) прошел проверку в условиях компании «ТЕХНОНИКОЛЬ», по итогам которой был рекомендован для производства теплоизоляционных панелей (Приложении Г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана одностадийная технология получения ДФП-2, предусматривающая порционное введение гранулированных отходов ПК в нагретую до 180 °С смесь ЭГ, ЭК и катализатора K_2CO_3 при их соотношении $[1 \text{ структурное звено ПК}]/[ЭГ]/[ЭК]/[K_2CO_3] = 1/1,1/1,1/0,0015$ (патент РФ № 2836930). Технология не требует использования многократного избытка ЭГ, что позволяет достичь выхода целевого продукта в пересчёте на загруженное сырьё 70 масс. %, тогда как известные способы, основанные на единовременной загрузке полимера, обеспечивают выход 29–34 масс. %.

2. Предложен и экспериментально подтвержден механизм каталитического превращения ПК в ДФП-2 под действием ЭГ и ЭК. Установлено, что в гетерогенных условиях алкоголиз гранул ПК протекает по модели сужающегося ядра. Разрушение полимера сопровождается образованием продуктов с двумя фенольными группами, включая ДФП, а также продуктов с фенольной и гидроксиэтилкарбонатной группами, внутримолекулярная циклизация которой приводит к образованию ЭК. Этот процесс служит источником регенерации ЭК в системе. В свою очередь, фенольный гидроксил продуктов подвергается алкоксилированию под действием ЭК с образованием продуктов с гидроксиэтоксильной группой и выделением CO_2 . После перехода системы в гомогенное состояние указанные промежуточные продукты претерпевают превращение в моноэфир ДФП, который в дальнейшем алкоксилируется с образованием целевого продукта – ДФП-2.

3. Разработана одностадийная технология алкоголиза ПК, позволяющая получать гомогенный продукт, представляющий вязкую смесь ДФП и алифатических олигоэфиркарбонатдиолов. Технология предусматривает единовременное введение гранул ПК в нагретую до 180 °С смесь олигомера ОТМГ

и катализатора CH_3ONa при их соотношении $[\text{1 звено ПК}]/[\text{ОТМГ}]/[\text{CH}_3\text{ONa}] = 1/1,33/0,015$.

4. Установлен механизм каталитического алкоголиза ПК под действием ОТМГ. На начальном этапе разложение полимера протекает в гетерогенных условиях по модели сужающегося ядра с отщеплением от макромолекул ПК какДФП, так и арилкарбонатных продуктов с двумя фенольными группами и продуктов с фенольной и спиртовой гидроксильными группами. Первые при взаимодействии с избытком ОТМГ переходят во вторые с выделениемДФП, а вторые в результате переэтерификации теряют оставшийсяДФП и образуют алифатические олигоэфиркарбонатдиолы. Конечным продуктом процесса является смесьДФП и алифатических олигоэфиркарбонатдиолов различной молекулярной массы.

5. Разработаны конкурентоспособные полиуретановые материалы: лак УР-ДФП-2, клей $\text{УК}_{(\text{ПК}+\text{ОТМГ})}$ и пенополиуретанизоцианурат $\text{ППУИР}_{(\text{ПК}+\text{ОТМГ})}$, технология которых предусматривает использование продуктов химического превращения ПК. Предлагаемые технологии позволяют решать проблему сбережения природных ресурсов и снижения нагрузки на окружающую среду.

6. Разработан лабораторный технологический регламент на получение ароматического диолаДФП-2 и выпущена лабораторная партия указанного продукта. ПУ клей $\text{УК}_{(\text{ПК}+\text{ОТМГ})}$ и пенополиуретанизоцианурат $\text{ППУИР}_{(\text{ПК}+\text{ОТМГ})}$ с положительным результатом испытаны в производственных условиях российской компании «ТЕХНОНИКОЛЬ», что подтверждено актами испытаний № НЦ6 от 21.05.2026 и № НЦ7 от 21.05.2026. Клей рекомендован для склеивания акустических панелей, пенопласт рекомендован для производства теплоизоляционных панелей на основе ППУИР.

Перспективными направлениями дальнейшей разработки темы являются варьирование мольного соотношения реагентов при алкоголизе ПК, расширение круга гидроксилсодержащих ДА, а также создание технологий получения ПУ материалов на основе новых регенерированного сырья.

СПИСОК ИСПЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова, О. В. Поликарбонаты / О. В. Смирнова, С. Б. Ерофеева. – Москва: Химия, 1975. – 288 с.
2. Christopher, W. F. Polycarbonates / W. F. Christopher, D. W. Fox. – New York: Reinhold Pub. Corp, 1962. – 202 с.
3. Bottenbruch L. Engineering Thermoplastics: Polycarbonates, Polyacetals, Polyesters, Cellulose Esters / ed. by L. Bottenbruch, S. Anders. – Munich: Hanser Publishers, 1996. – 512 p.
4. Pat. 2692766 B1 EP, CPC C08G 64/30. Continuous process for the production of melt polycarbonate / Vic Fernandez I., Lyakhovych M., Ferrer Nadal S.; applicant and assignee SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V., Bergen op Zoom, Netherlands. - № EP 2692766 A1; prior. 30.07.2012; applic. 12382308.0; publ. 13.01.2016. – 23 p.
5. Polycarbonate (PC) Market Size & Share Outlook to 2031. – URL: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/pc-polycarbonate-market> (дата обращения: 10.06.2026). – Текст : электронный.
6. Мощность единственного российского производства поликарбонатов выросла до 100 тысяч тонн. – URL: <https://www.sibur.ru/kazanorgsintez/ru/press-center/moshchnost-edinstvennogo-rossiyskogo-proizvodstva-polikarbonatov-vyroslo-do-100-tysyach-tonn/> (дата обращения: 10.06.2026). – Текст : электронный.
7. Fukuoka S. Industrialization and Expansion of Green Sustainable Chemical Process: A Review of Non-phosgene Polycarbonate from CO₂ / S. Fukuoka, I. Fukawa, T. Adachi [et al.] // Organic Process Research & Development. – 2019. – Vol. 23. – № 2. – P. 145-169. DOI: 10.1021/acs.oprd.8b00391.
8. Ignatyev, I. A. Recycling of Polymers: A Review / I. A. Ignatyev, W. Thielemans, B. Vander Beke // ChemSusChem. – 2014. – Vol. 7. – № 6. – P. 1579-1593. DOI: 10.1002/cssc.201300898.

9. Singh, R. Chemical Degradation of Poly(bisphenol A carbonate) Waste Materials: A Review / R. Singh, S. Shahi, Geetanjali // *ChemistrySelect*. – 2018. – Vol. 3. – № 42. – P. 11957-11962. DOI: 10.1002/slct.201802577.
10. Li S. Recent advance in poly(bisphenol A carbonate) chemical recycling: catalysts, reaction strategies, and its applications / S. Li, G. Zhu, R. Yang [et al.] // *Chemical Synthesis*. – 2024. – T. 4. – № 4. DOI: 10.20517/cs.2024.80.
11. Achilias D. S. *Material Recycling: Trends and Perspectives* / ed. by D. S. Achilias. – Rijeka: IntechOpen, 2012. – 422 p.
12. Vom Saal, F. S. Update on the Health Effects of Bisphenol A: Overwhelming Evidence of Harm / F. S. Vom Saal, L. N. Vandenberg // *Endocrinology*. – 2021. – Vol. 162. – № 3. – P. bqaa171. DOI: 10.1210/endocr/bqaa171.
13. Lopes-Rocha L. An integrative review on the toxicity of Bisphenol A (BPA) released from resin composites used in dentistry / L. Lopes-Rocha, L. Ribeiro-Gonçalves, B. Henriques [et al.] // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. – 2021. – Vol. 109. – № 11. – P. 1942-1952. DOI: 10.1002/jbm.b.34843.
14. ASTM D7858-13. Standard Test Method for Determination of Bisphenol A in Soil, Sludge and Biosolids by Pressurized Fluid Extraction and Analyzed by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013. DOI:10.1520/D7858-13.
15. Zhao, X. Life Cycle Assessment of Microplastics Reveals Their Greater Environmental Hazards than Mismanaged Polymer Waste Losses / X. Zhao, F. You // *Environmental Science & Technology*. – 2022. – Vol. 56. – № 16. – P. 11780-11797. DOI: 10.1021/acs.est.2c01549.
16. Skugoreva S. G. Possibility of disposal of plastic waste using micromycetes *Fusarium solani* and *Trichoderma lignorum* / S. G. Skugoreva, E. A. Gornostaeva, A. A. Burkov [et al.] // *Theoretical and Applied Ecology*. – 2021. – № 4. – P. 193–202. DOI:10.25750/1995-4301-2021-4-193-202.
17. Голубева, М. А. Совместная каталитическая переработка полиэтилентерефталата и поликарбоната в ароматические углеводороды на

фосфиде никеля / М. А. Голубева, М. Мухтарова // Нефтехимия. – 2025. – Т. 65. – № 2. – С. 128–133. DOI:10.31857/S0028242125020057.

18. Сурков, А. А. Переработка отходов потребления поликарбоната с получением сорбционных материалов для обезвреживания сточных вод нефтехимических производств : специальность 03.02.08 «Экология (по отраслям)» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Сурков Алексей Александрович ; Ивановский государственный химико-технологический университет. – Иваново, 2013. – 163 с.

19. ISO 15270:2008. Plastics — Guidelines for the recovery and recycling of plastics waste. – Geneva: ISO, 2008. – 14 p.

20. Singh N. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications / N. Singh, D. Hui, R. Singh [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2017. – Vol. 115. – P. 409–422. DOI:10.1016/j.compositesb.2016.09.013.

21. Tuna, B. Investigation into the Reprocessability of Polycarbonate/Organoclay Nanocomposites / B. Tuna // Polymers. – 2026. – Vol. 18. – № 1. – P. 67. DOI: 10.3390/polym18010067.

22. Schlummer M. Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management / M. Schlummer, L. Gruber, A. Mäurer [et al.] // Chemosphere. – 2007. – Vol. 67. – № 9. – P. 1866–1876. DOI:10.1016/j.chemosphere.2006.05.077.

23. Gioia C. Chemical recycling of post-consumer compact discs towards novel polymers for powder coating applications / C. Gioia, M. Vannini, A. Celli [et al.] // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – № 37. – P. 31462–31469. DOI: 10.1039/C6RA06147H.

24. Antonakou E. V. Pyrolysis and catalytic pyrolysis as a recycling method of waste CDs originating from polycarbonate and HIPS / E. V. Antonakou, K. G. Kalogiannis, S. D. Stephanidis [et al.] // Waste Management. – 2014. – Vol. 34. – № 12. – P. 2487–2493. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.08.014.

25. Seewoo B. J. Impacts associated with the plastic polymers polycarbonate, polystyrene, polyvinyl chloride, and polybutadiene across their life cycle: A review / B.

J. Seewoo, E. V. S. Wong, Y. R. Mulders [et al.] // *Heliyon*. – 2024. – Vol. 10. – № 12. – Art. № e32912. DOI:10.1016/j.heliyon.2024.e32912.

26. Diepens, M. Photodegradation of bisphenol A polycarbonate / S. Fukuoka, I. Fukawa, T. Adachi [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – Vol. 92. – № 3. – P. 397-406. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.12.003.

27. Gandhi K. Acceleration parameters for polycarbonate under blue LED photo-thermal aging conditions / K. Gandhi, C. L. Hein, R. van Heerbeek, J. E. Pickett // *Polymer Degradation and Stability*. – 2019. – Vol. 164. – P. 69–74. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2019.04.001.

28. Wu D. Prediction of polycarbonate degradation in natural atmospheric environment of China based on BP-ANN model with screened environmental factors / D. Wu, D. Zhang, S. Liu [и др.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 399. – Art. № 125878. DOI:10.1016/j.cej.2020.125878.

29. Pérez J. M. Effect of reprocessing and accelerated ageing on thermal and mechanical polycarbonate properties / J. M. Pérez, J. L. Vilas, J. M. Laza [et al.] // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2010. – Vol. 210. – № 5. – P. 727-733. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2009.12.009.

30. Eggenhuisen, T. M. Degradation Mechanisms of Aromatic Polycarbonate / T. M. Eggenhuisen, T. L. Hoeks // *Reliability of Organic Compounds in Microelectronics and Optoelectronics: From Physics-of-Failure to Physics-of-Degradation* / ed. by W. D. van Driel, M. Yazdan Mehr. – Cham : Springer, 2022. – P. 33–52. DOI:10.1007/978-3-030-81576-9_2.

31. Artham, T. Biodegradation of aliphatic and aromatic polycarbonates / T. Artham, M. Doble // *Macromolecular Bioscience*. – 2008. – Vol. 8. – № 1. – P. 14-24. DOI: 10.1002/mabi.200700106.

32. Arefian, M. Polycarbonate biodegradation by newly isolated *Bacillus* strains / M. Arefian, A. Tahmourespour, M. Zia // *Archives of Environmental Protection*. – 2020. Vol. 46. – № 1. – P. 14-20. DOI: 10.24425/aep.2020.132521.

33. Ragaert, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste / K. Ragaert, L. Delva, K. Van Geem // *Waste Management*. – 2017. – Vol. 69. – P. 24-58. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.
34. Lamtai A. Mechanical Recycling of Thermoplastics: A Review of Key Issues / A. Lamtai, S. Elkoun, M. Robert [et al.] // *Waste*. – 2023. – Vol. 1. – № 4. – P. 860-883. DOI: 10.3390/waste1040050.
35. Al-Salem, S. M. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review / S. M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens // *Waste Management*. – 2009. – Vol. 29. – № 10. – P. 2625-2643. DOI: 10.1016/j.wasman.2009.06.004.
36. Hopewell, J. Plastics recycling: challenges and opportunities / J. Hopewell, R. Dvorak, E. Kosior // *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*. – 2009. – Vol. 364. – № 1526. – P. 2115-2126. DOI: 10.1098/rstb.2008.0311.
37. Maris J. Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes / J. Maris, S. Bourdon, J.-M. Brossard [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2018. – Vol. 147. – P. 245-266. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.001.
38. Cui, J. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review / J. Cui, E. Forssberg // *Journal of Hazardous Materials*. – 2003. – Vol. 99. – № 3. – P. 243-263. DOI: 10.1016/S0304-3894(03)00061-X.
39. Yu, E. Separation and Solvent Based Material Recycling of Polycarbonate from Electronic Waste / E. Yu, K. Jan, W.-T. Chen // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2023. – Vol. 11. – № 34. – P. 12759-12770. DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c03152.
40. Ronkay, F. Effect of recycling on the rheological, mechanical and optical properties of polycarbonate / F. Ronkay // *Acta Polytechnica Hungarica*. – 2013. – Vol. 10. – № 1. – P. 209-220.
41. Dai, L. Pyrolysis technology for plastic waste recycling: A state-of-the-art review / L. Dai, N. Zhou, Y. Lv [et al.] // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2022. – Vol. 93. – Art. № 101021. DOI:10.1016/j.pecs.2022.101021.

42. Anuar Sharuddin, S. D. A review on pyrolysis of plastic wastes / S. D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, M. K. Aroua // *Energy Conversion and Management*. – 2016. – Vol. 115. – P. 308-326. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.02.037.
43. Jang, B. N. A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate / B. N. Jang, C. A. Wilkie // *Polymer Degradation and Stability*. – 2004. – Vol. 86. – № 3. – P. 419-430. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.05.009.
44. Siddiqui, M. N. Pyrolysis mechanism and thermal degradation kinetics of poly(bisphenol A carbonate)-based polymers originating in waste electric and electronic equipment / M. N. Siddiqui, H. H. Redhwi, E. V. Antonakou, D. S. Achilias // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2018. – Vol. 132. – P. 123-133. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.03.008.
45. Apaydin-Varol, E. Pyrolysis kinetics and thermal decomposition behavior of polycarbonate - a TGA-FTIR study / E. Apaydin-Varol, S. Polat, A. Putun // *Thermal Science*. – 2014. – Vol. 18. – № 3. – P. 833-842. DOI: 10.2298/TSCI1403833A.
46. McNeill, I. C. Thermal degradation of polycarbonates: Reaction conditions and reaction mechanisms / I. C. McNeill, A. Rincon // *Polymer Degradation and Stability*. – 1993. – Vol. 39. – № 1. – P. 13-19. DOI: 10.1016/0141-3910(93)90119-4.
47. Montaudo, G. Thermal decomposition processes in bisphenol a polycarbonate / G. Montaudo, C. Puglisi // *Polymer Degradation and Stability*. – 1992. – Vol. 37. – № 1. – P. 91-96. DOI: 10.1016/0141-3910(92)90097-O.
48. Montaudo, G. Further studies on the thermal decomposition processes in polycarbonates / G. Montaudo, C. Puglisi, R. Rapisardi, F. Samperi // *Polymer Degradation and Stability*. – 1991. – Vol. 31. – № 2. – P. 229-246. DOI: 10.1016/0141-3910(91)90078-6.
49. Chiu, S.-J. Effect of metal chlorides on thermal degradation of (waste) polycarbonate / S.-J. Chiu, S.-H. Chen, C.-T. Tsai // *Waste Management*. – 2006. – Vol. 26. – № 3. – P. 252-259. DOI: 10.1016/j.wasman.2005.03.003.

50. Miandad, R. Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review /, M. A. Barakat, A. S. Aburizaiza [et al.] // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2016. – Vol. 102. – P. 822-838. DOI: 10.1016/j.psep.2016.06.022.
51. Wang, J. Converting polycarbonate and polystyrene plastic wastes into aromatic hydrocarbons via catalytic fast co-pyrolysis / J. Wang, J. Jiang, X. Wang [et al.]// *Journal of Hazardous Materials*. – 2020. – Vol. 386. – Art. № 121970. DOI:10.1016/j.jhazmat.2019.121970.
52. Tang H. Synthesis of jet fuel range high-density polycycloalkanes with polycarbonate waste / H. Tang, Y. Hu, G. Li [et al.] // *Green Chemistry*. – 2019. – Vol. 21. – № 14. – P. 3789-3795. DOI: 10.1039/C9GC01627A.
53. Zhuo, C. Upcycling waste plastics into carbon nanomaterials: A review / C. Zhuo, Y. A. Levendis // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – Vol. 131. – № 4. – P. app.39931. DOI: 10.1002/app.39931.
54. Сурков, А. А. Синтез углеродных сорбентов из отходов поликарбоната методом химической активации / А. А. Сурков, И. С. Глушанкова, Н. А. Балабенко. – 2012. – Т. 9. – С. 175-177.
55. Liu M. Degradation of waste polycarbonate via hydrolytic strategy to recover monomer (bisphenol A) catalyzed by DBU-based ionic liquids under metal- and solvent-free conditions / M. Liu, J. Guo, Y. Gu [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2018. – Vol. 157. – P. 9-14. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.09.018.
56. Pavlov N. N. The kinetics and mechanism of hydrolytic degradation of polycarbonate in aqueous potassium hydroxide solutions / N. N. Pavlov, A. A. Khokhlov, T. Ye. Rudakova, S. S. Kuleva // *Polymer Science U.S.S.R.* – 1976. – Vol. 18. – № 7. – P. 1822-1827. DOI: 10.1016/0032-3950(76)90314-2.
57. Tagaya H. Decomposition of polycarbonate in subcritical and supercritical water / H. Tagaya, K. Katoh, J. Kadokawa, K. Chiba // *Polymer Degradation and Stability*. –1999. –Vol. 64. – № 2. – P. 289-292. DOI: 10.1016/S0141-3910(98)00204-3.
58. Pan, Z. Hydrolysis of polycarbonate in sub-critical water in fused silica capillary reactor with in situ Raman spectroscopy / Z. Pan, I.-M. Chou, R. C. Burruss // *Green Chemistry*. – 2009. – Vol. 11. – № 8. – P. 1105. DOI: 10.1039/b904810n.

59. Watanabe M. Chemical recycling of polycarbonate in high pressure high temperature steam at 573 K / M. Watanabe, Y. Matsuo, T. Matsushita [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2009. – Vol. 94. – № 12. – P. 2157-2162. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.09.010.
60. Grause G. High-value products from the catalytic hydrolysis of polycarbonate waste / G. Grause, N. Tsukada, W. J. Hall [et al.] // *Polymer Journal*. – 2010. – Vol. 42. – № 6. – P. 438-442. DOI: 10.1038/pj.2010.21.
61. Song X. Hydrolysis of polycarbonate catalyzed by ionic liquid [Bmim][Ac] /, F. Liu, L. Li [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2013. – Vols. 244-245. – P. 204-208. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.11.044.
62. Grause G. Pyrolytic hydrolysis of polycarbonate in the presence of earth-alkali oxides and hydroxides / G. Grause, K. Sugawara, T. Mizoguchi, T. Yoshioka // *Polymer Degradation and Stability*. – 2009. – Vol. 94. – № 7. – P. 1119-1124. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.014.
63. Huang W. Degradation of polycarbonate to produce bisphenol A catalyzed by imidazolium-based DESs under metal and solvent-free conditions / W. Huang, H. Wang, W. Hu [et al.] // *RSC Advances*. – 2021. – Vol. 11. – № 3. – P. 1595-1604. DOI: 10.1039/D0RA09215K.
64. Mormann, W. Ammonolysis of Polycarbonates with (Supercritical) Ammonia: An alternative for Chemical Recycling / / W. Mormann // *Advances in Polycarbonates ACS Symposium Series*. – Vol. 898. – P. 2005-. DOI: 10.1021/bk-2005-0898.ch018.
65. Hatakeyama, K. Chemical recycling of polycarbonate in dilute aqueous ammonia solution under hydrothermal conditions / K. Hatakeyama, T. Kojima, T. Funazukuri // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. – 2014. – Vol. 16. – № 1. – P. 124-130. DOI: 10.1007/s10163-013-0151-8.
66. Arai R. Reaction kinetics of hydrothermal depolymerization of poly(ethylene naphthalate), poly(ethylene terephthalate), and polycarbonate with aqueous ammonia solution / R. Arai, K. Zenda, K. Hatakeyama [et al.] // *Chemical Engineering Science*. – 2010. – Vol. 65. – № 1. – P. 36-41. DOI: 10.1016/j.ces.2009.03.023.

67. Iannone F. Ionic liquids/ZnO nanoparticles as recyclable catalyst for polycarbonate depolymerization / F. Iannone, M. Casiello, A. Monopoli [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2017. – Vol. 426. – P. 107-116. DOI: 10.1016/j.molcata.2016.11.006.
68. Singh, S. Direct extraction of carbonyl from waste polycarbonate with amines under environmentally friendly conditions: scope of waste polycarbonate as a carbonylating agent in organic synthesis / S. Singh, Y. Lei, A. Schober // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 5. – № 5. – P. 3454-3460. DOI: 10.1039/C4RA14319A.
69. Hata S. Chemical conversion of poly(carbonate) to 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI) and bisphenol A: a practical approach to the chemical recycling of plastic wastes / S. Hata, H. Goto, E. Yamada, A. Oku // *Polymer*. – 2002. – Vol. 43. – № 7. – P. 2109-2116. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00800-X.
70. Hata S. Viable utilization of polycarbonate as a phosgene equivalent illustrated by reactions with alkanedithiols, mercaptoethanol, aminoethanethiol, and aminoethanol: A solution for the issue of carbon resource conservation / S. Hata, H. Goto, S. Tanaka, A. Oku // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – Vol. 90. – № 11. – P. 2959-2968. DOI: 10.1002/app.12936.
71. Wu C.-H. 100% Atom-Economy Efficiency of Recycling Polycarbonate into Versatile Intermediates / C.-H. Wu, L.-Y. Chen, R.-J. Jeng, S. A. Dai // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – Vol. 6. – № 7. – P. 8964-8975. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01326.
72. Пат. 2500662 С1 Российская Федерация, МПК C08J 11/10, C08G 64/42, C07C 39/16, C07C 37/52. Способ химической утилизации отходов поликарбонатов / В. М. Балакин, С. В. Ислентьев, Д. Ш. Гарифуллин; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО «УГЛТУ» - № 2012147122/04; заявл. 06.11.2012; опубл. 10.12.2013. - Бюл. № 34–2013.
73. Gilbert E. A. The organic chemistry behind the recycling of poly(bisphenol-A carbonate) for the preparation of chemical precursors: A review / E. A. Gilbert, M. L. Polo, J. M. Maffi [et al.] // *Journal of Polymer Science*. – 2022. – Vol. 60. – № 24. – P. 3284-3317. DOI: 10.1002/pol.20220119.

74. Chiu, S.-J. Monomer recovery from polycarbonate by methanolysis / S.-J. Chiu, C.-T. Tsai, Y.-K. Chang // *e-Polymers*. – 2008. – Vol. 8. – № 1. – P. 132. DOI: 10.1515/epoly.2008.8.1.1516.
75. Huang J. Study on depolymerization of polycarbonate in supercritical ethanol / J. Huang, K. Huang, Q. Zhou [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – Vol. 91. – № 10. – P. 2307–2314. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.012.
76. Piñero-Hernanz, R. Nonstationary model of the semicontinuous depolymerization of polycarbonate / R. Piñero-Hernanz, J. García-Serna, M. J. Cocero // *AIChE Journal*. – 2006. – Vol. 52. – № 12. – P. 4186-4199. DOI: 10.1002/aic.11025.
77. Ikenaga K. Depolymerization of polycarbonate by methanol under pressurized microwave irradiation / K. Ikenaga, K. Higuchi, S. Kohri, K. Kusakabe // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 458. – № 1. – P. 012037. DOI: 10.1088/1757-899X/458/1/012037.
78. Hu, L.-C. Alkali-catalyzed methanolysis of polycarbonate. A study on recycling of bisphenol A and dimethyl carbonate / L.-C. Hu, A. Oku, E. Yamada // *Polymer*. – 1998. – Vol. 39. – № 16. – P. 3841-3845. DOI: 10.1016/S0032-3861(97)10298-1.
79. Liu F.-S. Methanolysis and Hydrolysis of Polycarbonate Under Moderate Conditions / F.-S. Liu, Z. Li, S.-T. Yu [et al.] // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2009. – Vol. 17. – № 3. – P. 208-211. DOI: 10.1007/s10924-009-0140-0.
80. Samuilov, A. Ya. Methanolysis of Polycarbonate Waste as a Method of Regenerating Monomers for Polycarbonate Synthesis / A. Ya. Samuilov, M. V. Korshunov, Ya. D. Samuilov // *Polymer Science, Series B*. – 2020. – Vol. 62. – № 4. – P. 411-415. DOI: 10.1134/S1560090420030136.
81. Quaranta, E. Depolymerization of poly(bisphenol A carbonate) under mild conditions by solvent-free alcoholysis catalyzed by 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene as a recyclable organocatalyst: a route to chemical recycling of waste polycarbonate / E. Quaranta, D. Sgherza, G. Tartaro // *Green Chemistry*. – 2017. – Vol. 19. – № 22. – P. 5422-5434. DOI: 10.1039/C7GC02063E.

82. Do, T. Chemical recycling of poly(bisphenol A carbonate): 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]-dec-5-ene catalyzed alcoholysis for highly efficient bisphenol A and organic carbonate recovery / T. Do, E. R. Baral, J. G. Kim // *Polymer*. – 2018. – Vol. 143. – P. 106-114. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.04.015.

83. Alberti, C. Depolymerization of End-of-Life Poly(bisphenol A carbonate) via 4-Dimethylaminopyridine-Catalyzed Methanolysis / C. Alberti, S. Enthaler // *Waste and Biomass Valorization*. – 2020. – Vol. 11. – № 9. – P. 4621-4629. DOI: 10.1007/s12649-019-00794-8.

84. Liu M. Pushing the Limits in Alcoholysis of Waste Polycarbonate with DBU-Based Ionic Liquids under Metal- and Solvent-Free Conditions / M. Liu, J. Guo, Y. Gu [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – Vol. 6. – № 10. – P. 13114-13121. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b02650.

85. Liu F. Novel succinimide-based ionic liquids as efficient and sustainable media for methanolysis of polycarbonate to recover bisphenol A (BPA) under mild conditions / F. Liu, J. Guo, P. Zhao, M. Jia, M. Liu, J. Gao // *Polymer Degradation and Stability*. – 2019. – Vol. 169. – Art. № 108996. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2019.108996.

86. Song X. Methanolysis of polycarbonate into valuable product bisphenol A using choline chloride-based deep eutectic solvents as highly active catalysts / X. Song, W. Hu, W. Huang [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 388. – Art. № 124324. DOI:10.1016/j.cej.2020.124324.

87. Yang Y. Mesoporous electronegative nanocomposites of SBA-15 with CaO–CeO₂ for polycarbonate depolymerization / Y. Yang, C. Wang, F. Liu [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2019. – Vol. 54. – № 13. – P. 9442-9455. DOI: 10.1007/s10853-019-03560-2.

88. Liu F. Synergistic catalysis over hollow CeO₂-CaO-ZrO₂ nanostructure for polycarbonate methanolysis with methanol /, Y. Xiao, X. Sun [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 369. – P. 205-214. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.048.

89. Pat. 6262210 US, CPC C08G 64/20; C07C 68/06; C08G 64/04; C08K 3/04. Process for producing aromatic carbonates / Tojo M., Oonishi K., Komiya K.; applicant

and assignee ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA, Japan. - prior. 16.09.1997; applic. 09/445,982; publ. 17.07.2001. – 40 p.

90. Alberti, C. Recycling of End-of-Life Poly(bisphenol A carbonate) via Alkali Metal Halide-Catalyzed Phenolysis / C. Alberti, F. Scheliga, S. Enthaler // *ChemistryOpen*. – 2019. – Vol. 8. – № 7. – P. 822-827. DOI: 10.1002/open.201900149.

91. Kim D. Kinetics of Polycarbonate Glycolysis in Ethylene Glycol / D. Kim, B.-K. Kim, Y. Cho, M. Han, B.-S. Kim // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2009. – Vol. 48. – № 2. – P. 685–691. DOI:10.1021/ie8010947.

92. Коршунов, М. В. Химический рециклинг поликарбонатов в среде двухатомных спиртов / М. В. Коршунов, Я. Д. Самуилов, А. Я. Самуилов // *Вестник Технологического Университета*. – 2017. – Т. 20. – № 21. – С. 48-52.

93. Kurneshova, T. A. Studying the Main Laws Governing the Base-Catalyzed Glycolysis of Polycarbonate Plastics / T. A. Kurneshova, V. N. Sapunov, M. P. Sergeenkova [et al.] // *Catalysis in Industry*. – 2025. – Vol. 17. – № 1. – P. 56–65. DOI:10.1134/S2070050424700405.

94. Oku, A. Chemical conversion of poly(carbonate) to bis(hydroxyethyl) ether of bisphenol A. An approach to the chemical recycling of plastic wastes as monomers / A. Oku, S. Tanaka, S. Hata // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41. – № 18. – P. 6749-6753. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00014-8.

95. Lin C.-H. Novel chemical recycling of polycarbonate (PC) waste into bis-hydroxyalkyl ethers of bisphenol A for use as PU raw materials / C.-H. Lin, H.-Y. Lin, W.-Z. Liao, S. A. Dai // *Green Chem*. – 2007. – Vol. 9. – № 1. – P. 38-43. DOI: 10.1039/B609638G.

96. Nikje, M. M. A. Glycolysis of polycarbonate wastes with microwave irradiation / M. M. A. Nikje // *Polimery*. – 2011. – Т. 56. – № 05. – С. 381-384. DOI: 10.14314/polimery.2011.381.

97. Rosi L. Synthesis of dianols or BPA through catalytic hydrolysis/glycolysis of waste polycarbonates using a microwave heating / L. Rosi, M. Bartoli, A. Undri [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2015. – Vol. 408. – P. 278-286. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.07.027.

98. Quaranta, E. Chemical Recycling of Poly(bisphenol A carbonate) by Glycolysis under 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene Catalysis / E. Quaranta, C. C. Minischetti, G. Tartaro // ACS Omega. – 2018. – Vol. 3. – № 7. – P. 7261-7268. DOI: 10.1021/acsomega.8b01123.
99. Kurneshova T. A. Kinetic regularities of Lewis Acid-catalysed glycolysis of polycarbonate / T. A. Kurneshova, G. V. Dzhabarov, V. N. Sapunov, [et al.]. – In Review, 2023. DOI: 10.21203/rs.3.rs-2742111/v1.
100. Nifant'ev I. E. Chemical recycling and upcycling of poly(Bisphenol A carbonate) via metal acetate catalyzed glycolysis / I. E. Nifant'ev, D. A. Pyatakov, A. N. Tavtorkin, P. V. Ivchenko // Polymer Degradation and Stability. – 2023. – Vol. 207. – Art. № 110210. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.110210.
101. Pant, D. Polycarbonate Waste Management using Glycerol / D. Pant // Process Safety and Environmental Protection. – 2016. – Vol. 100. – P. 281-287. DOI: 10.1016/j.psep.2015.12.012.
102. Olazabal I. Upcycling of BPA-PC into trimethylene carbonate by solvent assisted organocatalysed depolymerisation / I. Olazabal, E. Luna, S. De Meester [et al.] // Polymer Chemistry. – 2023. – Vol. 14. – № 19. – P. 2299-2307. DOI: 10.1039/D3PY00441D.
103. Onida K. Chemical upcycling of poly(bisphenol A carbonate) to vinylene carbonates through organocatalysis / K. Onida, M. Fayad, S. Norsic [et al.] // Green Chemistry. – 2023. – Vol. 25. – № 11. – P. 4282-4291. DOI: 10.1039/D2GC04413G.
104. Paruzel A. Rigid Polyurethane Foam Fabrication Using Medium Chain Glycerides of Coconut Oil and Plastics from End-of-Life Vehicles / A. Paruzel, S. Michałowski, J. Hodan [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – Vol. 5. – № 7. – P. 6237-6246. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b01197.
105. Saito, K. One-Step Conversion of Bisphenol A Polycarbonate into Aliphatic Polycarbonate Polyols for Recyclable Polyurethane Production / K. Saito, P. Schara, F. Eisenreich, Ž. Tomović // Chemistry – A European Journal. – 2025. – Vol. 31. – № 46. – Art. № e202501819. DOI:10.1002/chem.202501819.

106. Saito, K. From plastic waste to polymer electrolytes for batteries through chemical upcycling of polycarbonate / K. Saito, C. Jehanno, L. Meabe [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Vol. 8. – № 28. – P. 13921-13926. DOI: 10.1039/D0TA03374J.

107. Lubczak, J. A One-pot Multicomponent Reaction for the Synthesis of Oligoetherols with Azacyclic Rings / J. Lubczak, R. Lubczak, I. Zarzyka // *Acta Chimica Slovenica*. – 2017. – С. 858-864. DOI: 10.17344/acsi.2017.3495.

108. Исакова Н. А. Анализ продуктов производства синтетических каучуков / Н. А. Исакова, В. Ф. Поликарпова, Р. А. Могилевская [и др.]. – Москва, Ленинград: Химия. Ленингр. отд-ние, 1964. – 316 с

109. Ionescu, M. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes / M. Ionescu. – Shawbury: Rapra Technology, 2005. – 586 p.

110. Pat. 6211259 US, CPC C08G 18/6677; C08G 2110/0025; C08G 2110/005; C08G 2110/0083. Low volatile reinforcing system / Borden K. A., Anderson R. E. Jr., Yusko K. M., Reynolds R. S.; applicant and assignee ARISTECH ACRYLICS LLC. - prior. 01.02.1999; applic. 09/241,550; publ. 03.04.2001. – 15 p.

111. Пат. 2771899 С1 Российская Федерация, МПК C08G 18/42, C08G 18/66, C08G 18/76. Способ получения термопластичного полиуретана / И. Н. Бакирова, Т. А. Минеева; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВО «КНИТУ» - № 2021117898; заявл. 21.06.2021; опубл. 13.05.2022. - Бюл. № 14–2022.

112. Bakirova, I. N. Synthesis of thermoplastic polyurethane using aromatic diols as a chain extender and development of adhesive compositions based on it / I. N. Bakirova, T. A. Mineeva // *ChemChemTech*. – 2024. – Vol. 67. – № 11. – P. 106–113. DOI:10.6060/ivkkt.20246711.7040.

113. Mineeva, T. A. Cast Molded Polyurethane Elastomer Prepared by Using Aromatic Diol as a Chain Extender / T. A. Mineeva, I. N. Bakirova, T. R. Safiullina // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2024. – Vol. 94. – № 4. – P. 866-871. DOI: 10.1134/S1070363224040133.

114. Bakirova, I. N. Modification of castable polyurethane with hydroxyethylated diphenylolpropane / I. N. Bakirova, N. V. Galkina // *Russian Journal of Applied*

Chemistry. – 2017. – Vol. 90. – № 9. – P. 1545-1548. DOI: 10.1134/S1070427217090269.

115. Pat. 6248492 US, CPC G03G 7/0093; G03G 9/0902; C04B 41/4568; C04B 41/81; C03C 17/008. Method for electrostatographically producing master images for decoration of ceramic objects / Tavernier S., Op De Beeck W., Heitzmann D.; applicant and assignee XEIKON NV. - prior. 24.12.1996; applic. 09/249,812; publ. 19.06.2001. – 11 p.

116. Pat. 6071664 US, CPC G03G 9/08755; G03G 9/08782; G03G 9/08791; G03G 9/08793; G03G 9/08795; G03G 9/08797. Toner particles containing a mixture of a modified linear polymer, a cross-linked polymer and a wax / Tavernier S., Op de Beeck W., De Meutter S., Tersago G.; applicant and assignee AGFA-GEVAERT N.V., Mortsels, Belgium. - prior. 31.10.1997; applic. 09/177,504; publ. 06.06.2000. – 10 p.

117. Pat. 6114077 US, CPC G03G 9/08755; G03G 9/08782; G03G 9/09708. White toner composition / Voets R., Tavernier S., Delen G.; applicant and assignee AGFA-GEVAERT N.V., Mortsels, Belgium. - prior. 31.07.1998; applic. 09/345,777; publ. 05.09.2000. – 7 p.

118. Pat. 5985503 US, CPC G03G 13/16; G03G 15/344; G03G 7/008; G03G 9/0821; G03G 9/08795; B29C 45/14688. Electrostatographic method for the production of transfer images / Op de Beeck W., Daems E., Ducheyne F., Boets M.; applicant and assignee AGFA-GEVAERT N.V., Mortsels, Belgium. - prior. 11.03.1997; applic. 09/026,125; publ. 16.11.1999. – 6 p.

119. Paserb, M. A. New aromatic oligoesters and their use in the synthesis of heat-resistant polyurethane coatings / M. A. Paserb, I. N. Bakirova, V. I. Valuev // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – Vol. 87. – № 3. – P. 303-306. DOI: 10.1134/S1070427214030100.

120. Paserb, M. A. Oligoesters on the basis of hydroxyethylated derivatives of 4,4'-(propan-2,2-diyl)diphenol / M. A. Paserb, I. N. Bakirova // Russian Journal of General Chemistry. – 2014. – Vol. 84. – № 6. – P. 1091-1094. DOI: 10.1134/S1070363214060061.

121. Пасерб, М. А. Синтез сложных ароматических олигоэфирдиолов и термостойких полиуретановых лаков на их основе / М. А. Пасерб, И. Н. Бакирова, А. Я. Самуилов // Бутлеровские Сообщения. – 2013. – Т. 33. – № 1. – С. 93-96.

122. Pat. 6624333 US, CPC C07C 41/03; B01J 31/0267; B01J 2231/48. Method for producing bisphenol alcoxylates / Koser S., Mundinger K., Kasel W., Kingma A. J., Dockner T.; applicant and assignee BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, Germany. - prior. 22.06.1999; applic. 09/926,814; publ. 23.09.2003. – 5 p..

123. Pat. 9056963 US, CPC C08K 5/13; C07C 43/23; C07C 37/14; C07C 43/20; C09D 7/001; C07C 41/03. Low residual bisphenol A alcoxylated materials, their preparation and use thereof / Ritz R. L.; applicant and assignee MILLIKEN & COMPANY, Spartanburg, SC. - № US 2015/0122150 A1; prior. 06.12.2011; applic. 14/594,271; publ. 16.06.2015. – 6 p.

124. Pat. 110294666A CN, C07C 43/205, C07C 41/16 Preparation method of bisphenol A bis-alkylene etherified polyol, and bisphenol A bis-alkylene etherified polyol prepared by preparation method. / W. Zheng, M. Hong; applic.22.03.18. – 10 p.

125. Pat. 4261922 US, CPC C07C 41/16; C07C 309/00. Process for alkoxylation of phenols / Kem K. M.; applicant and assignee THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, MI. - prior. 26.07.1979; applic. 06/060,944; publ. 14.04.1981. – __ p. Pat. 4261922 US, CPC C07C 41/16; C07C 309/00. Process for alkoxylation of phenols / Kem K. M.; applicant and assignee THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, MI. - prior. 26.07.1979; applic. 06/060,944; publ. 14.04.1981. – 5 p.

126. Pat. 8110710 US, CPC CD7C 43/02; CD7C4I/OI. Process for producing bis-alkoxylated diols of bisphenol A from spent polycarbonate discs (PC) or PC waste / Dai S. A., Lin C.-H., Lin H.-Y., Liao W.-Z.; applicant and assignee NATIONAL CHUNG-HSING UNIVERSITY, Taichung, Taiwan. - № US 2008/0255395 A1; prior. 31.10.2006; applic. 11/978,561; publ. 07.02.2012. – 8 p.

127. Pat. 5288923 US, CPC CO7C 41/01; CO7C 315/04. Preparation of ethers of diphenols / Fennhoff G., Jacob W., Ehlert M.; applicant and assignee BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, Germany. - prior. 16.10.2008; applic. 10,726; publ. 22.02.1994. – 3 p.

128. Пат. 2836930 С1 Российская Федерация, МПК С07С 41/16, С07С 43/23. Способ получения 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанола / Б. Г. Садеков, И. Н. Бакирова; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВО «КНИТУ» - № 2024122359; заявл. _06.08.2024; опубл. 24.03.2025. - Бюл. № 9–2025.

129. Садеков, Б. Г. Разработка технологии химического рециклинга поликарбоната в 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанол / Б. Г. Садеков, И. Н. Бакирова // Бутлеровские Сообщения. – 2024. – Т. 80. – № 11. – С. 46-53. DOI: DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-11-46.

130. Садеков, Б.Г. Химическая деструкция отходов поликарбоната в 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанол. / Б.Г. Садеков, И.Н. Бакирова // Актуальные проблемы науки о полимерах: материалы IV Всерос. науч. конф. (с междунар. участием) преподавателей и студентов вузов. – Казань : КНИТУ, 2024. – С. 648–649.

131. Садеков, Б.Г. Получение гидроксиэтилированного дифенилолпропана химическим рециклингом поликарбоната. / Б.Г. Садеков, И.Н. Бакирова // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XXI междунар. науч.-практ. конф. – Нальчик : Изд-во «Принт Центр», 2025. – С. 248.

132. Беллами, Л. Д. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Д. Беллами, В. М. Акимов, Ю. А. Пентин. – 2-е изд., перераб. и расшир. – Москва : Изд-во иностр. лит, 1963. – 590 с.

133. Садеков, Б. Г. Кинетика превращения поликарбоната в 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(4,1-фениленокси)]диэтанол / Б. Г. Садеков, И. Н. Бакирова // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2026. – Т. 69. – № 8. – С. 107-115. DOI: DOI: 10.6060/ivkkt.20266908.6868.

133.1 Sadekov, B. G. Kinetics of the transformation of polycarbonate into 2,2'-[propane-2,2-diylbis(4,1-phenyleneoxy)]diethanol / B. G. Sadekov, I. N. Bakirova // ChemChemTech. – 2026. – Vol. 69. – № 8. – P. 107–115. DOI:10.6060/ivkkt.20266908.6868.

134. Colonna, M. Chemical modification of bisphenol a polycarbonate by reactive blending with ethylene carbonate / M. Colonna, C. Berti, M. Fiorini // Journal of

Applied Polymer Science. – 2014. – Vol. 131. – № 5. – P. app.39820. DOI: 10.1002/app.39820.

135. Rokicki, G. Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers / G. Rokicki // Progress in Polymer Science. – 2000. – Vol. 25. – № 2. – P. 259-342. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00006-X.

136. Yagi, S. Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds / S. Yagi, D. Kunii // Symposium (International) on Combustion. – 1955. – Vol. 5, no. 1. – P. 231–244. – DOI 10.1016/S0082-0784(55)80033-1.

137. Levenspiel, O. Chemical reaction engineering / O. Levenspiel. – 3rd ed. – New York - Weinheim: Wiley, 1999. – 668 p.

138. Chen F. Kinetics of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) under microwave irradiation / F. Chen, G. Wang, C. Shi [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – Vol. 127. – № 4. – P. 2809-2815. DOI: 10.1002/app.37608.

139. Коршунов, М. В. Химический рециклинг поликарбонатов путем гидролиза и алкоголиза в одно- и двухатомных спиртах: специальность 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения»: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Коршунов Михаил Владимирович; Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань, 2019. – 166 с

140. Садеков, Б.Г. Синтез, свойства и применение гидроксиэтилированного дифенилолпропана. / Б.Г. Садеков, И.Н. Бакирова // Материалы международной науч.-практ. конф. им. Д.И. Менделеева: сб. статей в 3 т. – Тюмень: ТИУ, 2025. – Т. 1. – С. 122–123.

141. Садеков, Б.Г. Технология химического рециклинга поликарбоната в гидроксиэтилированный дифенилолпропан и полиуретановый лак на его основе / Б.Г. Садеков, И.Н. Бакирова // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2026. – № 6. – С. 16–25. DOI:10.31044/1994-6260-2026-0-6-16-25.

141.1 Sadekov, B.G. The technology of chemical recycling of polycarbonate to hydroxyethylated diphenylolpropane and a polyurethane varnish based on it / B.G.

Sadekov, I.N. Bakirova // Polymer Science, Series D. – 2026. – Vol. 19. – No. 3. – P. 701–709. DOI: 10.1134/S1995421226701273.

142. Минеева, Т. А. Кинетические закономерности реакции уретанообразования с участием различных гидроксилсодержащих удлинителей цепи / Т. А. Минеева, Н. В. Галкина, И. Н. Бакирова // Бутлеровские Сообщения. – 2023. – Т. 75. – № 9. – С. 90-96. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-75-9-90.

143. Садеков, Б.Г. Исследование кинетики алкоголиза поликарбоната / Б.Г. Садеков, И.Н. Бакирова // XXX Каргинские чтения: тезисы докладов Ежегодной всерос. науч.-техн. конф. студентов и молодых учёных. – Тверь: ТвГУ, 2024. – С. 169.

144. Садеков, Б. Г. Исследование процесса алкоголиза поликарбоната и синтез полиуретановых покрытий на основе продукта деструкции / Б. Г. Садеков, И. Н. Бакирова // Сб. тезисов докладов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Федеральная территория «Сириус», Россия, 2024. – Т. 3. – С. 150.

145. Садеков, Б.Г. Кинетика алкоголиза поликарбоната в процессе получения сырья для полиуретанов. / Б.Г. Садеков, И.Н. Бакирова // XXXII Каргинские чтения: тезисы докладов всерос. науч.-техн. конф. молодых учёных – Тверь : ТвГУ, 2026. – С. 178.

146. Садеков, Б. Г. Продукт алкоголиза поликарбоната для синтеза полиуретанового клея / Б. Г. Садеков, И. Н. Бакирова // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXXVI Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения С.В. Карпачёва. – Екатеринбург, 2026. – С. 62.

147. Сиггиа, С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггиа, Д. Г. Ханна, А. П. Сергеев. – Москва: Химия, 1983. – 671 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Лабораторный технологический регламент получения ароматического диола
ДФП-2

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический
университет»
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»)



УТВЕРЖДАЮ
И.о. проректора по научной
работе и инновациям
И.М. Гильмутдинов
«16» декабря 2024 г.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
получения ароматического диола ДФП-2

ЛТР -2024

Разработано:

Вед. н. с., д.х.н., профессор
И.Н. Бакирова
«15» декабря 2024 г.

Аспирант
Саид Б.Г. Садеков
«15» декабря 2024 г.

Аспирант
Байр С.А. Балтачева
«15» декабря 2024 г.

Казань, 2024

1 Назначение установки

Лабораторная установка предназначена для получения ароматического диола - 2,2-бис-[4-(2-гидроксиэтокси)-фенил]-пропана (ДФП-2). ДФП-2 используется в качестве удлинителя цепи в синтезе литевых монолитных полиуретанов, уретановых термоэластопластов конструкционного и клеевого назначения. Указанные полиуретаны выгодно отличаются от промышленных аналогов на основе кристаллизующихся олигоэфиров:

- стойкостью к действию повышенных температур,
- отсутствием кристаллизации,
- повышенной адгезионной прочностью,
- отсутствием склонности к накоплению остаточной деформации.

ДФП-2 также может использоваться в качестве мономера для получения термостойких олигоэфирдиолов и полиэфиров.

2 Характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов и готового продукта

В таблице 1 приведена характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов и готового продукта.

Таблица 1 - Характеристика исходного сырья, материалов, полупродуктов и готового продукта

Наименование продукта	Номер ГОСТ или ТУ	Показатели по стандарту, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели	Изготовитель
1	2	3	4	5
Основное исходное сырье для синтеза ДФП-2				
Производственные отходы поликарбоната на основе Бисфенола А	ГОСТ 19710-83 (CAS 107-21-1)	Внешний вид	Прозрачные гранулы голубоватого цвета диаметром 1-2 мм	ООО «Ан-Намль», РТ
		Показатель текучести расплава, г/10 мин., при нагрузке 1,2 кгс, температуре 300 °С	8	
		Температура размягчения по Вика, °С, не менее	150	
Этиленгликоль		Внешний вид	Прозрачная маслянистая бесцветная жидкость	
		Массовая доля этиленгликоля, %, не менее	98,5	
		Массовая доля воды, %, не более	0,5	ПАО «Казаньоргсинтез»; ПАО «Нижнекамскнефтехим»
		Показатель преломления при 20 °С	1,430-1,432	

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
Этиленкарбонат	CAS 96-49-1	Внешний вид Температура плавления, °C Показатель преломления	Прозрачные бесцветные кристаллы 38,5 -39,0 1,419	ПАО «Казаньоргсинтез»
Катализатор				
Гидроксид натрия NaOH (х.ч.)	ГОСТ 4328-77 CAS 1310-73-2	Внешний вид Массовая доля гидроксида натрия (NaOH), %, не менее Температура плавления, °C	Белое твердое вещество 99 323	АО «Каустик», г. Волгоград ПАО «Химпром», г. Новочебоксарск
Вспомогательное сырье				
Этилацетат	ГОСТ 8981-78		-	
Дистиллированная вода	ГОСТ 6709-72	Водородный показатель, pH	5,4 - 6,6	
Азот технический		Бесцветный газ	-	
Готовый продукт				
Ароматический диол ДФП-2	—	Гидроксильное число, мг КОН/г (% масс) Температура плавления, °C Содержание влаги, % масс., не более	350 – 380 (10,6-11,0) 109-112 0,2	

3 Описание технологической схемы

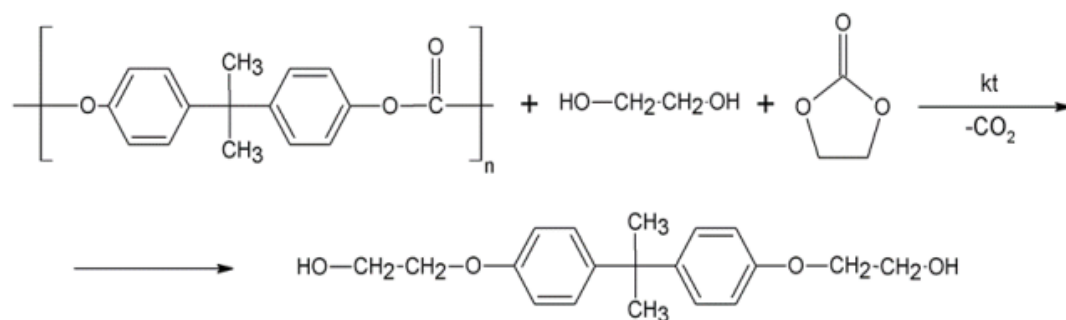
3.1 Расчет компонентов

Ароматический диолДФП-2 получали по следующей рецептуре (в мас. ч.):

Отходы поликарбоната	606,00
Этиленгликоль	162,90
Этиленкарбонат	231,11
Катализатор NaOH	0,5

3.2 Описание технологического процесса. Принципиальная технологическая схема полученияДФП-2 и характеристика отдельных ее стадий

В основе процесса получения ароматического диолаДФП-2 лежит химическая деструкция отходов поликарбоната, протекающая в смеси этиленгликоля и этиленкарбоната. Реакция протекает в присутствии катализатора и описывается схемой:



Принципиальная технологическая блок-схема полученияДФП-2 представлена на рисунке.

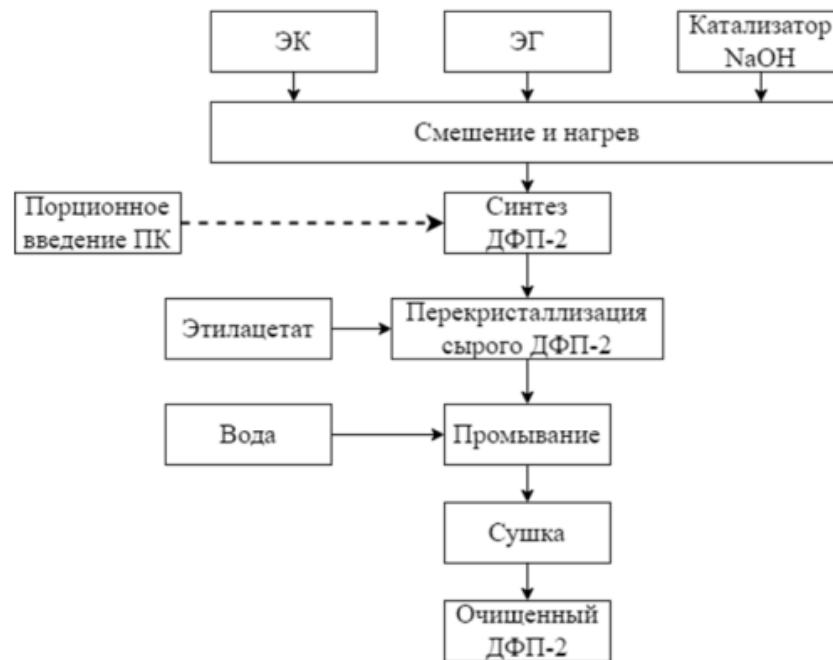


Рисунок - Технологическая блок-схема получения ДФП-2

Процесс состоит из следующих стадий:

- подготовка сырья;
- приготовление и нагрев смеси этиленгликоля, этиленкарбоната и катализатора;
- синтез ДФП-2;
- перекристаллизация сырого ДФП-2;
- очистка ДФП-2 водой;
- сушка ДФП-2.

3.2.1 Подготовка сырья

Отходы поликарбоната поступают со склада в герметично упакованном полипропиленовом мешке. В холодное время года мешок с отходами поликарбоната должен быть выдержан в течение суток при температуре $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$. После отбора порции продукта, во избежание поглощения сырьем влаги воздуха, мешки вновь герметично закрывают.

Этиленгликоль поступает со склада в литровой стеклянной бутылки. В холодное время года бутылка с продуктом должна быть выдержана в течение суток при температуре $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$. После отбора порции продукта бутылка вновь герметично закрывают.

Этиленкарбонат поступает со склада в пластиковой литровой канистре. В холодное время года канистра с продуктом должна быть выдержана в течение суток при температуре $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$. После отбора порции продукта канистра герметично закрывается

Катализатор NaOH поступает со склада в полиэтиленовой емкости на 0,5 л. В холодное время года емкость с продуктом должна быть выдержана в течение суток при температуре $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$. После отбора порции продукта емкость герметично закрывается.

Азот газообразный поступает в баллонах.

Этилацетат поступает со склада в пластиковой 10 литровой канистре. В холодное время года канистра с продуктом должна быть выдержана в течение суток при температуре $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$. После отбора порции продукта канистра герметично закрывается

3.2.2 Приготовление смеси этиленгликоля, этиленкарбоната и катализатора

Приготовление смеси этиленгликоля, этиленкарбоната и катализатора, а также синтезДФП-2 проводится в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником и трубкой, для подвода газообразного азота (рисунок 2). Колба помещена в колбонагреватель. В колбу загружают предварительно взвешанные с точностью до 0,01 г этиленгликоль, этиленкарбонат и катализатор. Полученный раствор нагревают до 180°C под азотной подушкой при постоянном перемешивании.



Рисунок 2 – Схема установки синтеза ДФП-2

3.2.3 Синтез ДФП-2

В нагретый раствор порциями в течение 3-5 минут вводят гранулированные отходы ПК. Каждую последующую порцию добавляют после гомогенизации предыдущей. После введения всего поликарбоната процесс проводят при 180 °С до прекращения выделения углекислого газа (60-70 минут).

3.2.4 Перекристаллизация сырого ДФП-2

Синтезированный по 3.2.3 подвергли перекристаллизации из этилацетата. Для этого продукт растворяли при температуре 50 °С путем введения в колбу с продуктом этилацетата. Затем содержимое колбы охлаждали до минус 5 °С. Полученный гетерогенный раствор подвергли фильтрации с использованием воронки Бюхнера и колбы Бунзена.

3.2.5 Очистка ДФП-2 водой

Полученный порошок промывали дистиллированной водой на воронке Бюхнера для удаления катализатора и непрореагировавшего ЭК.

3.2.4 Сушка ДФП-2

Очищенный порошкообразный ДФП-2 высыпает на противни и сушат при комнатной температуре или в термошкафу при температуре 50-60 °С до постоянной массы.

4 Материальный баланс получения ДФП-2

Материальный баланс основного сырья для получения ДФП-2 приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Сводная таблица материального баланса основного сырья для получения ДФП-2 на 1000 г загрузки

Исходное сырье	Приход		Продукты	Расход	
	г	% масс.		г	% масс.
Гранулированные отходы производства поликарбоната	606,00	60,6	ДФП-2	740,0	74,0
Этиленгликоль	162,90	16,3	CO ₂	210,0	21,0
Этиленкарбонат	231,11	23,1	Потери	50,0	5,0
Катализатор NaOH	0,5				
ИТОГО	1000,0	100,0		1000,0	100,0

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт выпуска лабораторной партии ароматического диола ДФП-2

2024 г.



выпуска лабораторной партии ароматического диола ДФП-2

Настоящий акт составлен в том, что в условиях лаборатории кафедры технологии синтетического каучука была выпущена лабораторная партия ДФП-2 (ароматический диола 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанола) в количестве 740 г.

Б.Г. Садеков

С.А. Балтачева

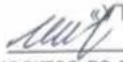
ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт о проведении испытания в условиях корпорации «Технониколь»
полиуретанового клея $УК_{(ПК+ОТМГ)}$



Филиал ООО «Завод Лоджикруф» г.Рязань
390047, РФ, г. Рязань,
Восточный промузел, 21,
тел. +7 (4912) 77-91-45



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор по производству
Филиал ООО «Завод Лоджикруф» ПИР г. Рязань
Шелягин А. В.
21.05.2026

АКТ №НЦ6

Настоящий акт составлен о том, что в условиях ООО «Завод Лоджикруф» ПИР, входящего в состав корпорации «ТЕХНОНИКОЛЬ», проведены испытания полиуретанового клея УК_(ПК+ОТМГ), полученного на основе продукта алкоголиза поликарбоната под действием ОТМГ.

Испытания проводились в соответствии с требованиями ГОСТ и дали следующие результаты:

- Прочность при сдвиге, МПа	4,67
- Прочность при отрыве, МПа	3,65
- Прочность при расслаивании, кН/м	4,12

Предприятие заинтересовано в применении полиуретанового клея УК_(ПК+ОТМГ) для склеивания акустических плит.

Начальник лаборатории армированных пен



Утюгова Д. Д.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Акт о проведении испытания в условиях корпорации «Технониколь»
пенополиуретанизоцианурата ППУИР_(ПК+ОТМГ)



Филиал ООО "Завод Лоджикруф" г.Рязань
390047, РФ, г. Рязань,
Восточный промузел, 21,
тел. +7 (4912) 77-91-45



 **ПТВЕРЖДАЮ»**
Директор по производству
Филиал ООО «Завод Лоджикруф» ПИР г. Рязань
Шелягин А. В.
21.05.2026

АКТ №НЦ7

Настоящий акт составлен о том, что в условиях ООО «Завод Лоджикруф» ПИР, входящего в состав корпорации «ТЕХНОНИКОЛЬ», проведены испытания пенополиуретанизоцианурата ППУИР_(ПК+ОТМГ), полученного с использованием продукта алкоголиза поликарбоната под действием ОТМГ, предназначенного для производства теплоизоляционных панелей на основе ПИР.

Испытания проводились в соответствии с требованиями ГОСТ и дали следующие результаты:

- Кажущаяся плотность, кг/м ³	32
- Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,023
- Прочность при сжатии при 10 %-ной деформации, кПа	212
- Водопоглощение при длительном полном погружении образцов на 28 суток, объем. %	0,62
- Прочность на растяжение, кПа	221

Предприятие заинтересовано в применении пенополиуретанизоцианурата ППУИР_(ПК+ОТМГ) при производстве теплоизоляционных панелей на основе ПИР.

Начальник лаборатории армированных пен



Утюгова Д. Д.