

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Курнешова

КУРНЕШОВА ТАТЬЯНА АНДРЕЕВНА

Разработка каталитического процесса переработки поликарбонатов

2.6.10 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор
Сапунов Валентин Николаевич

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева».

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Сапунов Валентин Николаевич,
профессор кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор
Зотов Юрий Львович,
профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»

Кандидат химических наук, доцент
Степачёва Антонина Анатольевна,
доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет»

Защита состоится «23» июня 2025 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте https://www.muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат диссертации разослан

«__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.2.6.01,
к.х.н.



Воронов М.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Поликарбонат бисфенола А (ПК) благодаря своим высоким физическо-механическим свойствам (отличная прозрачность, термическая стабильность, высокая механическая прочность и температура теплового искажения) и химическим свойствам (устойчивость к щелочам и кислотам и к большинству органических растворителей) получил широкое распространение во многих областях промышленности: конструкционные материалы, спортивное оборудование, небьющиеся материалы для остекления, экстерьер и интерьер автомобилей. Основными экологическими проблемами являются накопление пластика и загрязнение окружающей среды высокотоксичными отходами производств. Мировой объем потребления ПК в 2023 году составил около 7,85 млн тонн, по прогнозам аналитиков среднегодовой темп прироста указанного объема в период с 2023 года по 2028 год составит 4 %. В настоящее время большая часть пластиковых изделий, у которых вышел срок эксплуатации, утилизируется путем вывоза на свалки или сжигания на мусоросжигательных заводах вместе с другими твердыми отходами. Данные методы утилизации несут огромный экологический урон. Принято считать, что наиболее экологичным и экономически выгодным способом утилизации отработанного поликарбоната является механическая переработка. Но ограничивающим фактором в непрерывном механическом рециклинге ПК является ухудшение оптических качеств получаемого материала и в связи с этим его физико-механических свойств. Нестабильность пластика к действию ультрафиолетового излучения (УФ) является еще одним ограничивающим фактором механической переработки. Под воздействием УФ происходит разрыв кислородных связей O-C макромолекулы ПК, что приводит к изменению ее структуры (указанное воздействие также приводит к снижению механической прочности и ухудшению оптических свойств пластика), в связи с чем такой поликарбонат вряд ли будет пригоден для механической переработки.

Учитывая вышеизложенное, можно сделать вывод о существовании острой необходимости в разработке и внедрении технологий управления отходами

поликарбоната, которые позволили бы не просто получать энергию (как при сжигании) или новый пластиковый материал с возможным ухудшением физико-механических свойств (при механической переработке), а производить либо исходные мономеры пластиков (в случае ПК – это бисфенол А), либо другие высокомаржинальные продукты. Это позволяет сделать химический способ переработки пластика.

Таким образом, **актуальность данной работы** заключается в решении проблемы накопления в биосфере крупнотоннажного пластика путем исследования химической переработки поликарбоната на основе бисфенола А с получением полезных продуктов.

Степень разработанности темы

В литературном обзоре представлены исследования химической деструкции поликарбоната с использованием катализаторов различного состава (основания, кислоты Льюиса, ионные жидкости и др.). Однако не было найдено информации о влиянии радиуса катиона щелочного металла, входящего в состав основного катализатора, и его основности на скорость деполимеризации, а также о детальном механизме каталитической деполимеризации ПК. Кроме того, в существующих трудах мало говорится о применении получаемых в ходе гликолиза ПК продуктах.

Учитывая изложенное, была сформулирована следующая цель настоящей работы.

Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является разработка эффективного метода каталитической переработки вторичных пластиков на основе поликарбоната бисфенола А для получения соединений, которые затем можно использовать в качестве сырья для производства новых продуктов.

Для достижения поставленной цели надо решить следующие задачи:

1. разработать методы анализа реакционной массы;
2. установить закономерности образования бисфенола А (БФА), этиленкарбоната (ЭК) и их эфиров;

3. осуществить поиск и установить механизм кислотных и основных каталитических систем для интенсификации процессов гликолиза различных вторичных поликарбонатов;

4. разработать математическую модель процесса гликолиза;

5. выбрать оптимальные условия процесса;

6. оценить возможность использования получаемых при деструкции ПК продуктов в качестве исходных веществ для синтеза новых соединений.

Научная новизна работы

1. Впервые систематизированы процессы кислотно- и основно-каталитического гликолиза поликарбоната на основе бисфенола А и установлены схожие механизмы действия катализаторов различной природы.

2. Предложено универсальное математическое описание процессов кислотно- и основно- каталитического гликолиза поликарбоната.

3. Разработан способ химической переработки отходов поликарбонатного пластика на основе бисфенола А, позволяющий получать вещества, которые в дальнейшем могут служить сырьем для производства эпоксидно-диановых смол.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработан способ химической переработки отходов пластиков на основе поликарбоната бисфенола А, позволяющий регулировать состав продуктов реакции с помощью применения различных видов катализаторов, при условии их растворения в реакционной среде, в рамках единой технологии.

2. Установлено, что продукты кислотного гликолиза ПК являются нестабильными в заданных условиях проведения процесса и подвергаются дальнейшей трансформации. Описываемое свойство не наблюдается с продуктами гликолиза ПК, получаемыми при катализе основными агентами.

3. Разработана универсальная математическая модель процесса гликолиза ПК, позволяющая описывать зависимости расходования ПК и образования продуктов реакции при использовании кислот Льюиса и основных агентов в качестве катализаторов;

4. Химическая переработка ПК сопровождается физическим процессом (диффузия растворителя и катализатора в структуру ПК и набухание полимера) и химическим процессом (деструкция полимерной цепочки с образованием более низкомолекулярных олигомеров);

5. Установлено влияние катиона основного катализатора и активности щелочного металла, входящего в состав катализатора, на скорость деполимеризации ПК;

6. Разработан способ химической переработки ПК в ценные химические вещества, которые в дальнейшем могут быть использованы в качестве сырья для получения ПК и эпоксидных смол.

Методология и методы исследования

В качестве методов анализа использовали: сканирующую электронную микроскопию, оптическую микроскопию, масс-спектрометрию с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией, ИК-спектроскопию, ЯМР-спектроскопию, хромато-масс-спектрометрию, газожидкостную хроматографию, высокоэффективную жидкостную хроматографию, ASAP (определение площади удельной поверхности), потенциметрическое титрование, кулонометрическое титрование по Карлу Фишеру. В работе использовались методы аналитического контроля по соответствующим ГОСТам, с помощью которых определяли концентрацию эпоксидных групп, динамическую вязкость, концентрацию гидролизуемого хлора.

Предложенная схема протекания деструкции ПК была подтверждена путем математического моделирования процесса и хорошей согласованностью экспериментальных и расчетных данных.

Положения, выносимые на защиту

1. Механизмы и кинетические параметры гликолиза ПК в условиях кислотного (хлориды цинка и железа) и основного (гидроксиды и карбонаты щелочных металлов) катализа при разных температурах.

2. Отличия в кинетических закономерностях и продуктах реакции при протекании гликолиза в присутствии разных типов катализаторов.

3. Высокоселективный метод получения БФА при кислотном гликолизе ПК.
4. Способ получения функциональных производных БФА при основном катализе.
5. Применение продуктов гидролиза, в частности БФА, для получения эпоксидно-диановых смол.

Достоверность полученных результатов

Научные заключения, положения и комментарии, сформулированные в работе, обоснованы анализом экспериментальных данных. Достоверность результатов обусловлена использованием современных приборов исследования физико-химическими методами, широкой апробацией результатов, а также взаимной согласованностью полученных экспериментальных данных.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в выполнении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации данных физико-химических методов анализа, выполнении расчетов, обобщении и анализе всех полученных результатов совместно с руководителем, а также в подготовке и написании научных публикаций, рукописи диссертации.

Апробация работы

Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на XXVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2020» (г. Москва, 2020 г.); 74-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2020» (г. Москва, 2020 г.); XXVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2021» (г. Москва, 2021 г.); 75-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2021» (г. Москва, 2021 г.); Международной научно-практической конференции «Перспективы развития энергетических систем: декарбонизация экономики, водородная энергетика» – 2021 в рамках ежегодного Татарстанского нефтегазового форума (г. Казань, 2021 г.); X Научно-технической конференции АО «Газпромнефть-МНПЗ» (г. Москва,

2021 г.); III Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых (г. Санкт-Петербург, 2022 г.); XXIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2022» (г. Москва, 2022 г.); 76-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2022» (г. Москва, 2022 г.); XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров ОЛИГОМЕРЫ-2022 (г. Суздаль, 2022 г.); XI Научно-технической конференции АО «Газпромнефть-МНПЗ», (г. Москва, 2022 г.); Всероссийском инженерном конкурсе 2022 (г. Москва 2021-2022 гг.); XXXI Международной научно-практической конференции «Приоритетные направления развития науки и технологий» (г. Тула, 2022 г.); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (г. Москва, 2023 г.); Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований Труды VI Конгресса с международным участием Техноген – 2023 (г. Екатеринбург, 2023 г.); XXV Международной конференции по химическим реакторам «ХимРеактор – 25» (г. Тюмень, 2023 г.).

Публикации.

По результатам диссертационной работы опубликовано 17 печатных работ, в том числе: 3 статьи, индексируемых в международных базах данных, 14 тезисов докладов на российских и международных профильных конференциях.

Структура и объем диссертации.

Диссертация изложена на 202 страницах, содержит 133 рисунка, 36 таблиц, включает введение, 5 глав, заключение, 7 приложений, список литературы из 115 источников.

Основное содержание работы

В главе 1 представлен обзор зарубежной и отечественной литературы относительно объемов производства поликарбонатов, методов их получения, современных данных и прогнозов по количеству отходов поликарбонатов, описаны основные методы рециклинга (захоронение на полигонах, сжигание, механическая переработка, химическая деструкция). Были рассмотрены основные методы

деструкции ПК (термическая деструкция (термолиз, пиролиз), химическая деструкция (гидрирование, сольволиз – гидролиз, алкоголиз, амминолиз и гликолиз), в результате которых можно получать различные химические вещества. Проанализированы основные параметры процессов деструкции ПК и действие катализаторов и каталитических систем, а также факторы, влияющие на выход продуктов реакции. Кроме того, рассмотрены механизмы деструкции ПК, математические модели, описывающие скорость деструкции ПК. В ходе проделанной аналитической работы было установлено, что наиболее перспективными видами химической переработки ПК могут служить различные способы каталитического гликолиза этиленгликолем (ЭГ), так как подобные процессы возможно проводить в относительно мягких условиях, а на выходе с высокой селективностью получать высокомаржинальные продукты.

Глава 2 содержит сведения об используемых реагентах, условиях процесса, методиках проведения деструкции ПК, разделения и очистки продуктов реакции, синтезе эпоксидно-диановых смол и методах анализа.

В **главе 3** установлены общие закономерности каталитического гликолиза ПК, определены составы реакционных масс кислотного и основного гликолиза и представлены схемы процессов (целевые и побочные реакции). Оценено влияние дополнительных условий на гликолиз ПК при использовании кислот Льюиса и основных агентов. Составлена математическая модель, которая с высокой точностью ($R^2 \approx 0,95$) описывает полученные экспериментальные данные. Сделаны предположения о механизме разрушения полимерной цепи ПК при использовании катализаторов.

В **разделе 3.1** представлено обоснование преимуществ химической переработки ПК по сравнению с механической переработкой. Нестабильность пластика к действию УФ в ходе эксплуатации является основным ограничивающим фактором механической переработки.

В **разделе 3.2** представлена оценка исследований эффективности применимости различных видов катализаторов на выход БФА.

В разделе 3.3 установлено влияние структуры сырья на скорость деполимеризации ПК: чем меньше геометрические размеры сырья и чем более пористая у него структура, тем выше скорость реакции.

В разделе 3.4 представлены результаты экспериментов, которые показали наличие индукционного периода при расходе ПК во времени при катализе кислотами Льюиса. Данный индукционный период предположительно обуславливается слипанием частиц ПК при добавлении в нагретый этиленгликоль или их набуханием за счет диффузии деполимеризующего агента в слоистую структуру. Отметим, что в случае катализа основными агентами, индукционный период отсутствует (рисунок 1).

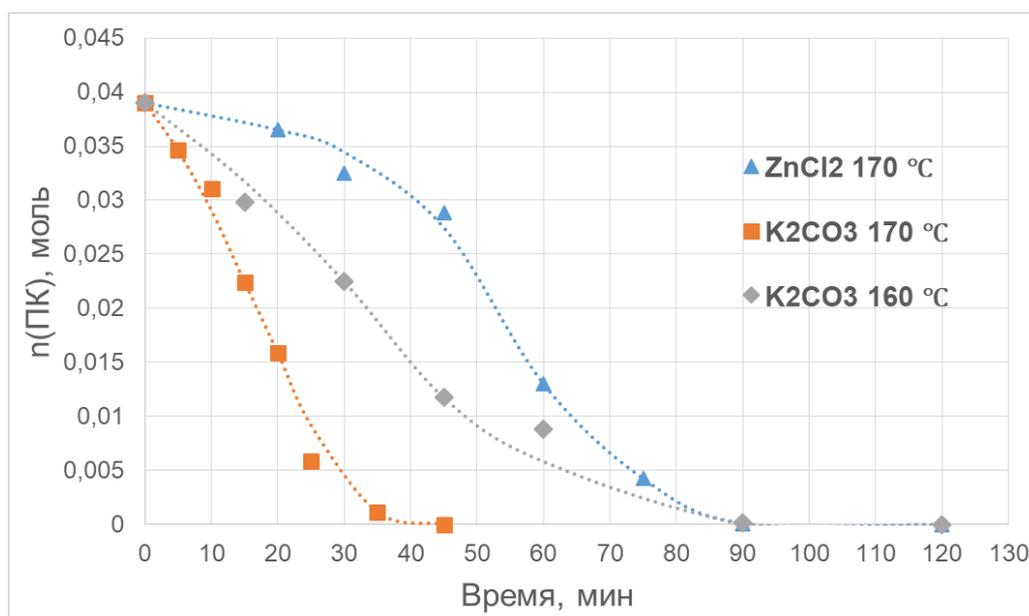


Рисунок 1 – Зависимость расходования ПК 15 мм^3 во времени при $\text{ЭГ/ПК}=16,5_{\text{мол.}}$; $\text{C(катализатор)} = 0,2 \text{ \%}_{\text{масс.}}$

В ходе реакции как в случае катализа кислотами Льюиса, так и в случае катализа основными агентами на поверхности пластика образуются трещины, вкрапления, впадины, поверхность становится более шероховатой, что увеличивает площадь контакта фаз и, как следствие, реакция начинает протекать быстрее. По мере протекания реакции исходный ПК расщепляется до мелких частиц, о чем свидетельствует резкое падение концентрации ПК на графике (рисунок 1). К концу растворения реакция замедляется, так как площадь частиц реагирующего полиэфира уменьшается.

В разделе 3.5 указаны результаты количественного и качественного анализа реакционной смеси, полученной при кислотном гликолизе ПК. Основными продуктами являются БФА и ЭК.

Было установлено, что БФА является нестабильным при каталитическом гликолизе (рисунок 2) и склонен к дальнейшей деструкции до фенол-производных (фенола, изопропенилфенола и 2,2-диметилдиоксанола).

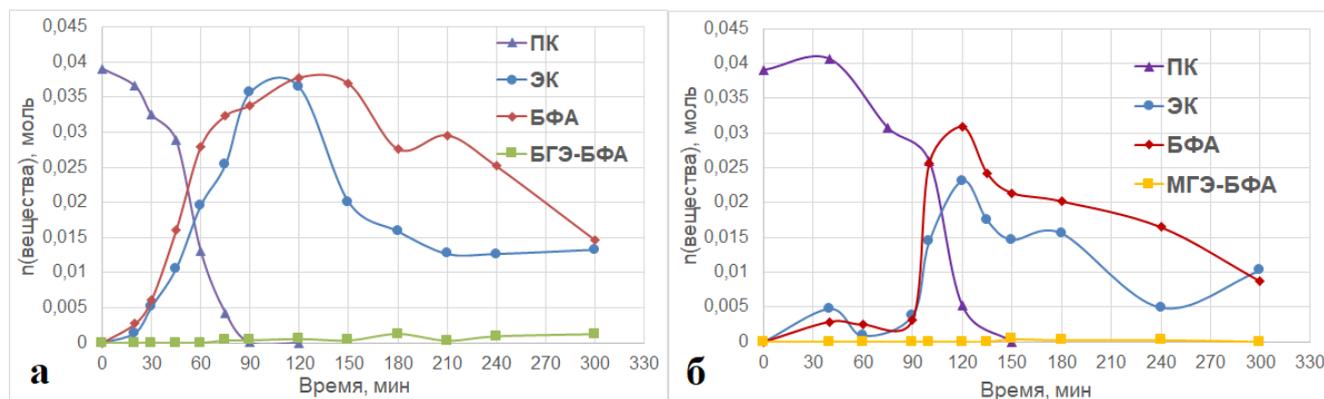


Рисунок 2 – Изменение концентрации веществ во времени при условиях ПК 15мм^3 при ЭГ/ПК=16,5_{мол.}, $T=170^\circ\text{C}$: (а) $C(\text{ZnCl}_2)=0,2\% \text{ масс.}$; (б) $C(\text{FeCl}_3)=0,6\% \text{ масс.}$

Также в разделе 3.5 с целью предотвращения слипания гранул ПК при кислотном катализе было проведено исследование эффективности введения в реакционную систему антикоагулянтов различной природы (АК1 – антикоагулянт Sokalan CP 9 на основе сополимера натриевой соли малеиновой кислоты/олефина, АК2 – антикоагулянт ПП-3042 на основе полимеров простого эфира). Было установлено, что АК1 работает в реакционной смеси как сокатализатор (так как содержит в своем составе натрий), а АК2 работает как антикоагулянт, стараясь противодействовать слипанию ПК, увеличивая тем самым площадь контакта фаз растворителя с реагентом, и, следовательно, скорость гликолиза.

В разделе 3.6 проведено детальное исследование гликолиза ПК при действии основных агентов различного состава.

Установлено, что в данных условиях основными продуктами реакции помимо БФА являются моногидроксиэтиловый эфир БФА (МГЭ-БФА) и бисгидроксиэтиловый эфир БФА (БГЭ-БФА), которые образуются в результате

конденсации БФА с ЭК. Продукты основного гликолиза показывают лучшую устойчивость к реакционной среде по сравнению с продуктами кислотного катализа (рисунок 2).

Сделаны выводы о влиянии характеристик катиона металла на скорость процесса деполимеризации ПК. Чем меньше радиус катиона, тем легче ему внедриться в слоистую структуру ПК с образованием интеркалатов (диффузионный фактор) и запустить процесс деструкции. На скорость активирования процесса разрушения цепи оказывает влияние химическая активность самого металла.

Оценка влияния аниона соединений щелочных металлов, катализирующих процесс деструкции ПК, показала, что при одинаковой концентрации катиона металла K^+ в соединении катализатора скорость расходования ПК во времени одинаковая. Это свидетельствует об отсутствии влияния аниона соединения катализатора на процесс деполимеризации ПК.

Присутствие воды в реакционной смеси уменьшает скорость основного гликолиза ПК и снижает выход МГЭ-БФА и БГЭ-БФА.

В свою очередь, добавление краун-эфиров в систему увеличивает скорость деструкции ПК за счёт образования комплекса «хозяин-гость» между краун-эфиром и катионом K^+ . Образовавшийся комплекс увеличивает растворимость калия в реакционной смеси (переход калия в ионную форму, сольватация в ЭГ), а также смещение равновесия в сторону образования алкоголята.

При использовании простых эфиров ЭГ в качестве деполимеризующего агента увеличивается скорость растворения ПК, так как скорость образования алкоголятов щелочных металлов с простыми эфирами этиленгликоля (ЭЦ и БЦ) выше, чем алкоголятов с этиленгликолем. Но в ходе процесса образуется большое количество побочных продуктов.

В разделе 3.7 предложен механизм гликолиза ПК основными агентами. Гликолят щелочного металла внедряется в слоистую структуры ПК, образуя интеркалат. Me^+ атакует кислород карбонильной $C=O$ группы, тем самым смещая электронную плотность от атома углерода, создавая на нем положительный заряд

(δ^+). Затем алкоксидный анион атакует $O=C^{\delta^+}$, тем самым разрывая C-O связь и образуя ЭК и бисфенолят Me^+ . Алкильный углерод, имеющий sp^3 -гибридизацию является мягким, что обуславливает его взаимодействие с мягким нуклеофилом – бисфенолят-анионом с образованием соответствующих эфиров.

Механизм гликолиза ПК кислотами Льюиса описан в **разделе 3.8**. После преодоления диффузионного фактора (набухания и внедрения) $ZnCl_2$ атакует кислород карбонильной C=O группы ПК, образуя с ним донорно-акцепторную связь, тем самым смещая электронную плотность от атома углерода, создавая на нем положительный заряд (δ^+). Затем $O=C^{\delta^+}$ группа атакует ЭГ (который действует в качестве нуклеофила), образуя с ним сначала сложноэфирную связь, при этом еще усиливая положительный заряд на карбонильной группе. Далее происходит разрыв связи кислорода и карбонильного углерода с образованием ЭК и бисфеноксид-аниона. Бисфеноксид-анион реагирует с H^+ протоном от ЭГ с образованием БФА. Образование ЭК в реакционной системе делает ее апротонной и стабильной относительно дальнейшей реакции БФА с ЭК.

В **разделе 3.9** описана математическая модель гликолиза ПК. Общая подробная схема процесса гликолиза ПК, катализируемая как кислотами Льюиса, так и основными агентами приведена на рисунке 3.

Основываясь на результатах экспериментальных данных, можно сделать предположение, что после диффузии деполимеризующего агента и катализатора в слои ПК, под их действием начинается расщепление ПК. При расщеплении полимерная цепочка ПК хаотично дробится на звенья разной молекулярной массы. Предполагается, что деструкция ПК происходит по трем последовательным реакциям:

- образование твердых олигомеров на поверхности ПК, так и между слоями ПК, которое описывается константой скорости k_1 ;
- образование жидких олигомеров, переходящих в раствор, описывается константой скорости k_2 ;
- реакция жидкого олигомера с ЭГ с образованием БФА и ЭК описывается константой скорости k_3 ;

Также посредством указанной математической модели описана последовательная реакция БФА с ЭК/ЭГ с образованием МГЭ-БФА (k_4), БГЭ-БФА (k_5).

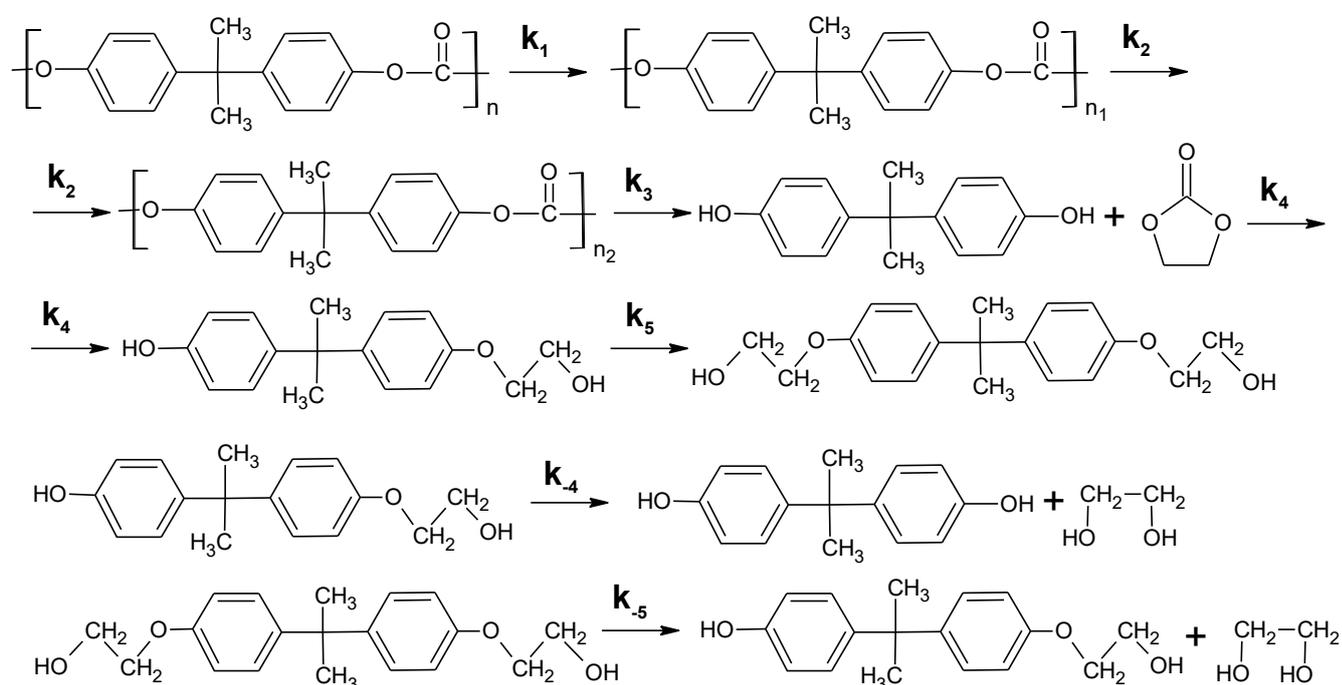


Рисунок 3 – Схема процесса гликолиза ПК; n , n_1 , n_2 – количество структурных звеньев поликарбоната в исходном полимере, в твердом олигомере (n_1); в жидком олигомере (n_2), соответственно; в случае катализа кислотами Льюиса стадия образования твердых олигомеров (k_1) характеризуется двумя константами скорости ($k_{\text{наб}}$, k_1')

Следует также отметить, что с целью точного математического описания индукционного периода при кислотном гликолизе ПК, была введена дополнительная стадия процесса, характеризующая набухание гранул ПК. Указанная стадия описывается константой скорости $k_{\text{наб}}$.

Для математического описания расходования ПК за основу была взята модель «сжимающегося ядра». Представленная на рисунке 3 схема процесса переведена в схему стандартных дифференциальных уравнений. Для определения расчетных констант использовали метод численного интегрирования и метод наименьших квадратов. Было установлено, что предложенная модель с высокой точностью описывает экспериментальные данные (рисунок 4).

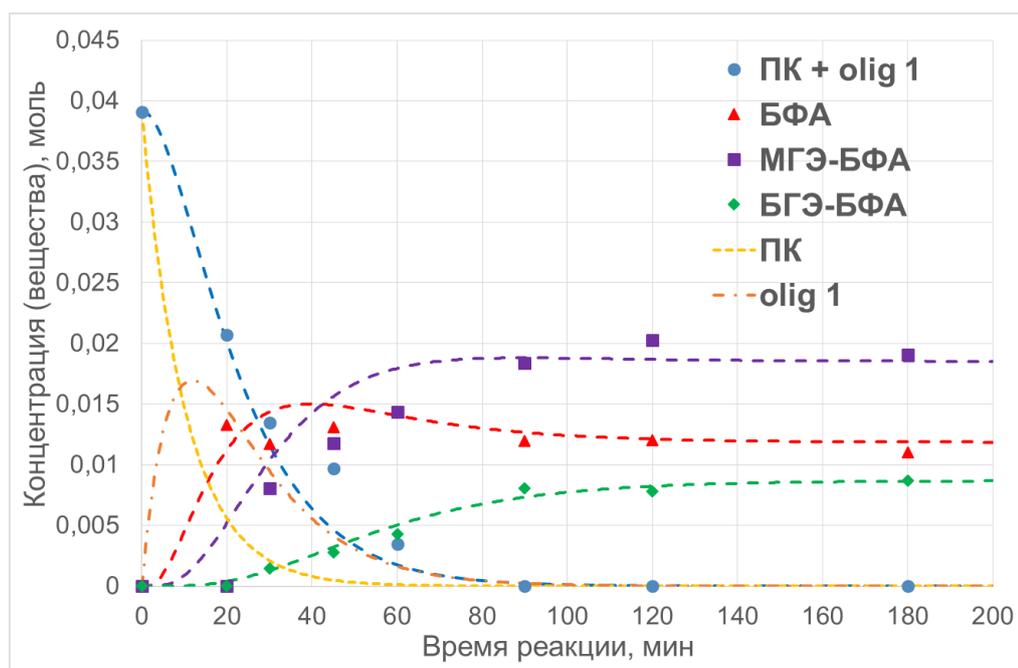


Рисунок 4 – Описание кинетических закономерностей процесса гликолиза ПК 24 мм³ С(КОН)=0,2 %_{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; пунктиром показаны кривые математической модели; концентрации ПК, olig 1 рассчитаны по математической модели

Используя константы скорости, найденные с помощью математической модели, были определены значения энергии активации каталитических процессов гликолиза ПК.

При кислотном гликолизе ПК энергия активации образования «набухшего» ПК составила 102 кДж/моль (24,4 ккал/моль), энергия активации внедрения катализатора и образования твердых олигомеров – 9 кДж/моль (2 ккал/моль), а энергия активации образования жидких олигомеров – 38 кДж/моль (9 ккал/моль).

Значения энергии активации процессов при катализе основными агентами представлены на рисунке 5.

Результаты математической обработки экспериментальных данных подтвердили гипотезу о влиянии как радиуса катиона щелочного металла, так и его активности на скорость процесса гликолиза ПК, а также отсутствие влияния аниона катализатора на гликолиз ПК – при катализе КОН и К₂СО₃ энергия активации образования твердых олигомеров и жидких олигомеров практически совпадает (рисунок 5).

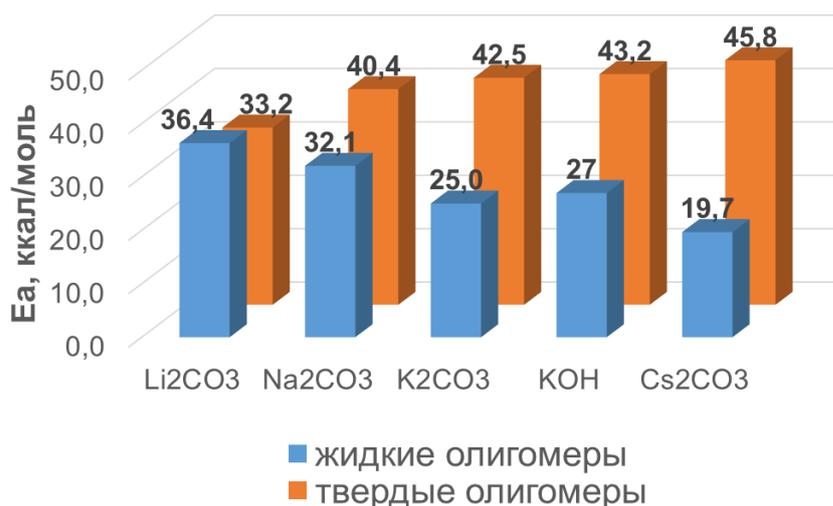


Рисунок 5 – Энергии активации гликолиза ПК основными агентами при условиях ПК 15 мм³ С(катализатора)=0,2 %_{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}

В главе 4 представлено описание принципиальной технологической схемы гликолиза ПК, а также сведены материальные балансы основных стадий гликолиза ПК в присутствии кислот Льюиса и щелочных катализаторов.

В главе 5 представлены результаты исследований применимости продуктов гликолиза ПК основными агентами (БФА, МГЭ-БФА, БГЭ-БФА) в качестве сырья для получения эпоксидно-диановых смол. Полученные смолы сравнивали с требованиями к эпоксидно-диановым смолам в соответствии с ГОСТ Р 56211-2014. Полученная смола имела меньшую динамическую вязкость по сравнению с ГОСТируемыми стандартами, что дает возможность не использовать активные разбавители при работе с эпоксидно-диановыми смолами.

Заключение

1. Установлено, что каталитическая деструкция ПК сопровождается двумя процессами: диффузия растворителя и катализатора в слоистую структуру ПК с последующим набуханием пластика (физический процесс); разрушение полимерной цепи вследствие воздействия катализатора и деполимеризующего агента, которое сопровождается последовательными реакциями образования твердых олигомеров → жидких олигомеров → мономера ПК (химический процесс).

2. Основными продуктами реакции гликолиза ПК кислотами Льюиса являются БФА и ЭК. При указанной каталитической системе БФА является нестабильным продуктом, подвергаясь распаду до фенол-производных.

3. Основными продуктами гликолиза ПК основными агентами являются эфиры БФА и ЭК (МГЭ-БФА и БГЭ-БФА), а также БФА. При данном виде катализа продукты реакции являются стабильными: не вступают в дальнейшие реакции друг с другом и с ЭГ и не подвергаются разложению после исчерпания в реакционной смеси ЭК.

4. Разработана универсальная математическая модель, описывающая процесс деструкции ПК как кислотами Льюиса, так и основными агентами. Определены энергии активации каталитического гликолиза ПК.

5. Сделаны предположения относительно механизма каталитического гликолиза ПК. В случае кислотного катализа более выражен электрофильный характер взаимодействия. В случае катализа основными агентами – нуклеофильный.

6. Установлено, что на скорость гликолиза ПК влияют размер и активность катиона щелочного металла, а также концентрация металла в соединении катализатора. Анион, входящий в состав соли основного катализатора, не влияет на процесс деструкции ПК.

7. Разработана принципиальная технологическая схема гликолиза отходов ПК и сведен материальный баланс основных стадий.

8. Разработан способ химической переработки ПК в полезные химические вещества, которые в дальнейшем могут быть использованы в качестве сырья для получения ПК и эпоксидных смол. Данный способ переработки отвечает принципам экономики замкнутого цикла. БФА (мономер ПК) и ЭК, полученные при деструкции ПК ЭГ с использованием кислот Льюиса в качестве катализатора, могут быть использованы в качестве сырья для получения первичного ПК. ЭК также можно использовать в качестве сырья для получения ЭГ высокой чистоты и малотоксичного растворителя полимеров. БФА – как сырье для получения эпоксидной смолы. Смесь полученных продуктов гликолиза ПК основными

агентами (БФА, МГЭ-БФА и БГЭ-БФА) можно использовать в качестве сырья для синтеза эпоксидных смол с улучшенными свойствами. Полученные эпоксидные смолы имели пониженную вязкость, в сравнении с ГОСТируемыми аналогами.

Представленные в диссертационной работе результаты будут служить основой для дальнейшего более детального исследования применения продуктов каталитического гликолиза ПК основными агентами в качестве сырья для синтеза эпоксидно-диановых смол, особенно с целью изучения влияния соотношения продуктов и степени их очистки от примесей на физико-механические свойства получаемой смолы.

Список опубликованных работ

1. **Курнешова Т.А.** Изучение деполимеризации отходов поликарбоната этиленгликолем / **Курнешова Т.А.** Сапунов В.Н., Джабаров Г.В., Инюткина А.С., Воронов М.С., Макарова Е.М., Коровина Н.С. // Химическая промышленность сегодня. – 2021. – № 2. – С. 54-61. (**Web of Science, ВАК**);

2. **Kurneshova, T.A.** Kinetic basis of polycarbonate glycolysis under zinc chloride catalysis / **Kurneshova, T.A.**, Dzhabarov G.V., Sapunov V.N., Kozlovskiy R.A., Voronov M.S., Varlamova E.V., Sergeenkova M.P., Shafiev D.N. // Chemical Papers. – 2024. – Vol. 78. – No. 4. – P. 2167-2176. (**Web of Science, Scopus**)

3. **Курнешова Т.А.** Исследование основных закономерностей гликолиза поликарбонатного пластика при катализе основными агентами / **Курнешова Т.А.**, Сапунов В.Н., Сергеенкова М.П., Джабаров Г.В., Варламова Е.В., Воронов М.С., Козловский Р.А., Антошкина Е.П. // Катализ в промышленности. – 2024. – Том 24. - №5 – С. 71-80. (**Scopus, ВАК**)

4. **Курнешова Т.А.** Химическая переработка отходов поликарбонатов в продукты с высокой добавленной стоимостью / **Курнешова Т.А.**, Джабаров Г.В., Сапунов В.Н., Козловский Р.А., Воронов М.С., Кузнецова М.А., Инюткина А.С. // Материалы III Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых. – 2022. – С. 333-335.

5. **Курнешова Т.А.** Получение функционализированных производных дифенилолпропана из отходов поликарбоната / **Курнешова Т.А.**, Сапунов В.Н.,

Джабаров Г.В., Кузнецова М.А., Воронов М.С. // ОЛИГОМЕРЫ-2022 Сборник трудов XIX Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Тезисы докладов. – 2022. - Том 2. – С. 170-171.

6. **Курнешова Т.А.** Изучение основно-каталитического гликолиза поликарбонатного пластика / **Курнешова Т.А.**, Сапунов В.Н., Джабаров Г.В., Шафиев Д.Н., Сергеевкова М.П. // Приоритетные направления развития науки и технологий. Доклады XXXI международной научно-практической конференции. – 2022. – С. 98-101.

7. **Курнешова Т.А.** Исследование кинетических закономерностей процесса химической деструкции пластика на основе поликарбоната этиленгликолем при катализе кислотой Льюиса / **Курнешова Т.А.**, Сергеевкова М.П., Шафиев Д.Н. // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. Труды VI Конгресса с международным участием «ТЕХНОГЕН-2023». – 2023. – С. 144-146.

8. **Курнешова Т.А.** Сравнение протекания щелочной деполимеризации отходов полиэтилентерефталата и поликарбоната / **Курнешова Т.А.**, Джабаров Г.В., Сапунов В.Н., Воронов М.С. // ХИМПРЕАКТОР-25. Сборник тезисов XXV международной конференции по химическим реакторам. – 2023. – С. 272-273.

9. **Курнешова Т.А.** Изучение процесса деполимеризации отходов поликарбоната этиленгликолем при щелочном катализе / **Курнешова Т.А.**, Кузнецова М.А., Джабаров Г.В. // Тезисы докладов 76-ой Международной молодежной научной конференции. – 2022. - Том 2. – С. 76-77.

10. **Курнешова Т.А.** Исследование процесса деполимеризации отходов поликарбоната / **Курнешова Т.А.**, Инюткина А.С., Джабаров Г.В., Шадрина В.В. // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020» секция «Инновационное природопользование». – 2020.

11. **Курнешова Т.А.** Изучение деполимеризации отходов поликарбоната этиленгликолем / **Курнешова Т.А.**, Джабаров Г.В., Коровина Н.С. // Тезисы докладов 74-я Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ - 2020». – 2020. - Том 2. – С. 252-253.

12. **Курнешова Т.А.** Исследование кинетики гликолиза поликарбоната при катализе солью цинка / **Курнешова Т.А.**, Инюткина А.С., Джабаров Г.В. // Материалы Международного молодежного научного форума "Ломоносов-2021": секция "Инновационное природопользование". – 2021.

13. **Курнешова Т.А.** Изучение кинетики деполимеризации отходов поликарбоната этиленгликолем при катализе кислотой Льюиса / **Курнешова Т.А.**, Инюткина А.С., Джабаров Г.В. // Тезисы докладов 75-й Международной молодежной научной конференции «Нефть и газ - 2021». – 2021. – Том 2. – С. 256-257.

14. **Курнешова Т.А.** Основные закономерности щелочного гликолиза отходов поликарбоната / **Курнешова Т.А.**, Кузнецова М.А., Джабаров Г.В. // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2022»: секция «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды», подсекция «Экология и химическая безопасность». – 2022.

15. **Курнешова Т.А.** Изучение основно-каталитического гликолиза поликарбонатного пластика / **Курнешова Т.А.**, Шафиев Д.Н., Сергеенкова М.П. // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2023»: секция «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды», подсекция "Экология и химическая безопасность". – 2023.

16. **Курнешова Т.А.** Исследование процесса переработки пластика на основе поликарбоната с использованием различных щелочных катализаторов / **Курнешова Т.А.**, Сергеенкова М.П., Шафиев Д.Н. // Тезисы докладов 77-й Международной молодежной научной конференции "Нефть и газ - 2023". – 2023. – С. 402-403.

17. **Курнешова Т.А.** Декарбонизация отходов пластиков на основе поликарбоната с выделением исходного мономера / **Курнешова Т.А.**, Сапунов В.Н., Джабаров Г.В., Инюткина А.С., Коровина Н.С. // Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития энергетических систем: декарбонизация экономики, водородная энергетика»: сб. тезисов докладов: - С. 28-29, Казань, 31 августа 2021.