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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор **Бакирова Индира Наилевна**
Официальные оппоненты:	**Панов Юрий Терентьевич,** доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО "Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых", кафедра «Строительное производство», профессор; **Кузьмин Михаил Владимирович**, кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО "Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова", кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, доцент.
Ведущая организация:	Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственное предприятие "Макромер" имени В.С. Лебедева" г. Владимир

Защита диссертации состоится «16» декабря 2026 года в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета, каб. А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=185634&id_cat=141.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ауд. А-330, ученый совет и на e-mail: upak@kstu.ru

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических
наук, доцент Каримова Лиана Катифьяновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 моногидроксиэтиловый 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 олигооксиетраметиленгликоля (ОТМГ). Первоначально реализуется процесс алкоголиза полимера по модели сужающегося ядра с отщеплением ДФП, арилкарбонатных продуктов с фенольными, а также 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 ПИР.

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 в ДФП-2 или под действием ОТМГ в смесь ДФП 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы. В **главе 1** рассмотрены свойства, объем производства и структура потребления ПК, приведена классификация его отходов, проанализированы механический рециклинг, термолиз, сольволиз и алкоголиз как способы переработки полимера. В **главе 2** охарактеризованы исходные вещества, описаны методики химической переработки ПК, мониторинга его превращений и синтеза вторичных ПУ, а также методы анализа исходных соединений, продуктов деструкции и ПУ материалов. В **главе 3**, состоящей из двух разделов, приводятся результаты, полученные в ходе выполнения исследования, и их обсуждение.

3.1 Химический рециклинг поликарбоната в ДФП-2 и полиуретановое покрытие на его основе

3.1.1 Обоснование выбора ДФП-2 и анализ существующих способов его синтеза. Ароматический диол ДФП-2 является перспективным соединением, используемым в качестве удлинителя цепи для ПУ, а также в синтезе олигоэфирдиолов. В настоящее время отечественная промышленность ДФП-2 не производит, тогда как за рубежом он выпускается под торговыми марками Sinopol BA2 и D-22 Ethoxylated Bisphenol A. В этой связи оправдана постановка исследования по разработке технологии получения ДФП-2, направленной на импортозамещение.

Известные способы получения ДФП-2 имеют существенные недостатки. Прямое каталитическое оксиэтилирование ДФП избытком оксида этилена обеспечивает высокий выход, однако оксид этилена горюч, взрывоопасен и токсичен и требует проведения синтеза при повышенном давлении. Взаимодействие ДФП с ЭК в присутствии катализатора требует использования дорогостоящего первичного сырья и отличается значительной продолжительностью процесса. Получение ДФП-2 химическим превращением ПК под действием ЭГ и ЭК (схема 1) вовлекает в производство вторичное сырьё, однако сопряжено с низким выходом целевого продукта относительно загружаемого сырья (29–34 масс. %) и многостадийностью.

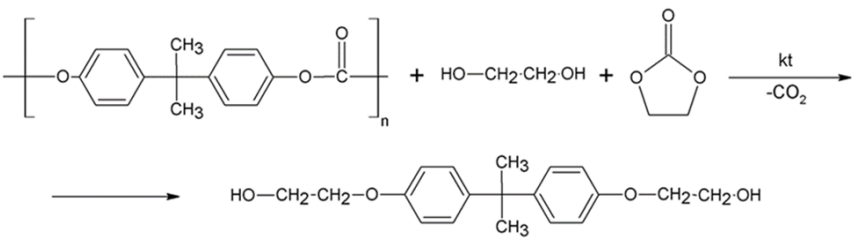


Схема 1

Причиной указанных недостатков является единовременная загрузка гранул ПК в ЭГ, что требует значительного избытка ЭГ для смачивания поверхности всех гранул полимера. Впоследствии избыток гликоля удаляют при очистке продукта, что и определяет низкую рентабельность технологии.

3.1.2 Разработка эффективной технологии химической переработки поликарбоната в ДФП-2. Для снижения расхода гликоля и упрощения синтеза предложена технология (рисунок 1), основанная на порционном введении ПК в предварительно нагретую до 180 °С смесь ЭГ, ЭК и катализатора K_2CO_3 при их мольном соотношении [1 звено ПК]/[ЭГ]/[ЭК]/[K_2CO_3] = 1/1,1/1,1/0,0015. Каждая порция ПК, химически растворяясь в смеси реагентов, увеличивает её объём и обеспечивает смачивание следующей порции полимера, что исключает слипание гранул и предотвращает их термическое разложение. Порционная загрузка позволяет также сократить число стадий за счёт совмещения химической деструкции с этоксилированием продуктов алкоголиза и исключения операции удаления избытка этиленгликоля. Предлагаемая технология обеспечивает выход целевого продукта с учётом потерь на стадии очистки 70 масс. %.

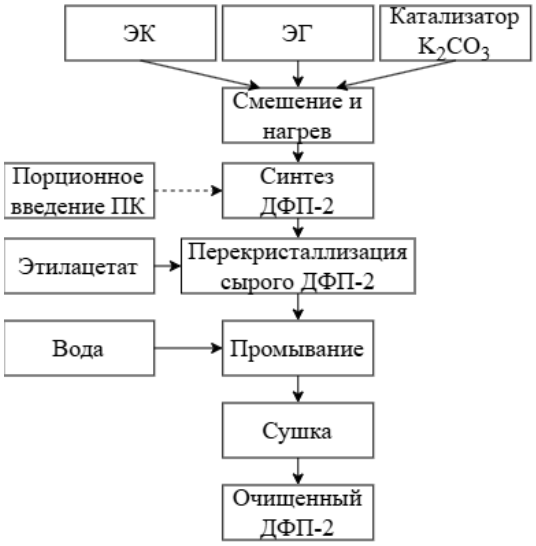


Рисунок 1 − Блок-схема технологического процесса получения ДФП-2

Сравнительный анализ свойств показывает, что показатели ДФП-2 максимально приближены к справочным и расчётным данным. Параметры образца ДФП-2-1, технология которого исключает стадию перекристаллизации, сопоставимы со свойствами коммерческого аналога Sinopol BA2 (таблица 1).

Таблица 1 − 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
ГЧ, мг КОН/г (масс. %)	354 (10,73)	363 (11,0)	355 (10,76)	384 (11,65)
КЧ, мг КОН/г	0,05	0,1	0	0,13
ММ, вычисленная по ГЧ	317	309	316	292
Температура плавления, ºС	111	110	112 (справ. данные)	110
Содержание влаги, масс. %	0,09	0,11	-	0,25

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

3.1.3 Механизм превращения поликарбоната в ДФП-2. Исследования проводились в условиях порционного введения гранул полимера в смесь ЭГ, ЭК и катализатора K_2CO_3 при мольном соотношении [1 звено ПК]/[ЭГ]/[ЭК]/[K_2CO_3] = 1/1,1/1,1/0,0015. За ходом превращения следили по содержанию в системе ЭК. Зависимость представляет собой кривую с четырьмя

характерными зонами (рисунок 2), отражающими последовательность деполимеризации ПК и превращения промежуточных продуктов в ДФП-2.

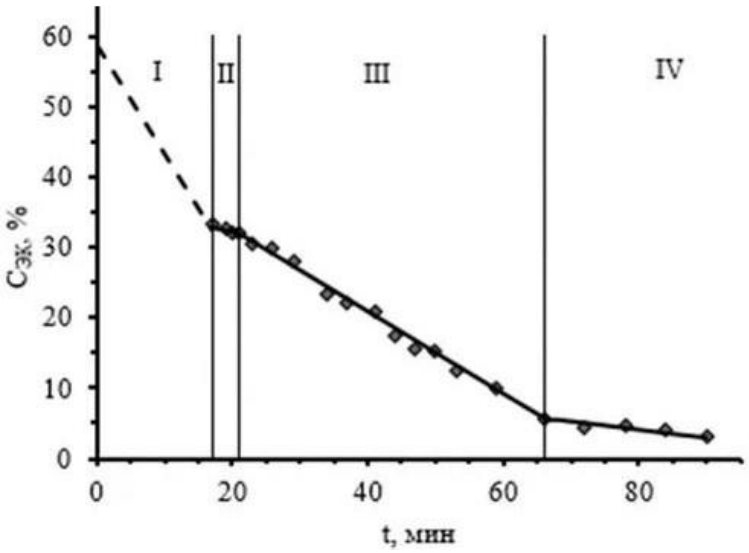


Рисунок 2 − Зависимость концентрации ЭК ($С_{ЭК}$) от времени в ходе получения ДФП-2 при 180 °С

Зона I (0–17 мин) характеризует гетерогенную стадию процесса. 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, что подтверждается выделением углекислого газа. 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 (в том числе ДФП при m = 0), а второй − концевую гидроксиэтилкарбонатную группу (схема 2).

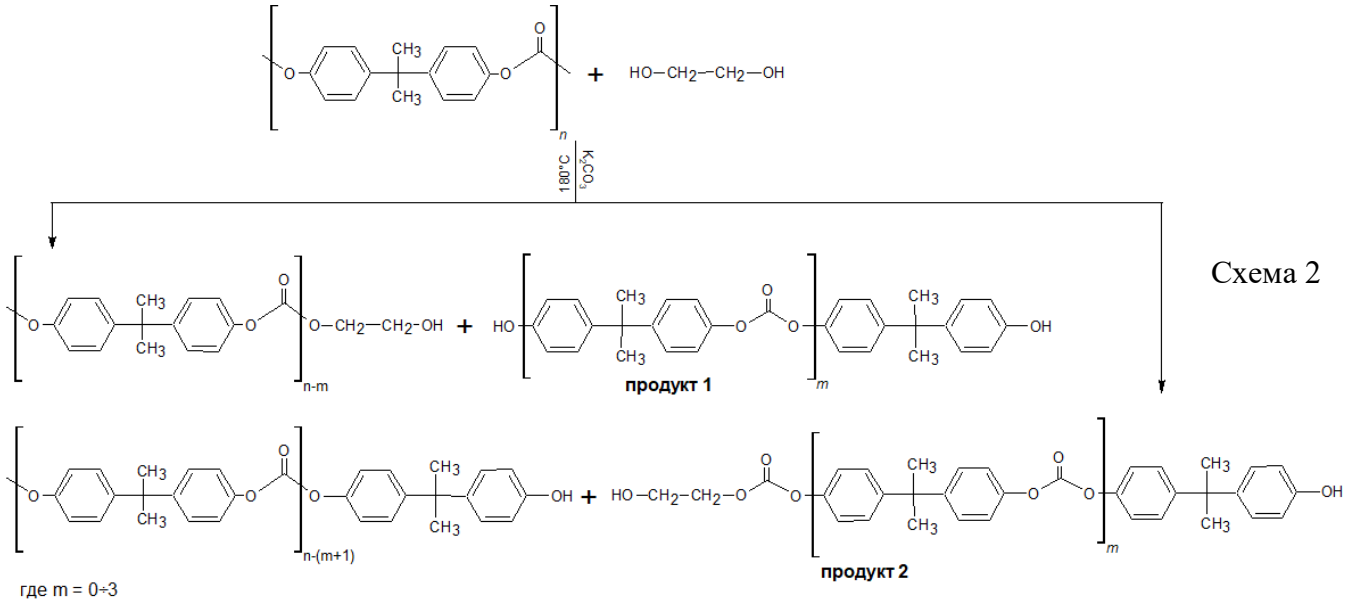


Схема 2

Соединения с концевыми гидроксиэтилкарбонатными группами представляют собой стабильные промежуточные продукты. Последние способны к внутримолекулярной циклизации с

образованием ЭК и продукта с фенольным гидроксилом (схема 3). Этот процесс служит источником регенерации ЭК в системе.

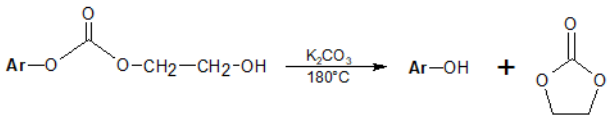


Схема 3

Ar — ароматический фрагмент продукта алкоголиза ПК

Фенольный гидроксил продуктов алкоголиза подвергается алкоксилированию под действием ЭК с выделением углекислого газа и образованием соединений с концевой гидроксиэтоксильной группой (схема 4).

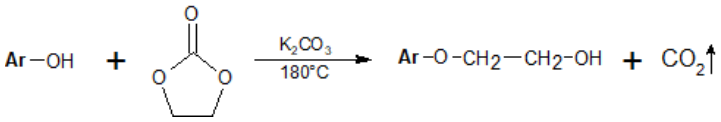


Схема 4

Таким образом, всё многообразие продуктов превращения ПК порождается тремя реакциями функциональных групп: 1) переэтерификацией арилкарбонатных групп цепи под действием ЭГ; 2) внутримолекулярной циклизацией концевых гидроксиэтилкарбонатов с образованием ЭК; 3) алкоксилированием фенольных гидроксилов под действием ЭК с выделением CO_2 и образованием продуктов с концевой гидроксиэтоксильной группой.

Для подтверждения предложенных схем превращений на 15 минуте процесса была отобрана проба, представляющая жидкую часть гетерогенной системы, и проанализирована методом MALDI-TOF MS (рисунок 3). Пики с m/z в диапазоне от 505 до 1118 Да соотнесены со структурами продуктов 1–6, соответствующими всем сочетаниям фенольных, гидроксиэтилкарбонатных и гидроксиэтоксильных концевых групп (таблица 2).

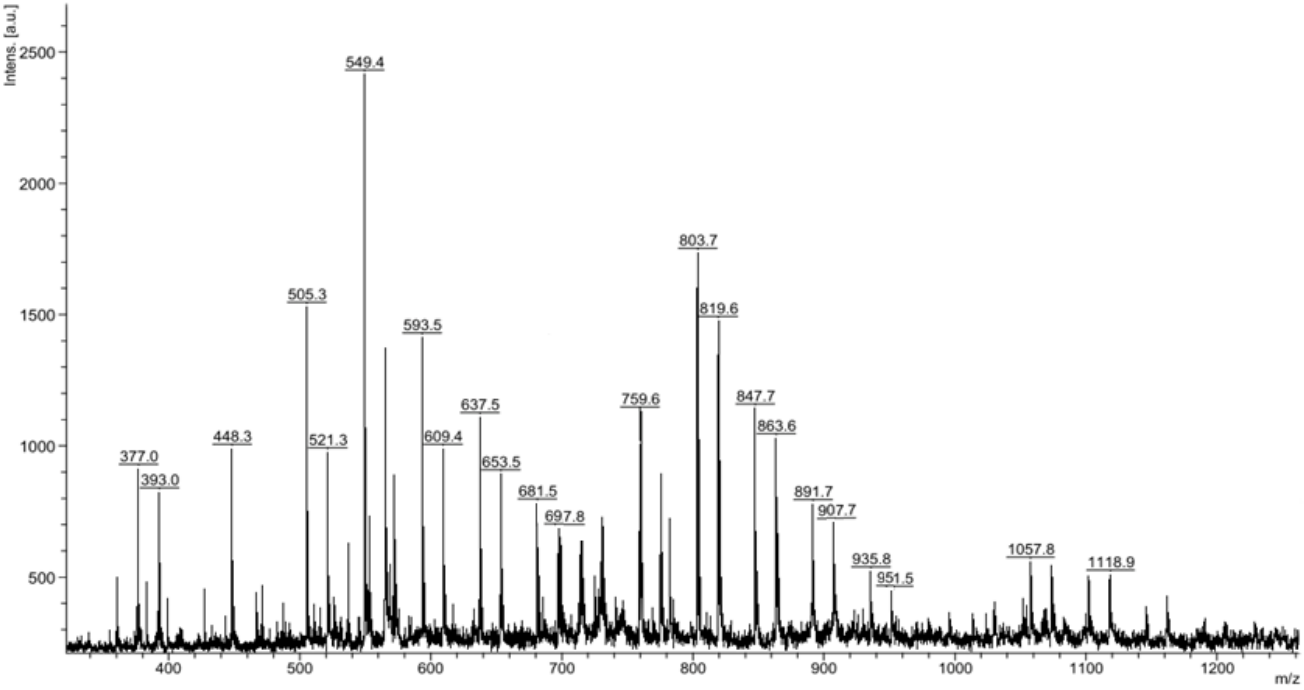
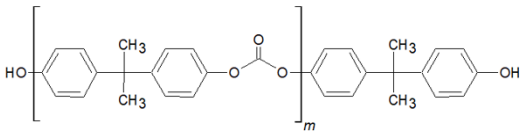
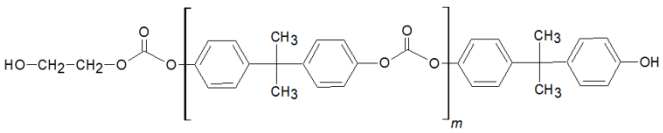
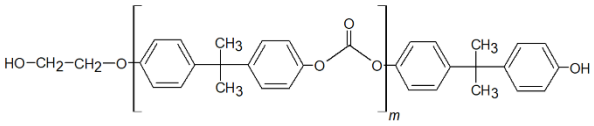
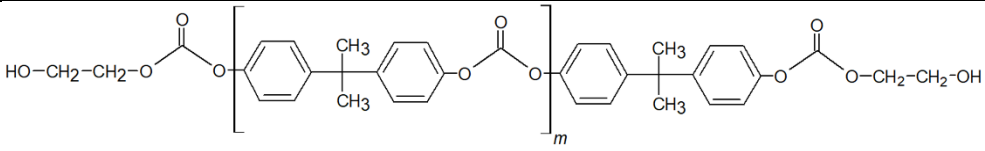
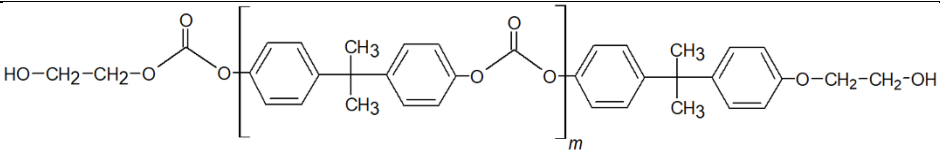
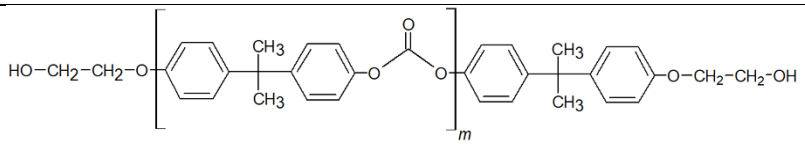


Рисунок 3 – Спектр MALDI-TOF MS пробы, отобранной на 15 минуте

Таблица 2 − Идентификация соединений по данным спектра MALDI-TOF MS пробы, отобранной на 15 минуте

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

ГХ-МС этой пробы показал также наличие ЭК, ДФП и моноэфира ДФП в системе.

Сопоставление масс-спектров с визуальными наблюдениями (уменьшение размера гранул ПК) показало, что деполимеризация наиболее адекватно описывается моделью сужающегося ядра (рисунок 4). Химическое разложение твёрдых гранул идёт с поверхности (без набухания): непрореагировавшее ядро уменьшается по мере перехода поверхностных фрагментов в жидкую фазу.

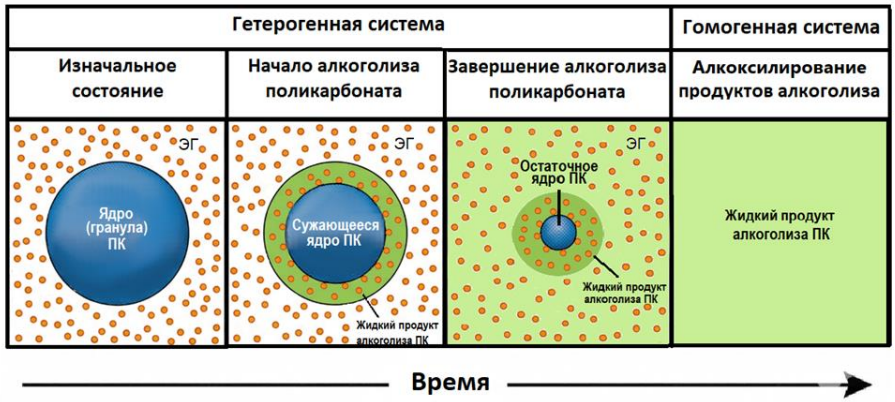


Рисунок 4 – Модель сужающегося ядра, описывающая алкоголиз ПК под действием ЭГ

В зоне II (17–21 мин) концентрация ЭК стабилизируется на уровне 32–33 %. Плато обусловлено балансом между регенерацией (схема 3) и расходом (схема 4) ЭК. В гипотетическом сценарии, при котором весь ЭК регенерируется, а расход на алкоксилирование отсутствует, концентрация могла бы достигнуть 44 %, тогда как фактическое значение 32 % отвечает расходу ~ 12 % ЭК на образование гидроксиэтоксильных групп. По данным ГПХ коэффициент полидисперсности при переходе от 15-й к 19-й минуте падает с 1,53 до 1,15, что свидетельствует о завершении деполимеризации жидких олигомерных продуктов. Указанное подтверждается также данными MALDI-TOF MS пробы 17-й минуты: пики тримерных продуктов практически исчезают при одновременном росте интенсивности пиков мономерных структур.

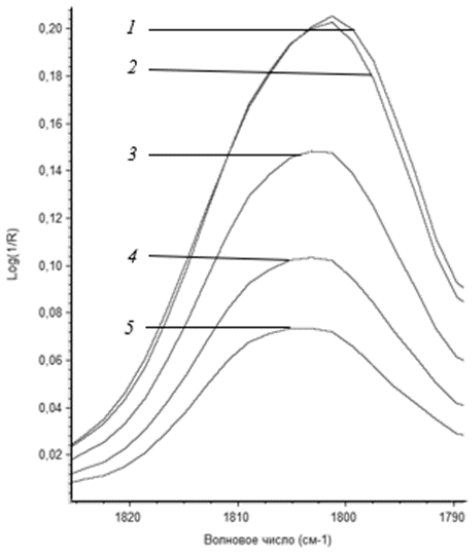


Рисунок 5 – Фрагмент ИК-спектров карбонильной группы ЭК, снятые в ходе превращения ПК: 1 – 17 мин, 2 – 20 мин, 3 – 35 мин, 4 – 47 мин, 5 – 63 мин

Зона III (21–65 мин) характеризуется линейным снижением концентрации ЭК с 32,1 до 5,6 %. Начало снижения (завершение плато) соответствует исчерпанию гидроксиэтилкарбонатных групп, служивших источником регенерации ЭК. Дальнейший ход кривой, определяется расходом ЭК на алкоксилирование ДФП и его моноэфира. Расходование ЭК со временем подтверждается ослаблением полосы валентных колебаний его карбонильной группы (1780–1820 $см^{-1}$) (рисунок 5).

В зоне IV (65–85 мин) скорость убыли концентрации ЭК значительно падает (с 5,6 до 2,96 %) вследствие его низкого содержания. В масс-спектре MALDI-TOF MS пробы 90-й минуты доминируют пики с m/z 298, 316 и 339 Да, соответствующие ДФП-2, в то время как пики ДФП (228 Да) и его моноэфира (272 Да) отсутствуют. Это указывает на полное завершение реакции алкоксилирования. По данным ГХ-МС этой же пробы продукт представляет собой индивидуальное соединение: на хроматограмме регистрируется единственный пик со временем удерживания 48 мин (рисунок 6), масс-спектр (рисунок 7) которого (m/z 316, 301, 257, 213) отвечает ДФП-2.

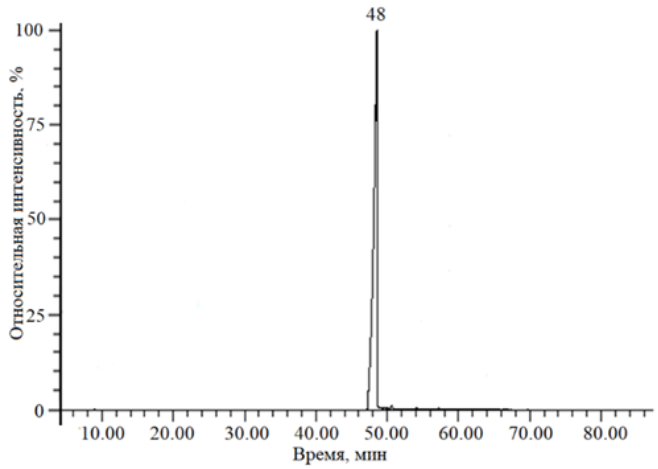


Рисунок 6 – Хроматограмма пробы, отобранной на 90 минуте

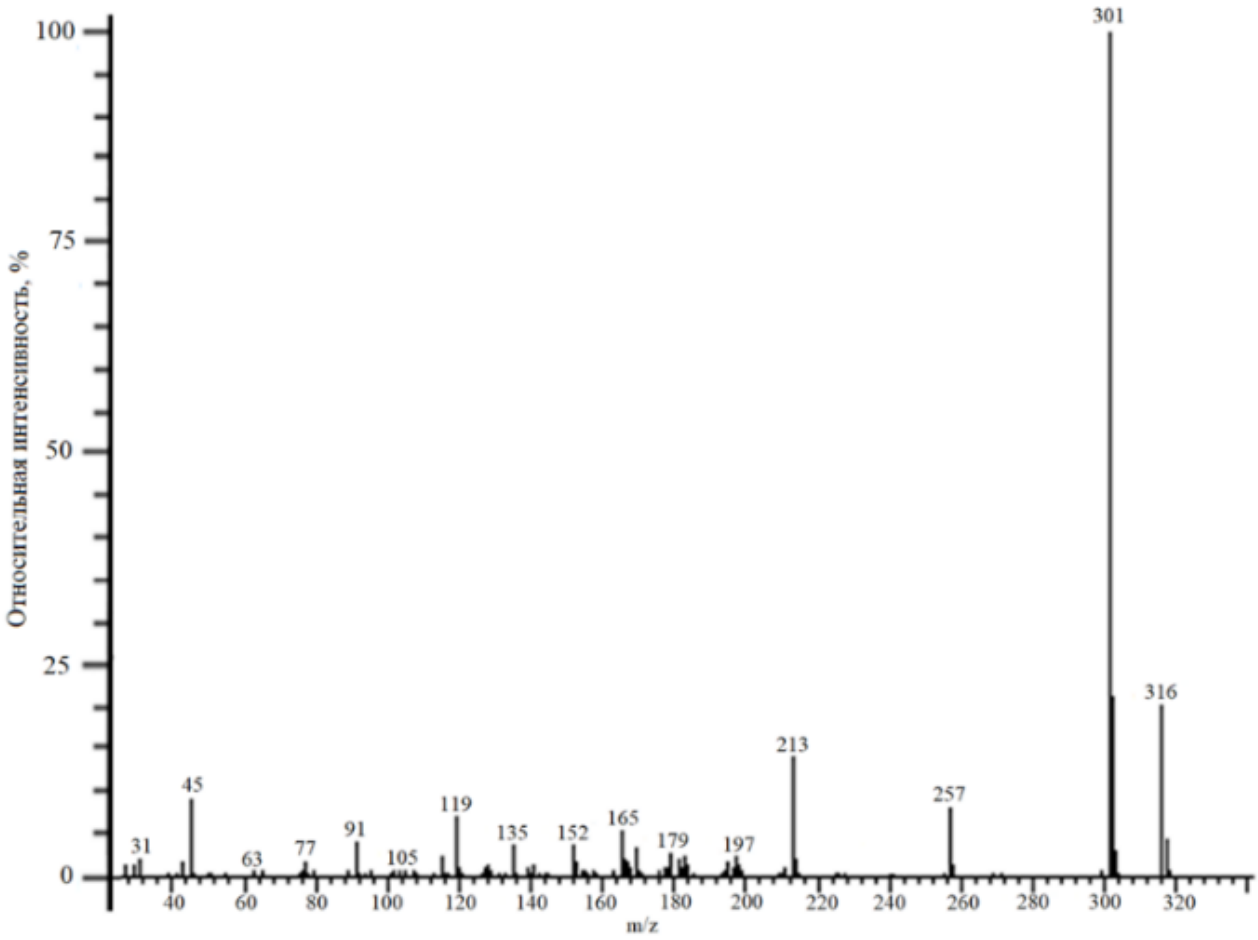


Рисунок 7 – Масс-спектр соединения со временем удерживания 48 мин

3.1.4 Разработка технологии получения полиуретанового лака и свойства покрытий на его основе. Полученный ДФП-2 использован при синтезе ПУ-лаков, названных УР-ДФП-2. Лаковую композицию готовили в соответствии с технологической блок-схемой (рисунок 8).

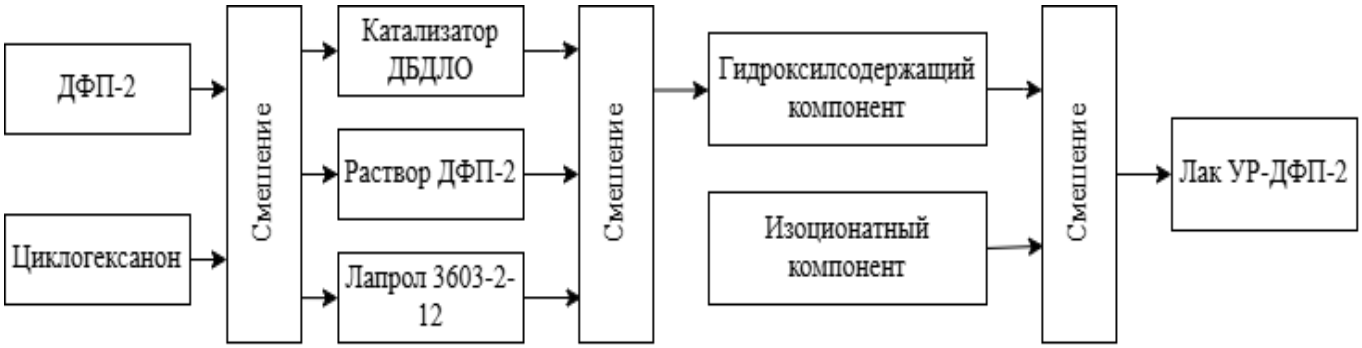


Рисунок 8 – Блок-схема технологического процесса получения ПУ лака УР-ДФП-2

По результатам исследования влияния природы растворителя, концентрации катализатора, структуры изоцианатного компонента, массового соотношения (ДФП-2/Лапрол) и температуры отверждения была разработана рецептура лака УР-ДФП-2, обеспечивающая получение конкурентоспособного покрытия. Предлагаемое покрытие превосходит промышленные аналоги УР-СКУ-ПФЛ и Лаптекс по твёрдости, стойкости к воде и углеводородным средам при сохранении прочности и адгезии (таблица 3).

Таблица 3 − Свойства ПУ пленок и покрытий

Свойства	ПУ лак		
	«УР-ДФП-2»	«УР-СКУ-ПФЛ»	«Лаптекс»
ПУ пленка			
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
ПУ покрытие			
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 Химическая рециклинг поликарбоната под действием олигооксиетраметиленгликоля и полиуретановые материалы на основе продукта алкоголиза

3.2.1 Обоснование выбора олигооксиетраметиленгликоля в качестве деструктирующего агента. Для химического расщепления ПК используют главным образом низкомолекулярные гликоли и моноспирты, позволяющие с высоким выходом получать ДФП, тогда как сведения об алкоголизе ПК под действием олигомерных гидроксилсодержащих соединений практически отсутствуют. В работе в качестве ДА предложено использовать ОТМГ с ММ ~ 650. Основанием для выбора послужило следующее. Наличие двух гидроксильных групп позволяет получать реакционноспособные продукты алкоголиза, обеспечивающие рост полимерной цепи при последующем взаимодействии с изоцианатами. Встраивание протяжённых гибких алифатических фрагментов ОТМГ в структуру продуктов алкоголиза позволяет получать на их основе ПУ с невысокой плотностью сетки, что способствует релаксации внутренних напряжений и повышению эластичности материала.

На начальном этапе в качестве ДА был использован низкомолекулярный диэтиленгликоль (ДЭГ), однако ПУ-покрытия на основе продукта алкоголиза системы (ПК+ДЭГ) оказались хрупкими, с неудовлетворительной адгезией. Это объясняется формированием густосетчатой структуры с малым расстоянием между уретановыми группами, практически лишённой сегментальной подвижности. Применение ОТМГ вместо короткоцепных гликолей позволяет нивелировать эти недостатки и целенаправленно получать ПУ-материалы с требуемым комплексом адгезионно-прочностных свойств.

3.2.2 Разработка технологии алкоголиза поликарбоната под действием олигооксиетраметиленгликоля. Для деструкции ПК предложена одностадийная безотходная технология каталитического алкоголиза (рисунок 9). Процесс основан на единовременном введении гранулированного ПК в предварительно нагретую до 180 °С смесь ОТМГ и катализатора CH_3ONa

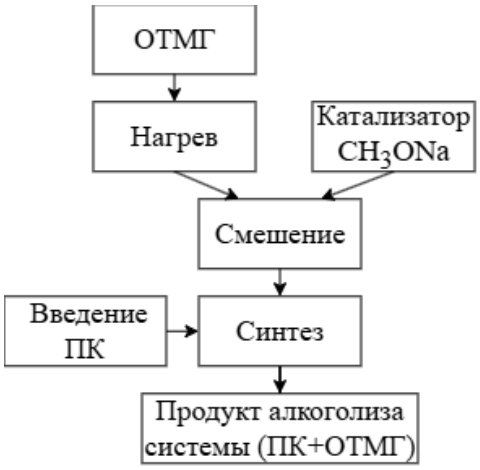


Рисунок 9 – Блок-схема технологического процесса алкоголиза ПК под действием ОТМГ

при соотношении [1 звено ПК]/[ОТМГ]/[CH_3ONa] = 1/1,33/0,015. Полученный продукт представляет собой стабильную при хранении вязкую жидкость, не требующую дополнительных стадий очистки или выделения, готовую к непосредственному использованию в качестве гидроксилсодержащего компонента.

Преимуществом метода является возможность проведения деструкции при небольшом избытке олигоэфиргликоля и в отсутствие растворителя. В то время как в большинстве известных работ использовали либо многократный мольный избыток низкомолекулярного ДА, либо растворитель. Это приводит к удорожанию процесса и усложнению аппаратурного оформления из-за необходимости последующей отгонки ДА или растворителя. Свойства полученного продукта приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Свойства продукта алкоголиза системы (ПК+ОТМГ)

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

3.2.3 Механизм химического превращения поликарбоната под действием олигооксиэтиленгликоля. Исследование процесса алкоголиза ПК под действием ОТМГ проводили в условиях единовременного введения гранулированных отходов полимера в расплав ОТМГ в присутствии катализатора CH_3ONa при мольном соотношении [1 звено ПК]/[ОТМГ]/[CH_3ONa] = 1/1,33/0,015 при температуре 180 °С.

Первоначально мониторинг процесса предполагалось осуществлять путем отслеживания изменения гидроксильного числа реакционной массы во времени. Однако экспериментально полученные значения характеризовались нестабильностью, выраженным «скачкообразным» характером и находились ниже теоретически ожидаемых величин. Причина заключается в низкой нуклеофильности фенольного гидроксила, выделяющегося при деструкции ПК, который в условиях стандартной титриметрической методики (ГОСТ 25261-82) не подвергаются количественному ацилированию. Это делает данный подход неприменимым для корректного мониторинга процесса.

В этой связи контроль протекания реакции осуществляли реологическим методом – по изменению динамической вязкости (η) реакционной массы при температуре 23 °С. Изменение η проб во времени характеризуется наличием трех зон, соответствующих гетерогенному, гомогенному и стабилизированному гомогенному состоянию системы (рисунок 10).

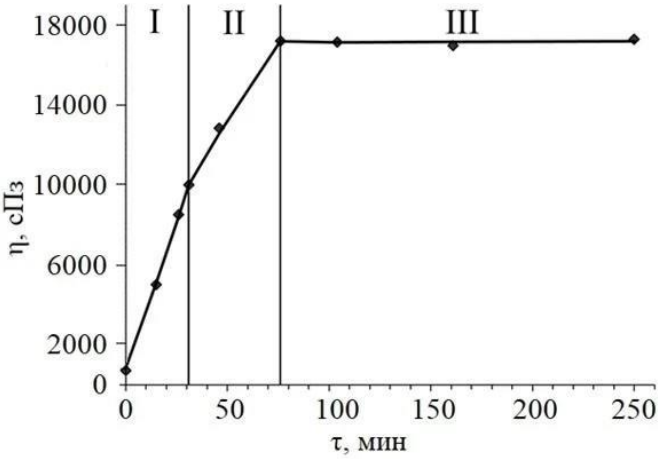
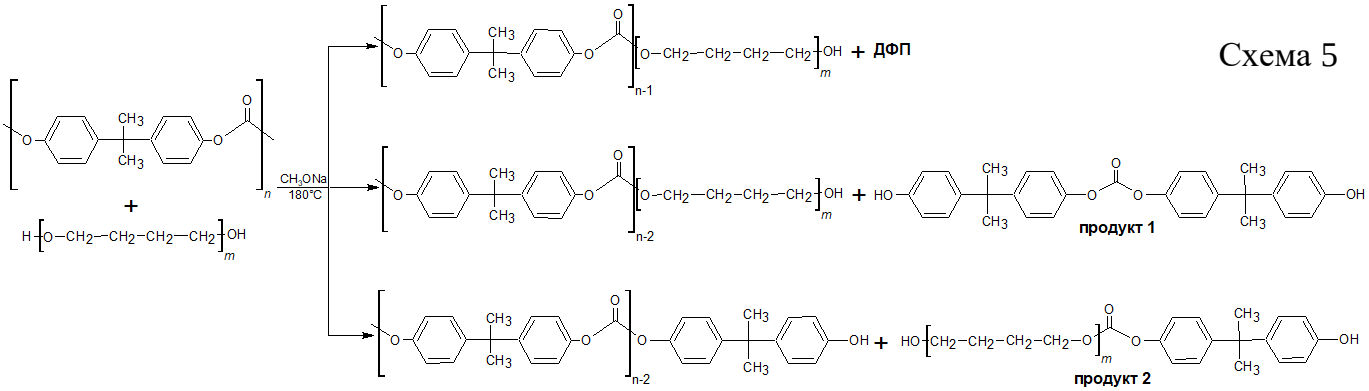


Рисунок 10 – Зависимость динамической вязкости (η) реакционной массы от продолжительности алкоголиза системы (ПК+ОТМГ) при 180 °С; η оценивалась при 23 °С

Зона I (0–31 мин) характеризует гетерогенную стадию взаимодействия гранул ПК с ОТМГ, при которой вязкость системы возрастает от 700 до 10000 сПз. Наблюдаемое постепенное уменьшение размера гранул без признаков набухания позволяет сделать вывод, что процесс протекает по модели «сужающегося ядра». ОТМГ, контактируя с твердой поверхностью полимера, отщепляет от него ДФП, а также продукты 1 и 2, что приводит к сокращению длины основной полимерной цепи по мере уменьшения размера «ядра» (схема 5).

Схема 5



В свою очередь продукты 1 и 2 при взаимодействии с олигоэфиргликолем способствуют дополнительному накоплению ДФП в системе (схема 6).

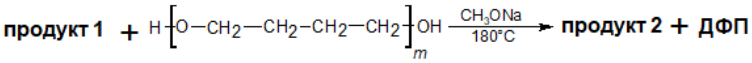
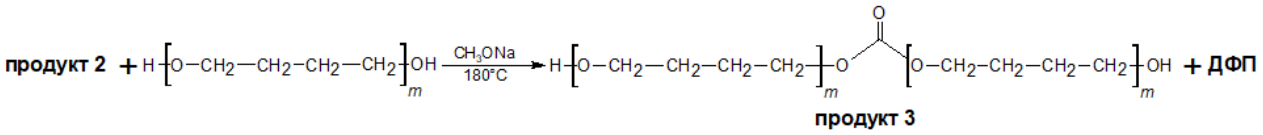


Схема 6



Указанные превращения надежно подтверждаются данными ГПХ (рисунок 11), 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.

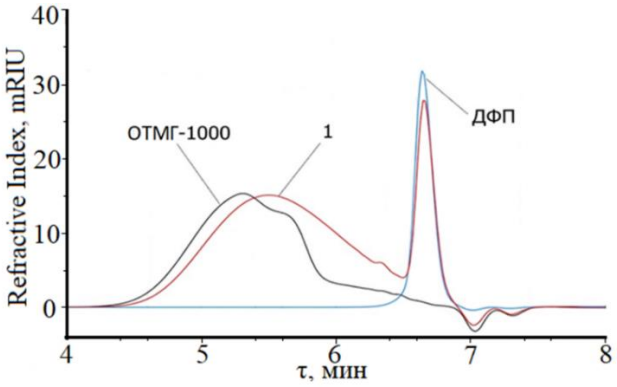


Рисунок 11 – Гель-хроматограмма жидкой фазы пробы (1), отобранной на 15 минуте в сопоставлении с эталонными ДФП и ОТМГ с ММ ~ 1000

Методом ESI-MS (рисунок 12) 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, 977).

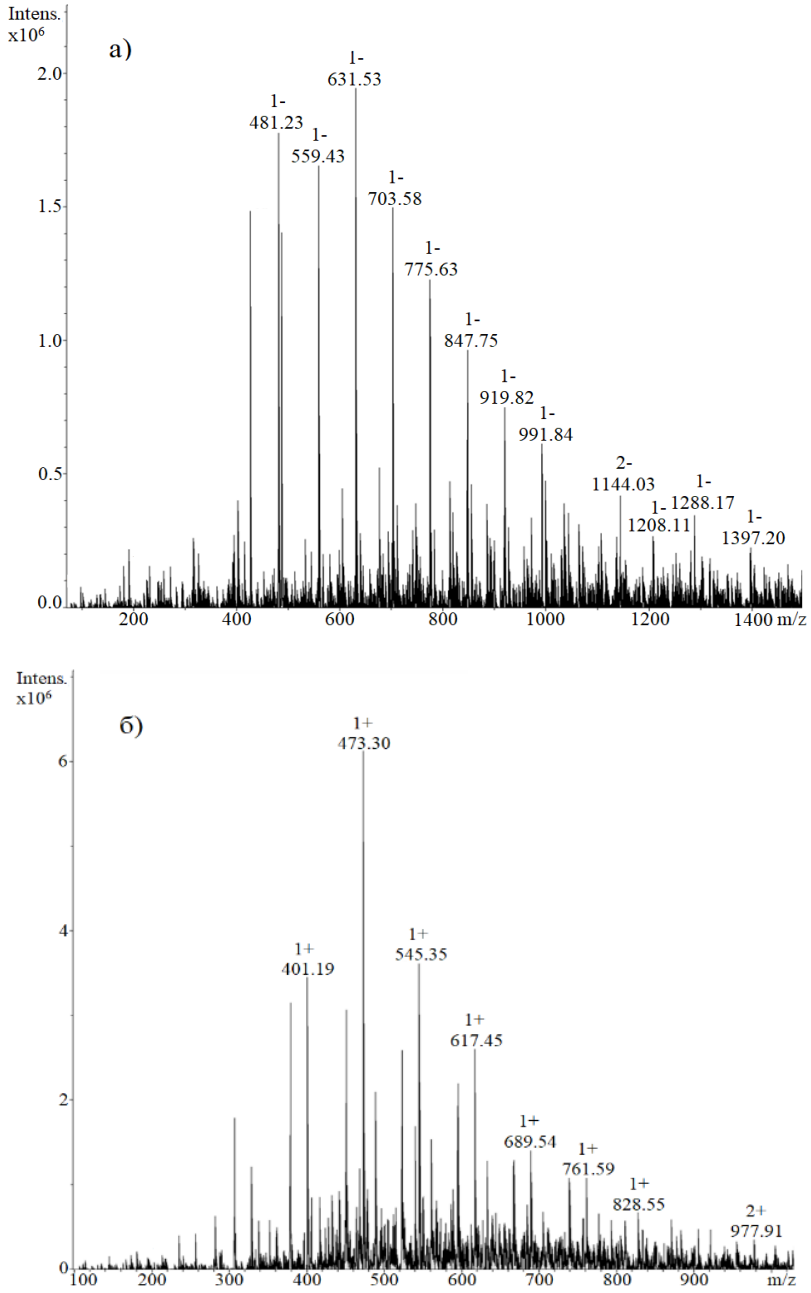


Рисунок 12 – Масс-спектры ESI жидкой фазы пробы, отобранной на 15 минуте: а) отрицательные ионы; б) положительные ионы

Изменения химического строения продуктов алкоголиза исследованы методом ИК-спектроскопии жидкой фазы проб, отобранных в различные моменты времени (рисунок 13). На спектрах проб 15 и 25 минут закономерно растёт интенсивность полос 1612, 1592 и 1512 $см^{-1}$, отвечающих скелетным колебаниям ароматического кольца, а также полосы валентных колебаний C=O карбонатных групп в области 1744 $см^{-1}$. Наблюдаемая картина отражает переход ароматических фрагментов и карбонатных групп из твёрдой фазы в раствор. К моменту гомогенизации (31 минута) основные спектральные изменения завершаются: спектры проб 46, 76, 104, 161 и 250 минут практически совпадают и представлены на рисунке 12 единственной кривой (250 мин).

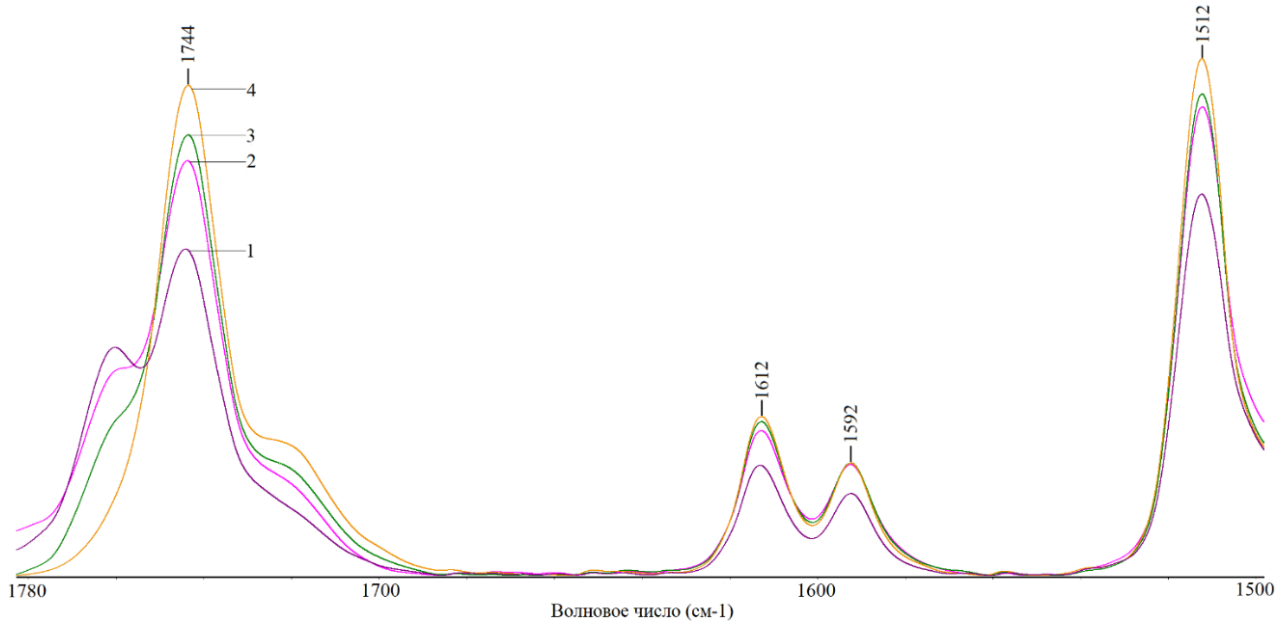


Рисунок 13 – ИК-спектры проб жидкой фазы системы (ПК+ОТМГ), отобранных через: 1 – 15 мин; 2 – 25 мин; 3 – 31 мин; 4 – 250 мин

В *Зоне II (31–76 мин)* реакционная масса становится гомогенной, а вязкость продолжает рост с 10 000 до 17 200 сПз. Наблюдаемый рост обусловлен увеличением ММ 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 7). Дополнительный вклад в вязкость вносит физическая сетка водородных связей между фенольным гидроксилом ДФП и полярными группами олигоэфиркарбонатдиолов.

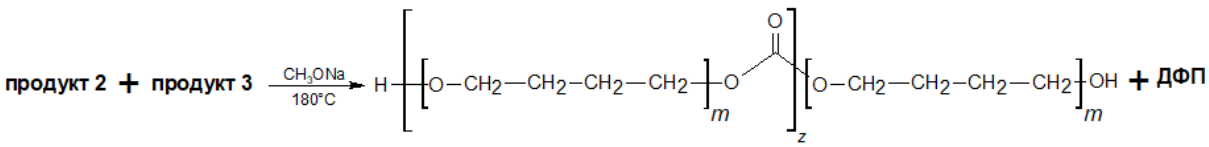


Схема 7

Многообразие продуктов подтверждено данными ESI-MS пробы, отобранной на 46-й минуте (таблица 5).

Таблица 5 − 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
Олигоэфиркарбонатдиол	1100^{2+}(2200), 1171^{2+}(2342), 1369	1043, 1116

Зафиксированные в режиме положительных ионов сигналы m/z 1100^{2+} и 1171^{2+} соответствуют двухзарядным аддуктам олигоэфиркарбонатдиолов, что служит прямым инструментальным подтверждением роста их ММ в гомогенной фазе. На гель-хроматограммах (рисунок 14) этот рост фиксируется по планомерному смещению широкого пика олигомерных продуктов в область меньших времён удерживания, а закономерное возрастание интенсивности узкого пика при 6,65 мин подтверждает непрерывное выделение ДФП.

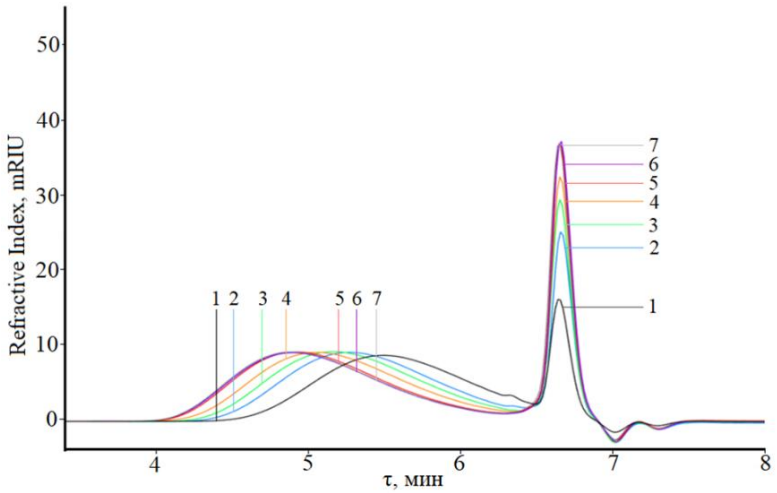


Рисунок 14 − Гель-хроматограммы реакционной массы, отобранной через: 1 – 15 мин; 2 – 26 мин; 3 – 31 мин; 4 – 46 мин; 5 – 76 мин; 6 – 160 мин; 7 – 250 мин

Зона III (76–250 мин). Начиная с 76-й минуты значения динамической вязкости стабилизируются на уровне 17 000–17 300 сПз. Наблюдаемое плато обусловлено полным исчерпанием продуктов, содержащих арилкарбонатную группу. Из-за существенно более высокой нуклеофильности алифатических гидроксилов по сравнению с фенольными обратная реакция вытеснения алифатического остатка ДФП термодинамически невыгодна и практически не протекает. Поэтому дальнейшие превращения, способные изменить среднюю ММ олигоэфиркарбонатдиолов, в системе отсутствуют.

Стабилизация состава подтверждается данными ГПХ: хроматографические кривые проб, отобранных на 76-й, 160-й и 250-й минутах (кривые 5–7 рисунка 14), полностью накладываются друг на друга. В масс-спектрах ESI пробы 250-й минуты не зафиксировано сигналов, соответствующих арилкарбонатсодержащим промежуточным продуктам (гомологам продукта 2), что подтверждает их полную конверсию в целевые диолы.

Таким образом, совокупный анализ результатов исследований методами ротационной вискозиметрии, ИК-спектроскопии, ГПХ и ESI MS позволяют установить механизм процесса алкоголиза ПК под действием ОТМГ и охарактеризовать образующийся конечный продукт как смесь ДФП 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) испытан в качестве гидроксилсодержащего компонента при получении ПУ-композиции клеевого назначения, названной УК$_{(ПК+ОТМГ)}$. Клей получали в соответствии с технологической блок-схемой (рисунок 15) смешением изоцианатного компонента с гидроксилсодержащим. Последний не требует предварительной подготовки, в частности растворения, поскольку при комнатной температуре находится в жидком агрегатном состоянии.

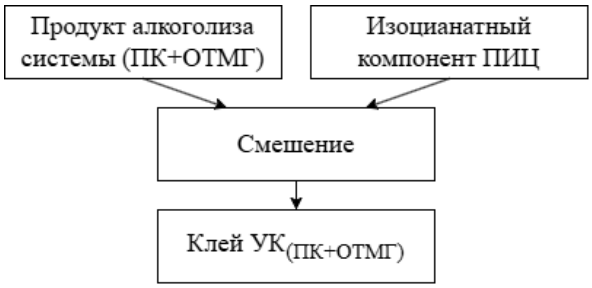


Рисунок 15 – Блок-схема технологического процесса получения клея УК$_{(ПК+ОТМГ)}$

В таблице 6 приведены свойства клеевых соединений, выполненных различными ПУ составами. Как видим, по прочности склеивания предлагаемый клей УК$_{(ПК+ОТМГ)}$ превосходит клей бытового назначения торговой марки УКБ-1.

Таблица 6 – 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

3.2.5 Разработка технологии получения пенополиуретанизоцианурата на основе продукта алкоголиза поликарбоната. Жёсткие ППУ относятся к крупнотоннажным промышленным полимерным материалам с высокими темпами роста производства; одними из наиболее распространённых их представителей являются теплоизоляционные плиты, в том числе на основе пенополиуретанизоцианурата (ППУИР). Масштабы производства таких материалов делают их перспективным объектом для вовлечения продукта алкоголиза ПК в качестве вторичного полиольного компонента.

ППУИР на основе продукта алкоголиза системы (ПК+ОТМГ), названный ППУИР$_{(ПК+ОТМГ)}$, получали смешением гидроксилсодержащего компонента с изоцианатным при изоцианатном индексе 400 %. Указанный индекс обеспечивал формирование изоциануратных структур в газонаполненном полимере. Гидроксилсодержащий компонент готовили путем замена части сложного олигоэфира диэтиленгликольфтала (ДЭГФ), используемого в базовой рецептуре,

продуктом алкоголиза. Влияние содержания продукта алкоголиза на технологические и эксплуатационные свойства ППУИР$_{(ПК+ОТМГ)}$ представлено в таблице 7.

Таблица 7 – Влияние количества продукта алкоголиза системы (ПК+ОТМГ) на свойства ППУИР$_{(ПК+ОТМГ)}$

Показатели	Требования*	Количество продукта алкоголиза системы (ПК+ОТМГ), замещающего олигоэфир ДЭГФ, масс. %			
		0	20	40	60
Время старта, с	-	12	12	11	10
Время подъёма, с	-	170	174	182	196
Кажущаяся плотность, кг/м^3	-	32	33	33	33
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

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

Как видим, замена сложного олигоэфира на продукт системы (ПК+ОТМГ) в количестве до 40 % позволяет получить пенопласт, удовлетворяющий требованиям СТО 72746455-3.8.1-2017. При этом решается задача вовлечения в производство вторичного сырья, что снижает экологическую нагрузку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

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 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 [1 звено ПК]/[ОТМГ]/[CH_3ONa] = 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 как ДФП, 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 выделением ДФП, а вторые в результате переэтерификации теряют оставшийся ДФП и образуют алифатические олигоэфиркарбонатдиолы. Конечным продуктом процесса является смесь ДФП и алифатических олигоэфиркарбонатдиолов различной молекулярной массы.

5. Разработаны конкурентоспособные полиуретановые материалы: лак УР-ДФП-2, клей $УК_{(ПК+ОТМГ)}$ и пенополиуретанизоцианурат $ППУИР_{(ПК+ОТМГ)}$, 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 диола ДФП-2 и выпущена лабораторная партия указанного продукта. ПУ клей $УК_{(ПК+ОТМГ)}$ и пенополиуретанизоцианурат $ППУИР_{(ПК+ОТМГ)}$ 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертации, и рецензируемых зарубежных журналах:

1 **Садеков, Б.Г.** Разработка технологии химического рециклинга поликарбоната в 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(n-фениленокси)]диэтанол / Б.Г. Садеков, И.Н. Бакирова // Бутлеровские сообщения. – 2024. − Т. 80. −№ 11. − С. 46-53. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-11-46. (**К2**).

2 **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. [**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]. (**Q4**)

3 **Садеков, Б.Г.** Кинетика превращения поликарбоната в 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(4,1-фениленокси)]диэтанол / Б.Г. Садеков, И.Н. Бакирова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2026. - Т. 69. - № 8. - С. 107-115. DOI: 10.6060/ivkkt.20266908.6868. [**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 [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. – 2026. − Т. 69. − № 8. – P. 107-115. DOI: 10.6060/ivkkt.20266908.6868]. (**Q3**)

Патенты:

4 Пат. № 2836930 C1 РФ, МПК C07C 41/16, C07C 43/23. Способ получения 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(n-фениленокси)]диэтанола / **Садеков Б.Г.**, Бакирова И.Н.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «КНИТУ». – № 2024122359; заявл. 06.08.2024; опубл. 24.03.2025, Бюл. № 9.

Тезисы докладов и материалы конференций:

5 **Садеков, Б.Г.** Исследование кинетики алкоголиза поликарбоната / Б.Г. Садеков, И.Н. Бакирова // Каргинские чтения: Физика, химия и новые технологии: материалы Всерос. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых с междунар. участием. – Тверь, 2024. – С. 169.

6 **Садеков, Б.Г.** Исследование процесса алкоголиза поликарбоната и синтез полиуретановых покрытий на основе продукта деструкции /Б.Г. Садеков, И.Н. Бакирова // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. – Федеральная территория «Сириус», 2024. – Т. 3. – С. 254.

7 **Садеков, Б.Г.** Химическая деструкция отходов поликарбоната в 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(n-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, 2024. – С. 648–649.

8 **Садеков, Б.Г.** Синтез, свойства и применение гидроксиэтилированного дифенилолпропана / Б.Г. Садеков, И.Н. Бакирова // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XXI Междунар. науч.-практ. конф. – Нальчик, 2025. – С. 248.

9 **Садеков, Б.Г.** Синтез, свойства и применение гидроксиэтилированного дифенилолпропана / Б.Г. Садеков, И.Н. Бакирова // Междунар. науч.-практ. конф. им. Д.И. Менделеева: сборник статей. – Тюмень, 2025. – С. 122–123.

10 **Садеков, Б.Г.** Продукт алкоголиза поликарбоната для синтеза полиуретанового клея / Б.Г. Садеков, И.Н. Бакирова // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXXVI Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием. – Екатеринбург, 2026. – С. 62.

11 **Садеков, Б.Г.** Кинетика алкоголиза поликарбоната в процессе получения сырья для полиуретанов / Б.Г. Садеков, И.Н. Бакирова // Каргинские чтения: Физика, химия и новые технологии: материалы Всерос. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых с междунар. участием. – Тверь, 2026. – С. 178.

Заказ № Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КНИТУ 420015, г. Казань, ул. К. Маркса д. 68