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

На правах рукописи

Kyptuff'

Курнешова Татьяна Андреевна

Разработка каталитического процесса переработки поликарбонатов

2.6.10 – Технология органических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Сапунов Валентин Николаевич

Sec. 1

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	. 15
1.1 Общие сведения о поликарбонате и способах его переработке	. 15
1.2 Механическая переработка ПК	. 16
1.3 Термическая деструкция ПК	. 19
1.4 Гидрирование ПК	. 24
1.5 Сольволиз	. 25
1.5.1 Гидролиз	. 26
1.5.2 Амминолиз	. 36
1.5.3 Алкоголиз	. 42
1.5.4 Гликолиз	. 55
1.5.5 Кинетические модели метанолиза и гликолиза ПК	. 66
1.6 Выводы из литературного обзора	. 69
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДИКИ	
АНАЛИЗА	. 76
2.1 Характеристики исходных веществ и вспомогательных материалов	. 76
2.2 Методика проведения синтезов и разделения реакционных смесей	. 79
2.2.1 Методика приготовления хлорида цинка	. 79
2.2.2 Методика проведения гликолиза поликарбоната	. 79
2.2.3 Методика разделения реакционной смеси	. 85
2.2.4 Методика отделения этиленгликоля из реакционной смеси (оценка	
конверсии этиленгликоля)	. 87
2.2.5 Методика очистки (перегонки) этиленгликоля (ГОСТ 10164-75)	. 87
2.2.6 Перекристаллизация БФА, полученного конденсацией фенола с ацетоном	. 88
2.2.7 Получение эфиров БФА и этиленгликоля/этиленкарбоната	. 88
2.2.8 Методика получения эпоксидных смол	. 89
2.3 Методы анализа	. 90
2.3.1 Метод сканирующей электронной микроскопией	. 90
2.3.2 Метод оптической микроскопии	. 91

2.3.3 Масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбция/ионизация (МАЛДИ-МС)	91
2.3.4 ИК-спектроскопия	92
2.3.5 ЯМР-спектроскопия	93
2.3.6 Хромато-масс-спектрометрия	93
2.3.7 Газожидкостная хроматография (хроматограф «Кристалл Люкс 4000»)	94
2.3.8 Газожидкостная хроматография (хроматограф «Хроматэк Кристалл 5000.1»)	94
2.3.9 Высокоэффективная жидкостная хроматография	95
2.3.10 Описание методики анализа эпоксидных смол	96
2.3.11 Определение содержания воды по методу Карла Фишера	96
2.3.12 Потенциометрическое титрование	97
2.3.13. ASAP (определение площади удельной поверхности)	98
ГЛАВА З. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ 10	00
3.1 Обоснование преимуществ химической переработки ПК по сравнению с механической переработкой10	00
3.2 Исследования влияния различных катализаторов гликолиза ПК 10	02
3.3 Влияние структуры сырья на показатели процесса деполимеризации ПК . 10	03
3.4 Исследование твердых образцов ПК, подвергшихся гликолизу 10	05
3.5 Исследование гликолиза ПК, катализируемого кислотами Льюиса 1	15
3.5.1 Качественный анализ реакционной массы1	15
3.5.2 Влияние дополнительных условий на процесс кислотного гликолиза Пк	ג 19
3.5.3 Количественный анализ продуктов гликолиза ПК кислотами Льюиса. 12	24
3.6 Закономерности основного гликолиза ПК 12	28
3.6.1 Качественный анализ щелочного гликолиза ПК 12	28
3.6.2 Количественный анализ гликолиза ПК основными агентами 1.	33
3.6.3 Влияние характеристик катиона металла на скорость процесса деполимеризации ПК14	40
3.6.4 Влияние анионов соединений калия на скорость процесса	
деполимеризации ПК14	43
3.6.5 Влияние воды на гликолиз ПК основными агентами 14	44
3.6.6 Влияние краун-эфиров на гликолиз ПК 14	45
3.6.7 Влияние деполимеризующих агентов на процесс гликолиза ПК 14	47

3.7 Механизм реакции гликолиза ПК основными агентами	149
3.8 Механизм реакции гликолиза ПК кислотами Льюиса	149
3.9 Математическая модель гликолиза ПК	150
3.9.1 Общее описание математической модели гликолиза ПК	151
3.9.2 Математическое описание экспериментальных данных гликолиза ПК присутствии ZnCl ₂	в 155
3.9.3 Математическое описание экспериментальных данных гликолиза ПК,	,
катализируемого основными агентами	161
ГЛАВА 4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА	177
4.1 Описание принципиальной технологической схема гликолиза ПК	177
4.2 Материальный баланс гликолиза кислотой Льюиса	178
4.3 Материальный баланс основно-каталитического гликолиза	179
ГЛАВА 5 ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ГЛИКОЛИЗА	181
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	184
ПРИЛОЖЕНИЕ № 1	186
ПРИЛОЖЕНИЕ № 2	186
ПРИЛОЖЕНИЕ № 3	187
ПРИЛОЖЕНИЕ № 4	187
ПРИЛОЖЕНИЕ № 5	188
ПРИЛОЖЕНИЕ № 6	188
ПРИЛОЖЕНИЕ № 7	189
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	190

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- БГА-БФА моно-дигидроксипропиловый эфир бисфенола А
- БГБ-БФА бис(4-гидроксибутил)(пропан-2,2-диилбис(4,1-фенилен)) дикарбонат
- БГП-БФА бисгидроксипропиловый эфир бисфенола А
- БГЭ-БФА бисгидроксиэтиловый эфир бисфенола А
- БФА бисфенол А
- ВЭЖХ высокоэффективная жидкостная хроматография
- ВЭЖХ-МС высокоэффективная жидкостная хроматография-масс-спектрометрия
- 1-ГДТМАБ 1-гексадецилтриметиламмония бромид
- ГХ газовая хроматография
- ГХ-МС газовая хроматография-масс-спектрометрия
- ГЭР глубокие эвтектические растворители
- ДБДПО декабромдифениловый эфир (антипирен)
- ДБТЛ дибутилбис[1-оксо (додецил)окси]станнан
- ДБУ ионные жидкости на основе 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен
- ДГА-БФА бис-дигидроксипропиловый эфир бисфенола А
- ДМК диметикарбонат
- ДнОП –ди-н-октилфталат (пластификатор)
- ДСК дифференциальная сканирующая калориметрия
- ДЭГ диэтиленгликоль
- ДЭК диэтилкарбонат
- ИК инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье
- ИПС изопропиловый спирт
- МАЛДИ-МС масс-спектрометрия с матрично-активированной лазернной десорбция/ионизация
- МГБ-БФА 4-гидроксибутил-4-(2-(4-гидроксифенил)пропан-2-ил)фенилкарбонат
- МГП-БФА моногидроксипропиловый эфир бисфенола А
- МГЭ-БФА моногидроксиэтиловый эфир бисфенола А

Методом БЭТ - метод математического описания физической адсорбции,

основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции.

МСК – метансульфоновой кислоты

МЭДЭГ-БФА – 4-(2-(4-(2-(2-гидроксиэтокси)этокси)фенил)пропан-2-ил)фенол (моноэфир ДЭГ и БФА)

ПВХ – поливинилхлорид

ПГ – пропиленгликоль

п-ИПн Φ – п-изопропенилфенол

п-ИП Φ – п-изопропилфенол

ПК – поликарбонат бисфенола А

ПК/АБС – изоляционных материалов, в состав которых входит поликарбонат,

акрилонитрил, бутадиен и стирол

ПУ – полиуретаны

СВЧ – сверхвысокочастотное излучение, микроволновое излучение

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

ТАБЦ – 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]-дец-5-ин

ТБД – триазабициклодецен

ТГА/ИК – Термогравиметрический анализатор в сочетании с инфракрасным спектрометром с преобразованием Фурье

ТГФ – тетрагидрофуран

ТКО – твердые коммунальные отходы

ТЭГ – триэтиленгликоль

УФ – ультрафиолетового излучения

ЭГ – этиленгликоль

ЭК – этиленкарбонат

ЯМР-спектроскопия – спектроскопия ядерного магнитного резонанса

AgTFA – трифторацетата серебра

ASAP – автоматический анализатор удельной поверхности и пористости

BFRs – бромированный антипирен (тетрабромбисфенол А)

[Bmim][Ac] – ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия

[Bmim][Cl] – хлорид 1-н-Бутил-3-метилимидазолия

DCTB – транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден] малононитрил

E_a – энергия активации

HDI – гексаметилендиизоцианат

MDI – метилен-бис(фенилизоцианат)

МеОН – метанол

S-ФОЗ – (S)-4-фенилоксазолидин-2-он

ZnO-NPs/NBu4Cl - бифункциональный кислотно-основный катализатор, состоящий из наноструктурированного оксида цинка и хлорид этрабутиламмония

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Поликарбонат бифенола А (ПК) благодаря своим высоким физическим 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) [1] получил широкое распространение во многих областях конструкционные спортивное промышленности: материалы, оборудование, небьющиеся материалы для остекления, экстерьер и интерьер автомобилей [2]. Основными экологическими проблемами являются накопление пластика [3] и загрязнение окружающей среды высокотоксичными отходами производств [4]. Мировой объем потребления ПК в 2023 году составил около 7,85 млн тонн [5], по прогнозам аналитиков среднегодовой темп прироста указанного объема в период с 2023 года по 2028 год составит около 4 % [6,7].

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 [8, 9]. Из-за серьезных экологических проблем, к которым в ближайшем будущем могут привести указанные методы утилизации, все ведущие экономики мира уже сейчас начали переходить от линейной экономики к экономике замкнутого цикла, направленной ни на постоянное потребление природных ресурсов, а на их возобновление и наращивание через переработку отработанного материала в новый продукт [10].

Принято считать, что наиболее экологичным и экономически выгодным способом утилизации отработанного ПК 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 О-С 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 будет вряд ли пригоден для механической переработки [11, 12].

Учитывая вышеизложенное, можно сделать вывод о существовании острой необходимости в разработке и внедрении технологий управления отходами ПК, 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 A с получением полезных продуктов.

В данной работе будет рассмотрен способ химической переработки поликарбоната, который является универсальным методом переработки всех видов ПК как подвергшихся частичной деструкции при использовании, так и содержащий различные стабилизаторы и пластификаторы. Использование этиленгликоля (высококипящего деполимеризующего агента) позволяет осуществлять процесс при атмосферном давлении, что приведет к снижению операционных затрат. Хорошо растворимые в среде деполимеризующего агента кислоты Льюиса и соли щелочных металлов (катализаторы процесса), позволяют получать требуемый состав продуктов Полученные В рамках одной технологии. в ходе гликолиза ПК продукты можно применять в качестве сырья для получения новых высокомолекулярных продуктов.

Степень разработанности темы.

В литературном обзоре представлены исследования химической деструкции поликарбоната с использованием катализаторов различного состава (основания,

9

кислоты Льюиса, ионные жидкости и др.). Однако не было найдено информации о влиянии радиуса катиона щелочного металла, входящего в состав осно́вного катализатора и его осно́вности 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 исследования: разработать эффективный метод 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 указанной цели необходимо решить следующие задачи:

1. разработать методы анализа реакционной массы;

2. установить закономерности образования бисфенола A (БФА), этиленкарбоната (ЭК) и их эфиров;

3. осуществить поиск и установить механизм кислотных и осно́вных 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 диссертационного исследования заключается в следующем.

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

2. Предложено математическое описание процессов кислотно- и осно́внокаталитического гликолиза поликарбоната.

10

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 пластиковых отходов 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 осно́вными 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 образование более низкомолекулярных олигомеров).

5. Установлено влияние катиона осно́вного 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 матричноактивированной лазерной десорбцией/ионизацией, ИК-спектроскопию,

11

ЯМР-спектроскопию, хромато-масс-спектрометрию, газожидкостную хроматографию. высокоэффективную жидкостную хроматографию. ASAP (определение площади удельной поверхности), потенциометрическое титрование, кулонометрическое титрование по Карлу Фишеру. В работе использовались методы аналитического контроля по соответствующим ГОСТам, с помощью которых эпоксидных определяли концентрацию групп, динамическую вязкость, концентрацию гидролизируемого хлора.

Основываясь на найденной из литературных источников информации, были определены цели и задачи описываемой работы. Для достижения поставленной цели и решения выделенных задач были поставлены многочисленные экспериментальные исследования, по результатам которых были:

- подобраны методы и условия анализа реакционной массы;

- установлены основные закономерности химической деструкции ПК;

- определено влияние условий и различных параметров реакции (состав соли катализатора, воды, растворителя, сокатализаторов и других дополнительных условий) на процесс гликолиза ПК;

- установлена методика и условия проведения химической деструкции ПК, позволяющая достичь требуемого результата.

Основные положения, выносимые на защиту.

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

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

 Высокоселективный метод получения БФА при кислотном гликолизе ПК.

4. Способ получение функциональных производных БФА при основном катализе.

5. Применение продуктов гидролиза, в частности БФА, для получения эпоксидно-диановых смол.

Достоверность полученных результатов. Научные заключения, положения комментарии, сформулированные В работе, обоснованы И анализом экспериментальных Достоверность результатов обусловлена данных. приборов исследования физико-химическими использованием современных 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 физикохимических 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. 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. Основные результаты работы были представлены на Российских и международных конференциях: 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.); Х 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.); ХІ Научно-технической конференции АО «Газпромнефть-МНПЗ», (г. Москва, 2022 г.); Всероссийском инженерном конкурсе 2022 (г. Москва 2021-2022 гг.); ХХХІ 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.); ХХV Международной конференции по химическим реакторам «ХимРеактор – 25» (г. Тюмень, 2023 г.).

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.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие сведения о поликарбонате и способах его переработке

Поликарбонат бисфенола A – термопластичный линейный полиэфир дифенилолпропана и угольной кислоты, имеющий аморфную структуру [13]. ПК сохраняет стабильность свойств в широком интервале температур: от -100 до +135°C [14]. В промышленности указанный вид полимера получают двумя способами – фосгенированием бисфенола A и переэтерификацией дифенилкарбоната бисфенолом A [15].

Существует несколько способов переработки отработанного пластика на основе ПК: захоронение вместе ТКО (твердые коммунальные отходы) на полигонах; переработка ПК механических способом; термическое разложение с целью получения энергии; химическая деполимеризация.

Самый простой и неэкологичный – утилизация полимерные отходов совместно с ТКО сжиганием или захоронением на полигонах. На полигонах ТКО отходы ПК крайне медленно подвергается биодеструкции в ходе процессов гидролиза, фотолиза и химического разложения. Наиболее распространённый из способов утилизации пластиковых отходов и позволяющий минимизировать их объем – термическое разложения (сжигания). Но эти процессы будут сопровождаться длительным негативным воздействием на окружающую среду вследствие накопления полимеров и ядовитых продуктов их распада в природе и в атмосфере. Высокая токсичность продуктов сгорания и сложность очистки отходящих создают технологические экологические проблемы газов И использования метода термического разложения полимеров повсеместно, кроме того, безвозвратно теряется ресурсный и энергетических потенциал отработанного полимерного материала [16-17].

В связи с вышесказанным методы механической и химической переработки пластика являются наиболее приемлемыми и перспективными для утилизации пластиковых отходов.

1.2 Механическая переработка ПК

Механическая (или вторичная) переработка осуществляется в промышленности двумя способами: литьем под давлением и экструзией. Из вторичного поликарбоната создаётся много вещей, которые мы используем в обиходе: контейнеры для хранения непищевых продуктов, упаковка для бытовой химии, сантехнические трубы, элементы уличной инфраструктуры (парники, навесы) [18]. Но с каждым последующим циклом переработки ухудшаются оптические свойства ПК и, в связи с этим, физико-механических свойства получаемого вторичного пластика.

Для решения указанных проблем ученые ведут большое количество исследований. Так в работе [19] описывается метод механической переработки ПК посредством экструзии и литьем под давлением при использовании алюмосиликатов в качестве наполнителя. Просушенные в муфельной печи при 700°C алюмосиликаты добавляли в исходный ПК. При изучении физикомеханических свойств полученного композита было установлено, что при добавлении алюмосиликата увеличивается ударная вязкость и предел текучести при растяжении, но уменьшается прочность при разрыве.

В работе [20] были исследованы оптические свойства ПК, получаемого при переработке экструзией с перемешивающими элементами и без них с добавлением слюды (фторфлогопит KMg₃(AlSiO₃O₁₀)F₂) (СЛ) в обоих случаях. Пропускаемость света (при 550 нм) в чистом ПК составила 90%, в ПК, содержащем 7,5% СЛ – ниже 40% (рисунок 1). Наличие слюды в получаемом материале негативно сказывается на его прозрачности.



Рисунок 1 – Светопропускаемость ПК при разной концентрации СЛ [20]

Исследование физико-механических свойств вторичного поликарбоната, полученного разными способами механической переработки при добавлении нанокристаллов целлюлозы, проводилось в работе М. Мариано и Н.Э. Кисси [21]. Характеристики вторичного ПК представлены в таблице 1.

Название	Способ получения	Содержание НКЦ
ПК-НКЦ	ПК, покрытый	20
	нанокристаллами	
	целлюлозы	
ПК	Первичный ПК	-
ПК-ИЭ	Измельченный	1,3
	экструдированный ПК	
ПК-РЭ	Растворенный	1,3
	экструдированный ПК	

Таблица 1 – Способ получения исследуемого вторичного ПК [21]

Встраивание в полимерную структуру нанокристаллов придало новому полимеру ПК-НКЦ новые тепловые свойства, о которых говорят результаты ДСК. Чистый ПК отображает четко определенную температуру стеклования T_g=145°C. Однако это значение значительно снижается для нанокомпозитного ПК, содержащего в своей структуре НКЦ (рисунок 2). Авторы связывают этот эффект с большим количеством НЦК в полимере и, в связи с этим, со снижением

подвижности цепей ПК, вызванное с высокой удельной площадью поверхности целлюлозных стержнеобразных частиц.



Рисунок 2 – Термограммы ДСК нанокомпозитов: ПК-ИЭ+1%НКЦ, ПК-РЭ+1%НКЦ – вторичный ПК покрытый НКЦ [21]

С помощью вискозиметра производилась оценка молекулярной массы образцов ПК, ПК-ИЭ и ПК-РЭ. Результаты представлены на рисунке 3. По сравнению с гранулами ПК (25 000 г/моль), наблюдалось значительное уменьшение молекулярной массы переработанного полимера (20 000г/моль) (рисунок 3).





В данном исследовании, как и в работе [20] введение наполнителя привело к потере прозрачности материала.

Из описанных выше работ можно сделать вывод, что при механической переработке пластика, несмотря на введения других структур, в большинстве

случаев ухудшаются физико-механические свойства получаемого материала. Этот факт, несмотря на минимальные капитальные затраты (по сравнению с химической переработкой), не позволяет механической переработки стать наилучшим методом борьбы с накоплением отработанного пластика.

1.3 Термическая деструкция ПК

Наиболее распространенным способ переработки вторичного полимерных материалов является термическое разрушение (термолиз), которое проводится при высоких температурах в атмосфере воздуха/азота или в отсутствии доступа кислорода (пиролиз).

Исследование некаталитической термической деструкции ПК в среде воздуха представлено в работе [22]. Процесс проводили при T=480-560°C, максимальная скорость деструкции наблюдается при T=450°C, что на 50°C ниже, чем при деструкции ПК в атмосфере азота [23] (рисунок 4). Авторы работ [22, 23] анализировали процесс термолиза ПК в атмосфере воздуха/азота в зависимости от потери массы полимера, выделяя область низкой потери массы, при которой степень конверсии ПК варьировалась от 0 до 20%, и область высокой потери массы – 20-70%. Продукты, выделяющиеся при потере массы ПК анализировали с помощью ГХ-МС и ВЭЖХ-МС, твердые остатки ПК – ТГА/ИК.



Рисунок 4 – Кривые термогравиметрического анализа поликарбоната бисфенола А при скорости нагрева 20 °С в минуту в азоте и на воздухе [22]

Разложение ПК в обоих случаях начиналось с разрыва изопропилиденовой С-С связи, так как она имеет наименьшую энергию диссоциации (рисунок 5) [22-24]. Далее происходит гидролиз/алкоголиз карбонатной С-О связи продуктами термического радикального распада с образованием алкильных, фенильных и спиртовых групп, имеющих два или три бензольных кольца в составе выделяющегося в ходе деструкции ПК продукта.



Рисунок 5 – Энергия диссоциации связи поликарбоната бисфенола А, кДж/моль [22-24]

Было отмечено, выделение кетонов в качестве продуктов термолиза ПК в атмосфере воздуха в области низкой потери масс, об этом свидетельствуют два карбонатных пика 1660 см⁻¹ и 1770 см⁻¹ на ТГА/ИК-спектре (рисунок 6). Пик 1660 см⁻¹ в случае проведения процесса в среде азота отсутствует [23]. Кислород в данной ситуации может способствовать разветвлению, а также образованию радикалов посредством образования пероксидов, которые в дальнейшем подвергаются диссоциации и сочетанию с образованием альдегидов, кетонов и других разветвленных структур на начальной стадии разложения.



Рисунок 6 – ИК-спектры твердых остатков при различных областях потери масс ПК в атмосфере воздуха [22]

Путь разложения ПК в области большей потери масс в атмосфере воздуха аналогичен пути разложения ПК в атмосфере азота. При увеличении потери массы

увеличивалась концентрация соединений, содержащих спиртовые группы (фенол, п-этилфенол, п-пропилфенол, БФА). Также было установлено, что кислород, содержащийся в воздухе, может вызывать образование разветвлений на поверхности деградирующего ПК, образуя промежуточный поверхностный слой обугливания, которые ограничивают выход продуктов разложения, предоставляя возможность для реакции радикальной рекомбинации, приводящий к образованию разветвлённых структур.

Исследования общего механизма пиролиза в бескислородной среде [25] показали, что при деструкции поликарбоната преобладает радикальный разрыв карбонатной связи, которая наиболее уязвима под влиянием температуры, с образованием СО и СО₂ и феноксильного радикала, который затем генерируется в фенольный гидроксил или диариловый эфир. Разрыв изопропилиденовой связи с последующей изомеризацией, миграция СН₃-радикала и выделение водорода приводят к образованию различных производных фенола (рисунок 7). Также возможно формирование ксантоновых, флуореноновых и дибензофурановых структур при пиролизе ПК.

В работе [8] проводились кинетические исследования пиролиза ПК, в которых было установлено, что эффективная энергия активации (Еа) будет увеличиваться по мере увеличения конверсии ПК в пределах от 146 до 189 кДж/моль и от 154 до 215 кДж/моль при использовании интегрального метода Танга и дифференциального метода Фридмана, соответственно.



Рисунок 7 – Общий механизм термолиза в бескислородных условиях [25]

Пиролиз ПК под действием катализаторов изучался в работах [9, 26]. Процесс термической деструкции ПК вели при T=400°C в токе азота при атмосферном давлении при использовании хлоридов различных металлов в качестве катализаторов [26]. Хлориды металлов в реакционной смеси находились в газообразном или в расплавленном состоянии. Деполимеризующая активность хлоридов металлов изменялась в порядке убывания: SnCl₂ > ZnCl₂ > FeCl₃ > MgCl₂ > MnCl₂ > CoCl₂ > AlCl₃ > NaCl > CuCl₂ > CrCl₃. Установлено, что NaCl, CrCl₃, CuCl₂ и AlCl₃ не оказывали каталитического влияния на деградацию ПК, а наоборот

проявляли действие ингибитора. При добавлении в ПК активных хлоридов металлов доля углеродосодержащих твердых остатков резко уменьшалась, а процент жидкого продукта увеличивался. Выход жидких продуктов с SnCl₂, ZnCl₂ составил 55,5% и 57,1%, соответственно. Основной жидкий продукт – фенол, п-ИПФ, дифенилкарбонат, БФА, п-трет-бутилацетофенон и 2-метилбензофуран. Для достижения максимальной конверсии ПК 74-76% в случае ZnCl₂ наступала при T=500°C в течение 3 часов, в случае SnCl₂ при T=400°C – 1 час. Следует отметить, что полная конверсия ПК при пиролизе/термолизе не достигает, даже при высоких температурах и с использованием активных катализаторов. В твердом остатке остается недеполимеризовавшийся ПК, кокс, в который может переходить ПК в ходе термического процесса.

Авторами в статье [9] изучалось влияние порозности, кислотности/основности (цеолиты ZSM-5 и USY, мезопористый алюмоселикатный катализаторов катализатор Al-MCM-41, γ-Al₂O₃, MgO, CaO, силикалит) на процесс пиролиза ПК в среде азота при T=400-700°C. Катализатор находится в реакторе в виде стационарного слоя. Было установлено, что кислотные катализаторы (цеолиты ZSM-5 и USY, мезопористый алюмоселикатный катализатор Al-MCM-41, γ-Al₂O₃, силикалит) незначительно снижают температуру процесса по сравнению с некаталитическим пиролизом (≈550 °C), основные катализаторы снижают ее значительно (400-450°С) (MgO, CaO). у-Al₂O₃ наиболее реакционно способный из всех исследуемых катализаторов. Соотношение выходов газообразных, жидких и твердых продуктов (кокса) при скрининге катализаторов особенно не изменялось, среднее соотношение выходов составило 52%, 19%, 29%, соответственно. Газовая фаза состояла из CO, CO₂, H₂, CH₄. Жидкая фаза – в основном из ароматических, карбонильных, фенольных соединений. Авторами отмечалось, что сочетание высокой микропористой/мезопористой кислотности Льюиса И структуры катализатора (USY, Al-MCM-41 и γ -Al₂O₃), способствует образованию фенольных продуктов. Концентрация БФА в реакционной смеси при каталитическом пиролизе чем при некаталитическом, так как исследуемые катализаторы меньше. способствовали деструкции БФА до однокольцевых фенольных соединений.

1.4 Гидрирование ПК

Более селективным методом переработки ПК в полезные продукты является каталитическое гидрирование, которое проводится при значительно низких температурах по сравнению с термолизом. Процесс проводят при 120°С, 45 бар, в качестве растворителя использовался ТГФ в течение 24 часов, в качестве катализатора процесса использовали рутенивый комплекс (катализатор Мильштейна) 2%_{мол.} (рисунок 8) [27]. Анализ продуктов проводился методом ЯМР-спектроскопии. Выходы составили 91% БФА и 89 % метанола. Также в качестве катализаторов гидрирования при аналогичных условиях могут выступать другие комплексы - Ruthenium-MACHO-BH [28], комплекс «железные клещи» (iron pincer) [29].



Рисунок 8 – Схема гидрирования ПК катализатор Мильштейна [27, 28, 30]

Авторами в работе [30] исследовался процесс гидрирования каталитическим комплексом [Ru(triphos)tmm] (0,5%_{мол.}). Гидрирование проводили в автоклаве при T=140°C, P=100 бар, в течение 16 часов с использованием 1,4-диоксана в качестве сорастворителя. Выход БФА составлял более 99%.

В работе [31] изучался процесс гидроселирования ПК, используя в качестве катализатора Иридиевый комплекс (катализатор Брукхарта) в концентрации 0,5%_{мол}. В качестве гидрирующего агента использовали триэтилсилан, в качестве растворителя – хлорбензол. Процесс проводили при T=65°C в течение 6 часов

с получением силилированных продуктов. Выход силилированного БФА при 100% конверсии ПК составил 88%. Для получения БФА в течение 12 часов проводили процесс гидрирования в присутствии гидратированного фторида тетрабутил аммония с использованием ТГФ (рисунок 9). Процесс гидросилилирования является перспективным с точки зрения селективности продуктов и условий проведения (низкие температуры). Но минусы для процесса вносят энергоемкое производство гидросиланов и кремнеевые побочные продукты гидрирования.



Рисунок 9 – Схема процесса гидросилирирования ПК катализатором Брукхарта [31]

1.5 Сольволиз

Наиболее перспективным направлением в химической переработке ПК является сольволиз – разложение цепи полимера под действием различных растворителей (деполимеризующих агентов). В зависимости от используемых деполимеризующих агентов сольволиз подразделяется на несколько видов: гидролиз, амминолиз, алкоголиз и гликолиз. Данные методы переработки позволяют наиболее селективно перерабатывать поликарбонат в различные полезные продукты с минимальными энергетическими затратами.

1.5.1 Гидролиз

Гидролиз – это процесс разрушения полимерной цепи ПК под действием воды при высокой температуре и высоком давлении (сверхкритические условия) с образованием БФА и углекислого газа (рисунок 10).

$$\left[0 - \left(\begin{array}{c} CH_3 \\ - CH_3 \end{array} \right) - 0 - \begin{array}{c} 0 \\ - CH_3 \end{array} \right] + H_2 O \longrightarrow HO - \left(\begin{array}{c} CH_3 \\ - CH_3 \end{array} \right) - OH + CO_2$$

Рисунок 10 – Общая схема гидролиза ПК [32]

В работе [32] рассматривается процесс некаталитический гидролиз ПК, который проводят при T=280-290°C, P=4-8 МПа, среди продуктов реакции были обнаружены БФА, п-ИПФ, фенол. Качественную оценку продуктов реакций проводили методом ИК-спектроскопии.

Для улучшения свойств полимера при производстве зачастую добавляют различные пластификаторы и стабилизаторы, исследования влияния добавок (антипирена и пластификатора ДнОП) на скорость деструкции ПК проводили в работе [33]. Процесс проводили в автоклаве при T=260-340°C. Считается, что с повышением температуры межмолекулярные силы цепей ПК ослабевают, а расстояния между ними увеличиваются, что способствует более быстрому разрыву связи при росте температуры, а следовательно, и увеличению скорости гидролиза. Методом ГХ-МС были идентифицированы следующие продукты реакции – БФА, продукты производных фенола - фенол, п-трет-бутилфенол, п-ИПнФ, 1,2,4-тетраметил-5-изопропилбензол и 1,2,4,5-тетраметилбензол. Было установлено, что с увеличением температуры процесса уменьшался выход БФА, а увеличивался выход производных фенола. Антиперены и пластификаторы также способствуют распаду БФА до фенол-производных.

Скорость некаталитического гидролиза ПК с добавками описывается уравнением первого порядка (1):

$$\frac{d[\Pi K]}{dt} = k'[\Pi K]$$
(1)

где k' = k×[H₂O]ⁿ (так как вода находится в большом избытке, и ее концентрация практически не изменяется); n – порядок реакции; [ПК] – концентрация ПК, моль.

Константы скорости (k) побирались в соответствии с экспериментальными данными. Энергия активации (определялась по графику зависимости констант скорости от температуры процесса в Арениусовских координатах) гидролиза ПК с добавлением антипирена и ДнОП составили 116,48 кДж/моль и 147,17 кДж/моль, соответственно. Сравнивая E_a ПК без добавок (125,68 кДж/моль), можно сделать вывод, что антипирен снижает E_a деполимеризации ПК, тогда как ДнОП оказывает противоположный эффект. Более того, добавление ДБДПО ускоряло деполимеризацию ПК в большей степени, чем ДнОП.

пластик Поликарбонатный может использоваться не только как обособленный материал, но и входить в состав полимерных композиций. В работе [34] проводились исследования процесса сверхкритического водного окисления изоляционных материалов, в состав которых входит поликарбонат, акрилонитрил, бутадиен и стирол (ПК/АБС), при T= 500°C, 23 МПа в течение 90 мин в избытке кислорода. Механизм некаталитического гидролиза ПК носит свободно радикальный характер. ПК/АБС сначала деполимеризуется в мономеры дифенилкарбоната, бисфенола А, акрилонитрила, бутадиена и стирола. Вода сверхкритических условиях может производить множество В водородных гидроксильных радикалов, которые могут катализировать мономерные И соединения на разложение на новые радикалы и посредством конъюгации образовывать новые низкомолекулярные соединения. Конверсия ПК/АБС в жидкие (H₂O, ацетальдегид, метанол), и газообразные (N₂, CO₂, HBr, 2-метилпропен, 2-бутен, бутадиен) продукты составляла 78,57%, степень дебромирования бромированного антипирена BFRs – 99,62%. Углеродоподобный твердый остаток составлял более 20% от массы исходного ПК/АБС (рисунок 11). Авторами отмечалось, что данный остаток может являться субстратом для адсорбционных или каталитических материалов, удельная поверхность полученного углеродного материала составила 50,445 м²/г, а средний диаметр микропор составил 2,559 нм.



Рисунок 11 – Механизм разложения ПК/АБС в сверхкритической воде [34]

Механизм некаталитического гидролиза под действием УФ-облучения изучался авторами в работе [35]. Было установлено, что под действием УФоблучения ΠК В ходе деструкции может претерпевать структурную перегруппировку по механизму фото-Фрайса, в результате которой карбонильная группа превращается в сложноэфирную группу или кетоновую [36]. УФ-облучение индуцирует образование двух радикальных фрагментов, которые мгновенно соединяются, вызывая перегруппировку. За счет данного превращения процесс ускоряется. Сложноэфирная группа вследствие гидролиза более низкого энергетического барьера (48 ккал/моль) проще подвергается гидролизу с образованием кетонов, чем с образованием фенол производных продуктов (рисунок 12).



Рисунок 12 – Механизм образования сложноэфирных (а) и кетоновых (б) групп фото-Фрайса [35-36]

Существуют многочисленные исследования каталитического гидролиза в присутствии различных катализаторов: щелочных агентов [37-43], ионных жидкостей [44-47] и оксиды/гидроксиды/ацетаты металлов [48, 49], наноструктурные катализаторы [50, 51].

Введение в реакционную систему катализатора позволяет уменьшить температуру гидролиза и повысить селективность образования целевых продуктов. В таблице 2 представлены основные параметры процесса и выходы продуктов гидролиза ПК щелочными агентами и кислотами Льюиса. Следует отметить, что использование сорастворителей (ТГФ, 1,4-диоксан), способствующих физическому растворению ПК для обеспечения гомофазности процесса, позволяет уменьшить температуру гидролиза при катализе щелочными агентами, а при одновременном применении микроволнового излучения – повысить скорость деструкции ПК (конверсию ПК). Как было отмечено в случае некаталитического гликолиза повышение температуры процесса ведет к ускорению последовательной реакции деструкции БФА до фенольных производных.

Интерес представляет механизм щелочного гидролиза с использованием катализатора межфазового переноса (1-гексадецилтриметиламмоний) [41].

Первоначально реакционная смесь состоит из твердой органической фазы ПК и водного раствора щелочи (NaOH). Катионная часть катализатора переносит гидроксид-анион NaOH на поверхность ПК. Таким образом, ОН[−], выступая в качестве нуклеофила, атакует карбонильную группу ПК и начинает процесс деполимеризации с образованием БФА и других фенол-производных. Также было установлено, что во всех остатках ПК при конверсии от 5 до 70% были зарегистрированы одинаковые спектры, аналогичные спектрам исходного ПК. Четкий пик С=О группы примерно при 1770 см⁻¹ появился во всех спектрах образцах, тогда как пик ОН-групп в области 3300–3500 см⁻¹ не наблюдался. Данные результаты показывают, что в остаток ПК после гидролиза представлял исходную полимерную, а не олигомерную структуру.

Использование в качестве катализаторов ионных жидкостей представляет огромную значимость, так как данные катализаторы могут быть легко регенерируемы без потери активности [44-47]. Введение в такую систему сорастворителя также ускоряет процесс гидролиза [46, 47]. Механизм гидролиза ионными жидкостями заключается в следующем. Вначале процесса происходит диссоциация катализатора [HDBU][LAc] в воде на ОН-и [HDBU][LAc]⁺. После растворения или набухания ПК (данная стадия реакции является лимитирующей) [HDBU][LAc]⁺ активирует карбонильный кислород ПК путем электростатического взаимодействия, приводящего к переносу электронов карбонильного углерода на атом кислорода (электронная плотность смещается на атом кислорода). После OHвзаимодействовать с карбонильным чего может углеродом путем нуклеофильной атаки, что приводит к фрагментации или расщеплению гранул ПК на более мелкие олигомерные частицы (рисунок 13) [45]. Далее аналогичным образом происходит расщепление олигомеров до образования БФА и СО₂. Скорость реакции описывалась уравнением первого порядка, энергия активации процесса составила 228 кДж/моль [44].



Рисунок 13 – Механизм гидролиза ионными жидкостями, на примере [HDBU][LAc] [45]

Таблица 2 - Условия и п	араметры гид	ролиза ПК п	ри использовании	различных катализато	ров
-------------------------	--------------	-------------	------------------	----------------------	-----

Ресурс	[H ₂ O]/[ПК]/ сораствори- тель, масс.	Сораств оритель	T, °C	Время реакции	Катализатор	Выход _{БФА} , %	Выход _{Фенол} , %	Выход п-ИПнФ/ п-ИПФ, %	Х _{ПК,} %	Примечание												
			190	1 час	<u>1 час</u> Na CO		25	9	-	ПК —												
[40]	1/30	-	250	1 час	(4% macc.)	47,5	5,1	8	-	поликарбонатная смола												
	3,5/5/20			12,5	NaOH (0,87% масс.)	90																
	3,5/5/20	ፐΓΦ		МИН	NaOH (1,7% масс.)	94																
[39, 43] 5 [39, 43] 3, 3, 5 5	5/2/20	ΠΨ	ΠΨ	ΠΨ		15	NaOH (0,9% масс.)	72														
	5/5/20		110	15 мин	NaOH (2,44% масс.)	78			100	Микроволновое												
	3,5/5/20	1,4 - диоксан	1,4 - диоксан	1,4 -	110	12,5	NaOH (0,87% масс.)	81	-	-	100	излучение										
	3,5/5/20				1,4 -	1,4 -	1,4 -	1,4 -	1,4 -	1,4 -	1,4 -	1,4 -	1,4 -	1,4 -	1,4 -		МИН	NaOH (1,7% масс.)	85			
	5/2/20			15 мин	NaOH (0,9% масс.)	63																
	5/5/20				NaOH (2,44% масс.)	65																
[41, 42]	10/1	-	160	10 мин	NaOH (10% масс. р-р. H₂O) + 1-ГДТМАБ (0,001 мол.)	Выделен из реакционной смеси (идентифицирован с помощью ИК- спектроскопии) Выход БФА 60% наблюдался при 65% конверсии ПК		85	NaOH использовали для создания щелочной среды микроволновое излучение 30-40W													
[37]	3,5/5/20	1,4 - диоксан	100	8 часов	NaOH (1,7% масс.)	94	-	-	100	-												

[39]	3,5/5/20	ΤΓΦ	110	12,5 мин	NaOH (1,7% масс.)	94	-	-	100	микроволновое излучение
					NaOH (0,6 ммоль)	80,2	9,9	2,5/7,4		микроволновое
[38]	1,1/5/17,8	ΤΓΦ	67	10 мин	Na ₂ CO ₃ (0,6 ммоль)	80,6	10,3	1,5/8,9	100	излучение 3 кВт Процесс вели в
					КОН (0,6 ммоль)	79,3	9,7	2,4/7,3		рефлюкс системе
[52]	1/1/4	ΤΓΦ	80	8 часов	NaOH (2% масс.)	20	-	-	-	_
					Ионные жидкост	ТИ				
[44]	0,35/1	-	140	3 часа	[Bmim][Ac] (52,6% масс.)	96,2	-	-	100	[Bmim][Ac] можно повторно использовать до 6 раз с сохранением X(ПК)>98%, Выход (БФА)>95%
[45]	27/128	-	140	3 часа	ДБУ (ДБУ/ПК 9%мол)	91-97	-	-	97-100	Катализатор можно
	45/64	-	165	3 часа	[Bmim][Cl] (46,8% масс.)	95,5	-	-	100	иовторно использовать до 6
[46]	45/64/64	ΤΓΦ	175	2 часа	[Bmim][Cl] (7,3% масс.)	-	-	-	85,3	раз с сохранением $X(\Pi K) \approx 100\%$,
	45/64/64	ΤΓΦ	175	2 часа	[Bmim][Cl] (35,7% масс.)	-	-	-	100	БЫХОД (БФА) >90%
[47]	2,1/1/1,75	ΤΓΦ	100	7 часов	ZnO- NPs/NBu4Cl (Zn/ПК ≈ 5%мол, NBu4Cl (5 %мол).	98	-	-	100	Катализатор можно использовать до 5 раз без потери активности

*процессы, описанные в источнике, кроме [38], проводят в автоклаве

В работе [51] в качестве катализатора гидролиза использовались различные трифталатные соли редкоземельных металлов: Sc (O₃SCF₃)₃, Yb(O₃SCF₃)₃, La(O₃SCF₃)₃, которые являются кислотами Льюиса. Гидролиз проводили В течение 6 часов при следующих условиях: $H_2O:\Pi K:T\Gamma \Phi = 1:1:10_{Macc.}$ массовая концентрация катализатора 23,3%, при T=160°С. Наиболее селективным катализатором из исследуемых кислот Льюиса показал себя La(O₃SCF₃) – более слабая кислота, выход БФА составил 97% при конверсии 100%. Также La(O₃SCF₃)₃ проявлял слабую тенденцию к разложению БФА до фенол-производных в заданных рабочих условиях и регенерируется без потери активности. Увеличение концентрации воды в реакционной смеси ведет к снижению активности соли La. Предполагаемый механизм действия таких металлокомплекстных катализаторов: действие Me^{+3} H_2O , ПK) катион трифталатных солей О-доноров (ΤΓΦ, на редкоземельных металлов может приводить к образованию аква-сольватокомплексов ($[LnM(OH_2)]^{3+}(L = ligand (H_2O, T\Gamma\Phi, т.д.))$ или координационных металлоценров с ПК через С=О. Благодаря этому взаимодействию С=О группа ПК становится более электрофильной и может быть легко подвержена нуклеофильной атаке H₂O, которая запустит процесс деструкции ПК.

Особое внимание вызывает исследование гидролиза ПК клинохлором [53]. Клинохлор – природный глинистый минерал группы хлорита химической формулой С $(Mg_{10,23}Fe_{0,88}Al_{0,81}Ti_{0,01}Cr_{0,03}Mn_{0,01}Ni_{0,02})(Si_{6,32}Al_{1,77})O_{20}(OH)_{16}$ Показал себя наиболее селективным катализатором при 99% конверсией ПК выход БФА составил 98%. Побочные продукты разложения БФА (фенол, п-ИПФ и п-ИПнФ) были обнаружены в смеси в следовом количестве. Гидролиз проводили в течение 6 часов при T=200°C, H₂O/ПК=1_{масс.}, в присутствии сорастворителя ТГФ, концентрация клинохлора составляла 70% от загрузки ПК. Следует отметить, что отличная активность клинохлора наблюдалась только при T=200°C, при T=190°C конверсия ПК и выход БФА составляли около 20% по обоим показателям, такая же зависимость наблюдется при увеличении/уменьшении массового соотношения H₂O/ПК. Кроме значительной концентрации в реакционной смеси, отрицательной стороной катализатора является потеря активности на 50% после регенерации. Потеря активности по предположению авторов может быть связана с уменьшением отношения Mg/Si на поверхности восстановленного минерала.

Гидролиз при более высокой температуре (300, 500°С) при катализе MgO, CaO, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ изучался в работе [49]. Вода находилась в состоянии пара, реактор представлял аппарат полупериодического действия со стационарным слоем катализатора, сверху которого периодически подавались частицы ПК. Mg²⁺ показал себя более селективным катализатором к образованию БФА, при 300°С, выход составил 68-78%, Ca²⁺ – около 50%. Повышение температуры процесса способствовало ускорению разложения БФА до фенол-производных (таблица 3).

Таблица 3 – Выходы продуктов гидролиза при катализе MgO, CaO, Mg(OH)2,

Ca(OH)₂ [49]

Катализатор	Ca(OH)2	CaO		Mg(OH) ₂		M	gO
Температура, °С	300	500	300	500	300	500	300	500
Фенол	5,4	41	8,9	41	6,8	57	-	84
п-ИПнФ	6,8	27	6,6	27	10	49	2,3	64
БФА	52	13	49	21	68	16	78	9.2

Гетерогенный катализ нанокристаллами CeO₂ с размерами кристаллов 7,4 (NC – нано кристаллы) и 75 (LC – большие кристаллы) нм в реакторе периодического действия исследовался авторами В работе [50]. Деполимеризацию ПК проводили при T=200°C в гидротермальных условиях в течение 5 часов, H₂O/ПК=31_{масс.}, NC/ПК=0,03_{масс.} и LC/ПК=0,34_{масс.} Деполимеризация ПК в случае с NC происходила быстрее, чем с LC. То есть при увеличении площади контакта фаз поверхности катализатора с расплавленным ПК увеличивает скорость деструкции. Выход БФА при NC составил 90%, при LC – 70% при 100 конверсии ПК. Конверсия ПК при аналогичных условиях при использовании в качестве катализатора керамических материалов (Al₂O₃ и ZrO₂) составила 20%. С увеличением температуры реакции и концентрации катализатора увеличивается скорость деполимеризации. Аналогичные результаты были получены В ходе гомогенного катализа Mn(Ac)₂ [48]. Условия процесса были следующим: автоклав, $T=250-280^{\circ}$ C, $Mn(Ac)_2/\Pi K=0-2.5\%_{Macc.}$, $H_2O:\Pi K=8:1_{Macc.}$, время процесса от 15-120 мин. При оптимальных условиях процесса (280°С, 20 мин, Mn(Ac)₂/ПК=2%_{масс.}) выходы БФА и фенола составили 55,25% и 18,63%, соответственно. Механизм реакции заключался в следующем: кислотный катализатор $Mn(Ac)_2$ диссоциирует в воде на $Mn(OH)_2$ и Hac; H⁺ вступает в реакцию С=О, образуя протонированную эфирную группу С=ОН⁺; затем ПК гидролизуется водой. При этом процессе межмолекулярные силы между цепями ПК ослабляются, а расстояния увеличиваются с повышением температуры, что позволяет молекулам воды двигаться быстрее и непрерывно диффундировать в ПК и приводить к случайным реакциям разрыва цепи до более низкомолекулярных олигомеров. В результате ПК деполимеризовался до мономеров БФА и побочного продукта фенола.

1.5.2 Амминолиз

Амминолиз – это процесс разрушения цепи полимера под действием аммиака и других азотосодержащих компонентов. В работах [54-57] исследовали основные кинетические закономерности аммонолиза ПК Процесс условиях. деструкции ΠК проводили гидротермальных В при 160-280°С и 10 МПа, концентрация аммиака в воде составляла 0,6 моль/кг. Так при воздействии водного раствора аммиака наблюдалось образование БФА и мочевина (рисунок 14).



Рисунок 14 – Общая схема процесса амминолиза [54-57]
Также в работах говорилось о 20 мин индукционном периоде, в котором не наблюдалось образование продуктов. Максимальный выход БФА (93,8%) наблюдался через 80 мин. Для изучения механизма реакции амминолиза проводили сравнительный эксперимент с водным раствором NaOH. На основании того, что скорость деструкции ПК в слабоосновном растворе аммиака в 15 раз выше, чем сильноосновном растворе NaOH, авторы статьи [55] предполагают, что реакция обусловлена не щелочным гидролизом, а нуклеофильной реакцией с аммиаком.

Также было установлено, что реакция протекает на поверхности пластика, скорость разложения можно описать уравнением скорости поверхностной реакции (2):

$$-\frac{dm}{dt} = k_a \times S \tag{2}$$

Преобразование уравнения (2) через Ү (3):

$$\frac{dY}{dt} = k \times (1 - Y)^{2/3}$$
(3)

где m и S – масса и площадь поверхности ПК, соответственно; t – время; k_a и k – общие константы скорости, основанные на площади поверхности гранул и конверсии, соответственно; Y – конверсия ПК.

Реакция имеет порядок равный две трети по отношению к непрореагировавшей массе ПК Энергия активации и предэкспоненциальный множитель составили 16,8 кДж/моль и 3,82 × 10² мин⁻¹, соответственно.

На основании исследований [55-56] был предложен механизм амминолиза ПК в гидротермальных условиях (рисунок 15). Под воздействием аммиака разрушается карбонильная связь ПК с образованием карбаматного эфира. Далее карбаматный эфир разлагается на изоцианат и полимер, имеющий на конце группу БФА. Затем снова происходит атака на карбонильную группу образовавшегося полимера и образование БФА. Изоцианат реагирует с аммиаком, образуя мочевину. В гидротермальных условиях мочевина разлагается до диоксида углерода и аммиака.



Рисунок 15 – Схема деполимеризации ПК в водном растворе аммиака в гидротермальных условиях [55, 56]

Амминолиз в более мягких условиях описан в статье [54]. Деструкцию проводили при комнатной температуре и давлении 0,86 МПа, ПК NH₃/ПК=2_{масс.}. Полное растворение ПК наблюдалось уже через 15 минут. Также в статье описан процесс амминолиза композитных материалов, содержащие ПК (компакт-диски и автомобильные стекла). Амминолиз композитных материалов проводили в реакторе непрерывного действия при 50°С и 15 МПа с расходом аммиака 0,5 мл/мин. Результаты выходов БФА при материалов 16. деструкции различных представлены на рисунке Для деструкции композиционного материала требуется больше времени, это может быть связано с ограниченным доступом аммиака через непроницаемые покровные слои.



Рисунок 16 – Влияние вида сырья ПК на скорость образования БФА [54] Высокоэффективный некаталитический двухстадийный аминолиз ПК до полиуретанов в мягких условиях описан в работе [58]. На первой стадии ПК деполимеризуется алифатическими диаминами – н-гексаметилендиамин (ГДА) и диаминосилоксаны, до дигидроксил-ДП-карбаматов (рисунок 17), которые в свою очередь являются сырьем для производства полиуретанов. Первую стадию процесса проводили при 75-80°С в течение 2,5 часов. Авторы отмечают, что каждая карбонильная группа ПК переходит карабаматную стадии дигидроксил-ДП-карбамат взаимодействует группу. На второй с метилен-бис(фенилизоцианат) (MDI) (или с гексаметилендиизоцианатом (HDI)) в среде анизола при 75 °C при использовании в качестве катализатора октоаты олова (Т9) в течение 3 часов с образованием ПУ молекулярной массы от 40000 до 65000. Результаты термогравиметрического анализа установили, что цепь ПУ, полученная из ароматического MDI, имеет более высокую термическую стабильность, чем ПУ, изготовленного из алифатического HDI.



Рисунок 17 – Механизм образования ПУ из дигидроксил-ДП-карбамата и MDI [58]

В работе [59] описан процесс деструкции ПК хиральными аминоспиртом в мягких условиях. Реакцию проводили с (S)-фенилглицинолом (ПК/аминоспирт=1,6_{масс.}) с использованием различных катализаторов концентрацией 0,2%_{мол.} по отношению к полимерной единице при 25°С. Реакционную массу растворяли в дихлорметане. В качестве продуктов реакции получали БФА и (S)-4-фенилоксазолидин-2-он (S-ФОЗ) (рисунок 18).



Рисунок 18 – Уравнение реакции деполимеризации ПК

с (S)-4-фенилоксазолидин-2-он [59]

Выходы продуктов реакции приведены в таблице 4. Наилучшие результаты были получены при катализе ZnCl₂.

Таблица 4 – Результаты деполимеризации ПК

Катализатор	Время, ч	Конверсия, %	Выход БФА, %	Выход S-ФОЗ, %
MgCl ₂	12	41	39	40
AlCl ₃	12	30	28	28
CaCl ₂	12	63	60	50
FeCl ₂	12	27	27	20
ZnCl ₂	30	95	80	88

с (S)-4-фенилоксазолидин-2-он [59]

Деструкция ПК аминолами и аминами была изучена в статье [47] при использовании бифункционального кислотно-основного катализатора, состоящего наноструктурированного ИЗ оксида цинка хлорида И тетрабутиламмония $(ZnO-NPs/NBu_4Cl)$ В качестве кислоты Льюиса и основания, соответственно. Процесс проводили при 100°С с использованием растворителя ТГФ. Авторы отметили, что реакция протекала легко даже с более слабыми нуклеофилами, такими как ароматические амины. Например, в случае анилина дифенилмочевина (4,4'-диизоцианатфенилметан) – ключевой промежуточный продукт получено с выходом 96%. В аналогичных условиях 2-амино-1-пропанол прореагировал за 7 ч с образованием 2-оксазолидинона с выходом 97%. В качестве сопутствующего продукта также образовывался БФА.

В работе [60] разработан «зеленый» процесс синтеза арил-амидов, включающий деполимерзацию ПК до диоксазолонов в режиме one-pot Cp*Rh(III) с последующим катализируемым С-Н-амидированием. Диоксазолоны являются безопасным высокореакционным сырьем для Взаимодействие производства ацилнитренов. ΠК (компакт-диски) с 2-фенилпиридином и гидроксамовой кислотой показал максимальный выход амидов 69-79%. Также исследовался процесс получения диоксазалонов. Процесс деполимеризации проводили под действием различных гидроксамовых кислот и 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]-дек-5-ена в качестве катализатора, $(2-Me-T\Gamma\Phi)$ 2-метилтетрагидрофурана В качестве сорастворителя в течение 4 часов при 30°С (рисунок 19). Реакция фенилгидроксамовой кислоты позволила получить соответствующий фенилдиоксазалон с выходом 96% и 93% БФА. Но авторами было замечено, что сильные заместители, такие как 4-нитро и 4-циано-фенилгидроксамовой кислоты приводили к снижению реакционной способности и выходу 63% 57%. соответствующих диоксазалонов И Электроакцепторные заместители снижают нуклеофильность сопряженного аниона гидроксамовых

41

кислот. Длинные сопряженные соединения, а именно 2-нафтил и цинамин дали высокие выходы.



Рисунок 19 – Схема синтеза диоксазолов с выходами продуктов [60]

1.5.3 Алкоголиз

Алкоголиз – процесс разрушения полимерной цепи ПК под действием одноатомных спиртов. Данный вид сольволиза в отличие от гидролиза позволяет получать помимо мономера ПК – БФА карбонатные соединения различного состава в зависимости от используемого спирта (диметилкарбонат, диэтилкарбонат и др.) (рисунок 20).



Рисунок 20 – Уравнение реакции алкоголиза [42]

Учеными в разное время проводились исследования как некаталического, так и не каталитического алкоголиза. Некаталитический

алкоголиз исследовался в работах [61-64]. Для достижения полной конверсии ПК процесс необходимо проводить при достаточно высоких температуре и давлении. В работе [63] исследовали метанолиз ПК при T=170-300°C, MeOH:ПК=12,5:50_{мол.}, P=2,25-7,2 МПа, времени проведения процесса 5-30 мин. При оптимальных условиях процесса: (T=240°C, MeOH:ПК=37,5_{мол.}, P=5,71 МПа, времени 5 мин) выходы продуктов при полной конверсии ПК составили: БФА – 90,7%, ДМК – 95,2%. Качественный и количественный анализ проводили методами ГХ-МС и ГХ, соответственно. Также были обнаружены фенол и 4-третбутилфенол в качестве побочных продуктов.

Использование микроволнового излучения при процессе метанолиза ПК позволяет снизить температуру и давление без потери селективности [64]. Так при T=190°C, P=3 МПа, MeOH:ПК=1:127_{мол.}, времени процесса – 3 часа, выход БФА=94% при 100% конверсии ПК. При заданных условиях было установлено, что образующейся ДМК подвергается переэтерефикации с образованием диметилового эфира.

При изучении зависимости скорости растворения ПК от температуры ΠК T=210-290°C, процесса деполимеризации этанолом при С₂Н₅ОН:ПК=10:1_{масс.}, Р=8,5-9,96 МПа было выявлено, что деструкция состоит из докритической области, переходной области и сверхкритической области (рисунок 21) [42]. На рисунке 21 можно наблюдать, что выходы БФА и ДЭК составляли всего около 20% при T=230°C (субкритичекая область) время алкоголиза 60 мин и медленно увеличивались с повышением температуры. В переходной области выходы ДЭК и БФА достигали 42% и 44%, соответственно, при T=206°C время алкоголиза 50 мин. При T=290°C (сверхкритическая область) и времени деградации ПК 50 мин выход ДЭК составил 89%, БФА – 90%. Также было установлено, что при увеличении побочных температуры процесса увеличивается выход продуктов. При увеличении концентрации деполимеризующего агента в реакционной смеси увеличивается выход продуктов и скорость деполимеризации ПК при прочих равных условиях.



Рисунок 21 - График зависимости констант скорости от температуры в Аррениусовских координатах с обозначением температурных областей [61]

Как говорилось в главе 1.5.1 Гидролиз, наличие катализатора и сорастворителя в реакционной системе позволяет вести процесс в наиболее мягких условиях. Так при условиях MeOH:ПК:ТГФ=1:1:2_{масс.} и концентрации катализатора NaOH 2%_{масс.} полный алкоголиз ПК протекает при T=40°C в течение 35 мин, выход БФА составляет 95% [37]. Установлено, что сорастворитель оказывает влияние на выход продуктов реакции [37, 52, 65]. Наиболее эффективным сорастворителем оказались ТГФ и 1,4-диоксан (таблица 5).

Таблица 5 – Влияние сорастворителя на выход продуктов метанолиза

Растворитель	Выход (БФА), %	Выход (ДМК), %
ΤΓΦ	78	81
1,2-дихлорэтан	75	78
Толуол	28	30
1,4-диоксан	79	81
N-метил-2-пирролидон	74	77

при T=40 °С МеОН:ПК:сорастворитель=5:5:8_{масс.} NaOH 0,83% [37]

Авторы в работе [65], основывая на том, что концевые гидроксильные группы ароматических ядер ПК образуют водородные связи, которые может

разрушить сильный π -донорный растворитель, следовательно, что с увеличением основности π -донорных растворителей реакции метанолиза будут протекать быстрее. В качестве меры основности растворителей использовались значения их сродства к протону. Данный показатель уменьшался в ряду ТГ $\Phi > 1,4$ -диоксан > толуол > MeOH. Данную зависимость относительно реакционной способности подтверждают данные в таблице 5. Выше высказанную теорию также подтверждает тот факт, что в отсутствие сорастворителя при заданных условиях метанолиз вовсе не протекает [37, 65].

Увеличение концентрации катализатора повышает скорость деструкции ПК, следовательно, и скорость образования БФА, но до определенного количества: повышение количества NaOH больше 2%_{масс.} не оказывает значительного влияния [37, 65, 66]. Но необходимо учитывать тот момент, что при увеличении концентрации растворителя при прочих равных условиях, ведет за собой увеличение концентрации катализатора для сохранения его необходимой активности (рисунок 22). Было выдвинуто предположение, что алкоголиз катализирует образующийся в ходе реакции спирта с NaOH алкоголят натрия (метилат натрия) [65].



Рисунок 22 – Влияние концентрации NaOH (а) и ТГФ (б) на скорость образования БФА [37]

Влияние ультразвука позволяет значительно сократить время деполимеризации ПК, например, при условиях T=30°C, MeOH:ПК:ТГФ=1:1:3_{масс.}, C (NaOH)=0,4%_{масс.} без действия ультразвука полная конверсия ПК наступает через 45 мин, при ультразвуке – через 15 мин. Выходы БФА и ДМК составляли 96,7 и 91,17%, соответственно [67].

Влияние давления на щелочной алкоголиз ПК изучался в работе [66, 68], было установлено, что давление не оказывает значительного влияния на скорость алкоголиза ПК, но влияет на состав реакционной массы. При повышении давления до 20 МПа, ускоряется побочная реакция деструкции БФА до фенола [66]. Метанолиз проводили в реакторе полупериодического действия при T=90-150°C, P=1-20 МПа, C(NaOH)=2 г/л. Увеличение скорости потока MeOH повышает скорость деструкции, так при скорости 7,8 мл/мин максимальный выход БФА достигается за 20 мин, при 3,1 мл/мин – за 40 мин. При оптимальных условиях (T=120°C, P=10 МПа, скорости MeOH 7,6 мл/мин) время реакции составило 21 мин, выход БФА, ДМК и фенола – 98,4%, 91% и 0,5%, соответственно.

На рисунке 23 представлен механизм щелочного метанолиза [68]. NaOH атакует карбонильную связь, что приводит к разрыву полимерной цепи и образованию соединения (1), из-за снижения концентрации щелочи метанол разрывает двойную связь C=O соединения (1) и присоединяется к нему, образовывая соединение (2). Соединение (2) разлагается с образованием БФА и соединение (3), которое в конечном итоге вступает в реакцию с метанолом для получения ДМК и регенерации NaOH.



Рисунок 23 – Катализируемый щелочью метанолиз [68]

Процесс алкоголиза при более мягких условиях можно вести отсутствии сорастворителей, используя В качестве катализаторов В Льюисовские ионные жидкости [69-75], в алкоголизе, как и в случае гидролиза данный вид катализатора хорошо себя зарекомендовал. В работе [69] в качестве ионной жидкости Льюиса использовали [Bmim]Cl×FeCl₃. Данный катализатор синтезировали на основе 1-метилимидазола, н-бутилхлорид и FeCl₃, причем изучали влияние концентрации последнего компонента на процесс катализа. В таблице 6 представлен скрининг ионной жидкости Льюиса с различной кислотностью. Было установлена, что с повышением в составе катализатора концентрации FeCl₃ положительно влияет на скорость конверсии ПК и выход БФА. В связи с этим было высказано предположение, что катализатор с повышенной кислотностью Льюиса может активировать карбанильную группу ПК, в результате чего МеОН становится более склонным к нуклеофильной атаке карбонила, облегчая метанолиз ПК.

Таблица 6 – Скрининг катализаторов метанолиза на основе [Bmim]Cl×FeCl₃

при условиях m(ПК)=4 г. (15,7ммоль), n(MeOH):n(ПК)=6:1,

Номер	Катализатор	Конверсия ПК, %	Выход БФА, %
1	FeCl ₃	94,6 ± 1,4	-
2	[Bmim]Cl	$20,3 \pm 1,1$	$16,3 \pm 1,2$
3	[Bmim]Cl· 0,5FeCl ₃	$27,8\pm0,8$	$25,2 \pm 0,9$
4	[Bmim]Cl· FeCl ₃	$85,4 \pm 1,3$	$81,8 \pm 1,3$
5	[Bmim]Cl· 1,5FeCl ₃	$97,1 \pm 1,0$	$92,4 \pm 1,5$
6	[Bmim]Cl· 2,0FeCl ₃	100	$97,2 \pm 1,1$
7	[Bmim]Cl· 2,5FeCl ₃	100	$98,3 \pm 0,9$

С([Bmim]Cl×FeCl₃)= 5‰_{мол.}, Т=120°С, время процесса 3 часа [69].

ΠК Кинетическими исследованиями доказано, ЧТО метанолиз с использованием [Bmim]Cl·2.0FeCl₃ является реакцией первого порядка, с Еа=98,9 кДж/моль. Также в [69] было доказано, что с увеличением алкильной цепи спирта скорость процесса замедляется, и, следовательно, понижается конверсия ПК и выход продуктов (таблица 7), вероятнее всего это вязано стерическими трудностями, которые возникают при увеличении co углеводородной цепи спирта.

Таблица 7 - Результаты деструкции ПК в разных деполимеризующих агентах при условии m(ПК)=4 г (15,7ммоль), n(MeOH):n(ПК)=6:1,

N⁰	Спирт	T,°C	Время, ч	Конверсия ПК,%	Выход БФА,%
1	метанол	120	3	100	97,2±1,1
2	этанол	120	3	95,1±1,5	87,3±1,3
3	н-пропанол	120	3	70,8±1,4	64,4±1,6
4	2-пропанол	120	3	43,1±1,2	36,8±1,4
5	н-бутанол	120	3	65,3±1,1	59,1±1,3
6	изобутанол	120	3	38,9±1,3	32,3±1,5

С([Bmim]Cl·2,0FeCl₃)=5%_{мол.} [69]

ПК можно метанолизировать до исходных мономеров БФА и ДМК в присутствии ионной жидкости [Bmim][Cl] без какого-либо кислотного или основного катализатора в умеренных условиях. В условиях ПК:MeOH:[Bmim][Cl] = 2:3:2_{масс.}, T=105°С и времени 2,5 ч конверсия ПК при метанолизе составила почти 100%, а выходы как БФА, так и ДМК составили более 95% [74]. Аналогичную активность при схожих условиях метанолиза демонстрировал [Bmim][Ac]. Реакция метанолиза протекала по первому порядка с Ea=167 кДж/моль, определенной по графику зависимостей констант скоростей от температуры реакции [73] (рисунок 24).



Рисунок 24 – Влияние температуры реакции на скорость процесса (A), зависимости констант скоростей от температуры процесса в Аррениусовских координатах (B) [73]

Метанолиз катализируемый различными ионными жидкостями Дна основе ДБУ изучался в работах [71]. Они были синтезированы при комнатной температуре путем одностадийной нейтрализации соответствующих оснований Льюиса и доноров протонов (рисунок 25).



Рисунок 25 - Состав ионных жидкостей [71]

Наибольший выход БФА (98-99%) был получен при использовании катализатора на основе [HDBU][LAc]. Реакцию проводили при 120°С течение часа, соотношение реагентов составило МеОН/ПК=5:1_{мол.} В С([HDBU][LAc])=0,8%_{мол.}. Остальные ионные жидкости также показали высокую каталитическую активность с небольшим увеличением времени и температуры процесса (130°С, 3 часа). Также были исследовано влияние таких параметров, как температура реакции, соотношение МеОН/ПКмол., время При реакции И концентрация катализатора. увеличении каждого из параметров увеличивается скорость конверсии ПК и выход БФА.

Механизм реакции метанолиза в присутствии [HDBU][LAc] представлен на рисунке 26: активация ПК путем растворения или набухания в реакционной системе, одновременно анионы [HDBU][LAc] претерпевают электростатические взаимодействия с протоном водорода метанола для получения промежуточных оксианионов; связывание эфирные группы ПК оксианионами через нуклеофильную атаку с образованием олигомеров; взаимодействие олигомеров с активированным метанолом с образованием мономер БФА и ДМК.



Рисунок 26 – Схема механизма алкоголиза ПК в присутствии [HDBU][LAc] [71]

ДБУ в качестве самостоятельного катализатора проявляет отличную активность, так при условиях T=100°C, MeOH/ПК=4,6_{масс.}, C(ДБУ)=9,4%_{мол.}, времени реакции 30 мин, выход БФА и ДМК составили около 99% [70].

Также было установлено, что ионные жидкости на основе ДБУ и [Bmim]Cl·2.0FeCl₃ возможно извлекать из реакционной смеси и снова использовать в процессе до 5-6 раз без потери активности [69, 71, 73].

Также проводилось исследования каталитической активности ДБУ модифицированного сукцинимидом [HDBU][Suc] [75]. Условия процесса были следующими [HDBU][Suc]/(ПК)=0,3:1_{мол.}, MeOH/ПК=6:1_{мол.}, T=70°C, время процесса 2 часа. При 100% конверсии ПК выход БФА составил 96%. Данный катализатор показал наилучшую селективность при значительно мягких условиях из всех вышеупомянутых ионных жидкостей.

Предполагаемый механизм реакции изображен на рисунке 27: на первом этапе происходит активация MeOH за счет образования водородной связи с [HDBU][Suc], активированному MeOH легче проводить нуклеофильную атаку; параллельно посредством электростатического взаимодействия [HDBU][Suc] активирует ПК; далее активированная молекула MeOH (CH₃O⁻) атакует макромолекулу ПК по карбонильному углероду и образуются различные растворимые олигомеры; затем аналогично частицы CH₃O⁻ атакуют олигомеры с получением конечного БФА и ДМК. Следует отметить, что [HDBU][Suc] участвует как катализатор, и как растворитель, активируя одновременно ПК и метанол.



Рисунок 27 – Механизм метанолиза ПК при катализе [HDBU][Suc] [75]

Введение в системе сорастворителя позволяет снизить температуру процесс [72]. Так при введении в систему 1 мл 2-метилтетрагидрофурана при метанолизе ПК, катализируемом ТАБЦ, делает возможным проведение процесса при T=30 °C выход БФА и ДМК составил 85%, 84%, соответственно. Массовая соотношение реагентов при этом составляло ПК:МеOH:ТАБЦ=50:50:1_{мол}.

сравнению с ионными жидкостями глубокие эвтектические По растворители (ГЭР) представляют больший интерес в качестве катализатора метанолиза, так как имеют меньшую стоимость, низкую токсичности И простоту В синтезирование. Авторами [76] изучалось влияние каталитической «[EmimOH]Сl/мочевина», которая системы состояла из акцептора водородной связи – 1- гидроксиэтил-3-метилимидазолий хлорид ([EmimOH]Cl) и донора водородной связи – мочевина. Оптимальные условия процесса: T=120°C, «[EmimOH]Cl»/мочевина:ПК=0,1:1_{мол.}, MeOH/ПК=5:1_{мол.} и время реакции 2 часа. При этом конверсия ПК достигла 100%, а выход БФА 99%. Скорость реакции описывается уравнением первого порядка с Еа=133,59 кДж/моль.

В работе [77] в качестве акцептора водородной связи рассматривается хлорид холина, а в качестве донора – мочевина. Авторы установили оптимальные условия для получения БФА с выходом 99,8%: T=130 °C, время реакции 2,5 часа, «ChCl/мочевина»:ПК=1:100_{мол.}, MeOH:ПК=5:1_{мол.}. Катализатор «ChCl/мочевина», также как и «[EmimOH]Cl/мочевина», можно использовать до 5 раз без снижения каталитической активности. Процесс представляет собой реакцию первого порядка с Ea=141,47 кДж/моль.

метанолиза «ChCl/мочевина» Механизм реакции представлен на рисунке 28: между аминогруппой мочевины и метанолом образуется Н-связь, тем самым улучшая электроотрицательность атома кислорода в метаноле, что выгодно для метанола при атаке карбонильной группы, ПК олигомеры с разной молекулярной массой; разлагается на затем образовавшиеся олигомеры неоднократно реагировали с MeOH образованием меньшего размера; олигомер меньшей с олигомеров молекулярной массы может производить нестабильные соединения А и соединение Б, а затем быстро разлагаться на БФА и ДМК.





Ускорить каталитический метанолиз возможно применением микроволнового облучения и применение сорастворителя. Так в работе [78] полная конверсия ПК происходит за 10 мин, с достаточно высокими выходами БФА и ДМК более 99% и 88%, соответственно. 1,5 ммоль ПК деполимеризуют при T= 180°C в 1,5 г ТГФ, в 11,6 экв. МеОН процесс катализируется 4-диметиламинопиридином 5%_{мол}.

В работе [79] описан метанолиз ПК на мезопористом гетерогенном катализаторе Ca-γAl₂O₃. Процесс проводили при T=130°C в течение 3 часов, C(Ca-γAl₂O₃)=3%_{масс.}, ПК/МеОН=1:8_{мол.}, ПК/ТГФ=10:15_{масс.}. При таких условиях выход БФА составил 96,3 %_{масс.} при 100%конверсии ПК. Процесс описывается реакцией первого порядка, энергия активации составила 153 кДж/моль.

Авторы [79] также предложили механизм метанолиза ПК при Ca-γAl₂O₃, представленный на рисунке 29. Механизм включает в себя следующие стадии:

• извлечение протон H⁺ из молекулы спирта мезопористым катализатором Ca-γAl₂O₃, содержщим активные ионы O²⁻, с образованием CH3O⁻ (оксианион);

нуклеофильная атака СНЗО⁻ на карбонильный углерод ПК
 с образованием неустойчивого тетраэдрического промежуточного продукта (1);

• образование метиловых эфиров и анионов бисфенола A (2) путем перегруппировки промежуточного продукта (1);

• перевод протонов, полученные от гидроксила СНЗ ОН, в анионы бисфенола А, что удобно для получения сложного эфира БФА (3);

• образование БФА и ДМК путем многократной циклической реакции.



Рисунок 29 – Механизм алкоголиза ПК метанолом с Ca-γAl₂O₃ [79]

Похожий механизм метанолиза ПК катализируемого наночастицами CeO₂-CaO, нанесенными на полую наноструктуру ZrO₂ [80]. По сравнению с мезопористым катализатором Ca- γ Al₂O₃ катализатор CeO₂-CaO-ZrO₂ показал лучшую активность. При условиях процесса T=100°C, времени реакции 2 ч и при CeO₂-CaO-ZrO₂/ПК=5:100_{масс.}, ПК/МеOH=1:8_{мол.} достигалась полная конверсия ПК. В то время как конверсия ПК в работе [79] составляла 13,4% при тех же условиях процесса.

В работе [81] изучалось каталитическое действие на процесс метанолиза капсулированных CaO и CeO₂ CaO/Ce-SBA-15, синтезированного с помощью плазменного облучения. Оптимальное количество пропитки частицами

кальция нанокомпозит составило 15% (15% CaO/Ce-SBA-1) при условиях реакции T=130°C, время процесса 3 часа, CaO/Ce-SBA-1:ПК=0,3:1_{масс.}, MeOH/ПК=8:1_{мол.}, ТГФ/ПК=1,5:1_{масс.}. Катализатор сохранял свою активность в течение 5 циклов использования. Выход БФА составил 94,5% при 100% конверсии ПК.

Слоистые двойные гидроксидов и оксидов Mg и Al также используют в качестве гетерогенного катализатора метанолиза ПК [82]. В оптимизированных условиях (катализатор:ПК=0,03:1_{мас.}, ПК:MeOH=1:5_{мол.}, T=110°C и 1 ч), конверсия ПК и выход БФА составили 100% и 98%, соответственно.

1.5.4 Гликолиз

Гидролиз – процесс разрушения полимерной цепи ПК под действием многоатомных спиртов (в большинстве случаев двухатомных спиртов), который позволяет получать БФА и циклические карбонаты различного строения, в том числе этиленкарбонат, который может быть использован в качестве малотоксичного растворителя полимеров (рисунок 30).



Рисунок 30 – Схема гликолиза ПК при использовании ЭГ в качестве деполимеризующего агента [83]

Некаталитический гликолиз был исследован в работе [83]. Выход БФА достиг 95,6% при температуре реакции 220°С в течение 85 мин, при ПК/ЭГ=4_{мол.}. Для изучения кинетических закономерностей процесс проводился при разных температурах. Следует отметить, что график расходования ПК во времени, как и в случае метанолиза [62], имеет S-образный характер. Наличие индукционного периода в начале реакции

связывают с физическими процессами, которые претерпевает ПК входе реакции – набухание, диффузия растворителя в структуру (лимитирующая стадия алкоголиза и гидролиза) (рисунок 31). В ходе этих физических процессов образуются вкрапления и трещины, это подтверждают фото поверхности ПК, подвергшегося деструкции (рисунок 32).



Рисунок 31 – Влияние температуры реакции на выход БФА [83]



Рисунок 32 – Фотографии СЭМ поверхностей ПК при T=200°С (а) – 60 мин; (b) – 80 мин [83]

Как и в случае с гидролизом и метанолизом, процесс гликолиза могут ускорять катализаторы различной природы – основания, ионные жидкости, наноструктуры. В таблице 8 представлены основные параметры процесса и выходы продуктов при использовании некоторых из них.

Таблица 8 - Условия и параметры гликолиза ПК при использовании различных катализаторов

Ресурс	[Растворите ль]/[ПК]/ сорастворит ель, масс.	Деполимери зующий агент	Темпер атура, °С	Время реакции, мин	Катализатор	Выход бфа, %	Выход карбоната, %	Выход моноэфира, %	Выход ^{диэфира} , %	Хпк, %	Примечание
[84]	8,5/1/300 (ТГФ) масс.	1,2 - пропандиол	100	2,5 часа	ДБУ (10 %мол от количества СО3-групп)	94	Пропил енкарбо нат, 91	-	-	100	При продолжительно м синтезе
[47]	6,5/1/20 (ТГФ), масс. в токе N ₂	1,2 - пропандиол	100	7 часов	ZnO- NPs/NBu4Cl (ZnO 5мол%; NBu4Cl 5мол%)	98	+	-	-	100	наблюдается образование МГП-БФА и БГП-БФА
[85]	1/1(CD- и DVD-диски)	1,4- бутандиол: H ₂ O=70:30 масс.	До ≈115	110 мин	NaOH:TiO=1: 1 масс. TiO:ПК=1:25	+	-	+ (МГБ- БФА)	80 (БГБ- БФА)	100	Процесс проводят при атмосферном давлении;
[86]	1/1(CD- и DVD-диски)	ДЭГ:Н ₂ О=80 :20 масс.	До ≈240	88 мин	NaOH:TiO=1: 1 масс. TiO:ПК=1:25	70	-	+(МЭД ЭГ- БФА	-	100	катализатор после регенерации можно использовать до 4 раз без потери активности
	124/50 8/21 6	ЭГ			Na ₂ CO ₃ :ZnO=	28	-	40 (МГЭ- БФА)	25 (БГЭ- БФА)		При добавлении мочевины начинают
[87]	(мочевина)	Пропиленгл иколь	180	2 часа	2:1 масс. (0,3% масс.)	26	-	53 (МГП- БФА)	21 (БГП- БФА)	100	образовываться циклические алкиленкарбона ты

[88]	10/1 мол	ЭГ		10 мин	10 мин NaOH 20 мин (10%мол.)	42	-	42	11		
	10/1/1 (ЭК)		180	180 20 мин		6	-	33	61	100	
[00]	мол 10/1/1 6(ЭК)						_				
	мол					0		0	100		
[89] 12,4/5 масс.	ЭГ	190			89	-	9,8	1,2			
	12 4/5	ΠΓ	180	20	Na ₂ CO ₃	31	-	49	20	100	
	ЭГ		20 мин	(2,5 масс.)	-	-	3	97	100	Микроволновое	
		ΠΓ	_			54	-	40	6		излучение 300 Вт
[90,91]	4/1 масс.	ЭГ	180	2 часа	ZnCl ₂ (0,2%масс.)	90	70	-	-	90	

+ продукты присутствуют в реакционной массе, но их концентрация не определялась

При гидролизе ПК в зависимости от используемых катализаторов состав продуктов кардинально меняется, так при использовании в качестве катализатора гидроксидов или карбонатов щелочных металлов в реакционной смеси будет образовываться помимо БФА, моно- и бис-гидроксиалкильные эфиры БФА [85-88]. В случае катализа кислотами Льюиса в реакционной смеси в качестве продуктов будут превалировать БФА и циклический карбонат [47, 84, 89-91].

Работах [85, 86] представлен механизм реакции гидрогликолиза ПК при использовании в качестве катализатора NaOH на носителях нано-TiO и микро-TiO. По кислотно-основной реакции Бренстеда-Лоури молекулу ДЭГ или 1,4-бутандиол превращаются в соответствующей алкоксид-ион, который действует как нуклеофил, присоединяясь к карбонатной функциональной группе ПК с образованием продукта (1) (рисунок 33) (на примере 1,4-бутандиола).



Рисунок 33 – Механизм гидгликолиза ПК в присутствии NaOH:TiO (1) ДГБ–БФА, (2) 4-(2-(4-(4-гидроксибутокси)фенил)пропан-2-ил)фенил-4гидроксибутилкарбонат; (3) МГБ–БФА;

(4) 4-(2-(4-(и-гидроксибутокси)фенил)пропан-2-ил)фенил; (5) БФА [85]

Также в работах отмечалось, что присутствии воды в реакционной системе приводит к увеличению времени реакции из-за конкурирования двух

нуклеофилов гидроксид-иона из молекулы вода и алкоксид-иона из молекулы диола, так нуклеофильность гидроксид-иона меньше. Данную каталитическую систему после регенерации можно использовать до 4 раз без потери активности.

Однако, по мнению авторов [88], механизм деполимеризации ПК в ЭГ проходит через стадию образования этиленкарбоната (ЭК), который затем реагирует с выделившимся БФА с получением соответствующих простых эфиров. Исходя из этого предположения, механизм каталитического гликолиза ПК представлен на рисунке 34.





Рисунок 34 – Механизм гликолиза ПК, катализируемого гидрооксидом щелочного металла [88]

Полученные данные (таблица 8) указывают на то, что реакция ПК с ЭГ действительно приводит к образованию ЭК, который затем реагирует с одновременно образующимся БФА с получением конечных продуктов (МГЭ-БФА и БГЭ-БФА).

Таким образом, каталитический гликолиз ПК состоит из нескольких стадий [88]:

- Катализируемый основанием гликолиз ПК с сопряженным основанием ЭГ и, как результат, образование ЭК;
- Реакция полученного ЭК и сопряженного основания БФА (1) с образованием вещества 2;
- Декарбоксилирование вещества 2 с образованием сопряженного основания МГЭ-БФА (4);
- 4. Реакция арилоксида 4 и ЭК с образованием БГЭ-БФА.

Процесс деполимеризации ПК может применяться не только для получения мономера, но И для целенаправленного синтеза бис-гидроксиалкиловых эфиров БФА, использующихся в качестве сырья при производстве полиуретанов (ПУ) [87]. Авторами отмечалось, что при добавлении мочевины в реакционной смеси начинали образовываться алкиленкарбонаты, которые реагировали циклические фенольными с фрагментами БФА и МГЭ-БФА (МГП-БФА) с образованием БГЭ-БФА (БГП-БФА).

С учетом всех стадий механизм, предложенный авторами, изображен на рисунке 35.



Рисунок 35- Механизм образования бис-гидроксиалкиловых эфиров БФА в присутствии мочевины [87]

Образование циклических алкилкарбонатов из мочевины и гликолей может происходить по двум различным путям. С одной стороны, гликоль атакует мочевину по карбонильному углероду, в результате отщепляется молекула NH₃ и образуется промежуточное соединение 3a (рисунок 35 (3)). С другой стороны, мочевина разлагается до NH₃ и изоциановой кислоты (3в, HNCO) под термическим воздействием.

Для получения ПУ проводили реакцию с очищенным БГЭ-БФА (БГП-БФА) и метилендифенилендиизоцианат (МДИ) и диметилформамид (ДМФА) в качестве растворителя в течение 4 часов при 60 °С. На этой стадии авторы обнаружили несколько различий в полимеризации при использовании в качестве сырья разных бисгидроксиалкиловых эфиров. Во-первых, реакционная способность БГП-БФА намного ниже, чем у БГЭ-БФА. Во-вторых, молекулярная масса ПУ, синтезированного из БГП-БФА, в два раз меньше, чем у полимера, синтезированного в тех же условиях, из БГЭ-БФА. Эти различия могут быть объяснены тем, что БГЭ-БФА полностью состоит из первичных гидроксильных групп. Однако в обоих случаях получились полимеры с уникальными механическими свойствами, которые могут конкурировать с крупнотоннажным ПВХ.

Гликолиз основными агентами под действием СВЧ изучался в работе [89]. Было установлено, что под действием СВЧ при использовании ЭГ возрастает выход моно- и ди- эфиров БФА и ЭК. Обратная зависимость наблюдается при использовании ПГ, в отсутствии СВЧ в основном образуются моно- и ди- эфиров БФА и пропиленкарбоната.

Гликолиз ПК может быть катализируем протонной ионной солью ТБД:МСК, полученной из смеси в стехиометрических количествах триазабициклодецена (ТБД) и метансульфоновой кислоты (МСК) (0,15 экв.) [92, 93]. Процесс проводят при T=90-160°C в токе азота с использованием в качестве деполимеризующих агента диолов с различной длинной углеродной цели и разной ее разветвленностью (например, 3-метилбутан-1,3-диол, 3-метилпентан-2,4-диол, 2,2-диметилпропан-1,3-диола, и др.) в течение 1 часа, с целью получения карбонатсодержащих гетероциклов. Выход БФА составил 89-98%, выход соответствующего карбоната 77-96%.

Исследователи в работе [94] утверждают, что деградация ΠК в присутствии 1,3-пропандиола при катализе ТБД:МСК, даст возможность получать соответствующий линейных карбонатсодержащих диол (рисунок 36) при соотношении реагентов ПК/ТБД:МСК/диол=7,8:1,17:46,8_{мол.} и Т=160°С. Полученный циклический карбонатсодержаций диол можно использовать синтезе новых полимеров, которые обладают хорошей ионной В проводимостью, что дает возможность использовать полученный полимер в качестве устойчивых полимерных электролитов для твердотельных батарей (рисунок 37).



Рисунок 36 – Схема получения нового вида полимера из отходов ПК [94]



Рисунок 37 – Реакция получения линейного карбонатсодерщего диола [94]

В работе 95 описан метод переработки отходов ПК в ЭГ в присутствии ацетата цинка в качестве катализатора и 1,4-диоксана в качестве сорастворителя при T=70-90°C, ПК:ЭК=1:2_{мол} с получением олигомеров с различной молекулярной массой. Авторы считают, что по их методике реакции деполимеризации ПК в ЭГ является контролируемой. Контроль реакции можно осуществлять с помощью температуры, чем она выше, тем меньшей молекулярной массы образуется олигомеров.

В недавно опубликованной работе 96 исследовалась каталитическая активность ацетатов Li, Na, K, Mg, Ca и Zn в реакции ПК с ЭГ при температуре 180°С. Авторами было обнаружено, что ацетаты щелочных металлов слабо катализировали процесс в данных условиях, Ca(OAc)₂ оказался неактивен, в то время как добавление в систему 0,01%_{масс.} Mg(OAc)₂ и Zn(OAc)₂ привело к полному превращению ПК в БФА и ЭК за 1 час. Выходы продуктов достигали 90%. Использование хлорида цинка в схожих условиях позволило достичь выходов БФА-90%, ЭК-70% [90, 91] также авторами отмечалось, что увеличение времени процесса ведет к расходованию целевых продуктов – БФА и ЭК, и образованию МГЭ-БФА.

Частным случаем гидролиза является глицеролиз, при котором полимерная цепь разрушается под действием глицерина, который является

основным сопутствующим продуктом производства метиловых эфиров жирных кислот.

В работе 97 глицеролиз проводят в присутствии мочевины, которая по мнению авторов повышает выход алкоксилированных продуктов. Реакцию 170°C 90 проводили течение при В МИН при ПК/глицерин/Na₂CO₃/ZnO/мочевина=125/182/0,4/0,2/30_{масс.}. В качестве использовали Na₂CO₃ и ZnO. Выход продуктов катализаторов без использования мочевины составили БФА – 65,4%, БГА-БФА – 4,1%, ДГА-БФА – 29,4% при конверсии ПК 98,9%. В присутствии мочевины БФА – 3,8%, БГА-БФА – 82,7%, ДГА-БФА – 12,4% при конверсии ПК 98,9%.

В работе 98 был проведен глицеролиз ПК с использованием низкомолекулярной фракции кокосового масла, побочный продукт от мыловарной промышленности. Цель данного метода переработки ПК заключалась в получении полиольный продуктов, пригодены для замены нефтехимических полиолов в полиуретановых составах. Глицерин (99,5%) – побочный продукт производства дизельного топлива, был использован для переэтерификации кокосового масла (рисунок 38), которые также участвуют в деполимеризации ПК. Переэтерификация кокосового масла с глицерином – превращение триглицеридов в моноглицериды, диглицериды и свободный глицерин. Процесс проводили при использовании катализатора ДБТЛ, который способен катализировать все стадии процесса.



Рисунок 38 – Схеме переэтерификации триглицеридов в глицерине [98] Стадии процесса деструкции ПК в триглицеридах (рисунок 39) [98]:

- переэтерификация триглицеридов (200 г, 0,4 моль) в глицерине (100 г, 1,1 моль), ДБТЛ (0,06–0,3%_{масс.}) в токе азота. Реакция шла 3 ч при 210°С;
- сольволиз ПК (150 г) реакционной массой (150 г), полученной на 1 стадии в течении 40 мин при 210 °С до полного разложения ПК до БФА (28%_{масс.}) и смеси ароматических карбонатных полиолов;
- реакция полиаддицирования между гидроксильными группами полученного полиола и изоцианатными группами полиизоцианатов, с целью получения полиуретанов (данная реакция в статье не описывалась).



Рисунок 39 – Схема реакции между карбонатными связями ПК и гидроксильными группами глицеридов [98]

1.5.5 Кинетические модели метанолиза и гликолиза ПК

Кинетику процесса алкоголиза и гидролиза ПК изучали в работе [43,64]. Скорость расходования ПК в ходе процесса деструкции описывали с помощью трех математических моделей: модель реакции первого порядка и «сжимающегося ядра» и случайного распределения. Вторая модель, по словам авторов, является наиболее точной. Описание модели первого порядка представлено в главе «гидролиз ПК» уравнением (1). При метанолизе энергии активации для БФА и ДМК составили 88,98 и 93,07 кДж/моль, соответственно [62].

Модель «сжимающегося ядра» [62, 83] предполагает, что алкоголиз ПК протекает через 3 последовательные стадии (рисунок 40):

1. ЭГ или метанол проникает в частицу ПК (набухание) и случайное расщепление до растворимого твердого олигомера (индукция);

2. Растворение твердого олигомера в объемном растворе ЭГ или метанола;

3. Превращение растворенного олигомера в бисфенол A (в случае метанолиза также образуется ДМК).



kr,k1,k2,k-2 - константы скоростей соответствующих стадий реакций

Рисунок 40 – Процесс растворения поликарбонатной гранулы [62]

В работе 83 были предложены выражения, характеризующие скорости разложения ПК, образования твердых олигомеров, жидкого олигомеров, БФА и ДМК (уравнения 4-8):

$$-\frac{d[\Pi K]}{dt} = \frac{d[твердые олигомеры]}{dt} = k_1 \times S(t - \theta)$$
(4)

$$\frac{d[твердые олигомеры]}{dt} = k_1 - k_2 [жидкие олигомеры] + k_{-2} [ДМК][БФА]$$
(5)
(4) – ПК присутствует в системе

$$\frac{d[жидкие олигомер]}{k} = -k_2 + k_{-2} [ДМК][БФА]$$
(6)

dt

(7, 8) – ПК полностью растворен в реакционной массе

dt

$$\frac{dt[БФА]}{dt} = k_2[жидкий олигомер] - k_{-2}[ДКМ][БФА]$$
(7)
$$\frac{dt[ДМК]}{dt} = k_2[жидкий олигомер] - k_{-2}[ДКМ][БФА]$$
(8)

где θ – время индукции, (время, необходимое для получения растворимого олигомера; время, в течение которого происходит проникновение метанола в частицу ПК); S – шаг функции; [ПК] – мольная доля не превратившегося ПК в жидкий олигомер; k₁, k₂ – константы скорости образования жидких олигомеров и мономеров, соответственно, мин⁻¹; k_{-2} – константа скорости обратной реакции – образование жидкого олигомера из мономера, мин⁻¹; [твердый олигомер] – мольная доля твердых олигомеров ПК; [жидкий олигомер] – мольная доля жидкого олигомера ПК; [БФА] – мольная доля БФА, образованного из поликарбоната; [ДМК] – мольная доля ДМК, образованного из поликарбоната.

Предполагалось, что частица имеет форму сферы. Из полученных данных о k₁, было найдено модельное уравнение (9), дающее зависимость между k₁ и r (радиус частицы) при 200°С.

$$k_1 = 0.05 \times \left[\frac{0.148}{r}\right]^3$$
 (9)

где 0,05 мин⁻¹ – скорость растворения частицы с r = 0,148 см

По полученным константам скоростей (k₁, k₂, k₋₂), были построены графики в Аррениусовских координатах и определены E_a, соответствующих стадий реакций. Энергии активации метанолиза для реакции растворения твердого олигомера составила 91,1 кДж/моль, для прямой реакции образования БФА и ДМК 117,0 кДж/моль, для прямой реакции – 107,1 кДж/моль [62]. В случае гликолиза реакция образования БФА и ЭК обратимой, Еа соотвественно составили 98,9 является кДж/моль, 32,7 кДж/моль, 355,8 кДж/моль для реакции олигомера в БФА, соответственно [87].

Модель непрерывного распределения может также служить основой для объяснения деградации ПК путем случайного расщепления цепи на твердый олигомер и может быть использована для анализа динамики молекулярномассового распределения в процессах деструкции полимеров [67].

Уравнение скорости, описывающие динамику деструкции ПК (10):

$$\frac{dp^{(0)}}{dt} = k_r \times p^{(0)}(t)$$
(10)

где p⁽⁰⁾(t) – является молярной концентрацией полимера (моль/л) в нулевой момент времени; p⁽¹⁾ (t) – массовой концентрацией полимера (г/л) в момент времени; k_r – константа скорости случайного распределения.

Среднечисленная молекулярная масса полимера (M_n) определяется как (11):

$$M_n = \frac{p^{(1)}}{p^{(0)}} \tag{11}$$

Энергия активации деполимеризации ПК в среде метанола по модели непрерывного распределения составила 87,6 кДж/моль.

1.6 Выводы из литературного обзора

Осуществив анализ многочисленных литературных данных, можно точно сказать, что проблема переработки отходов ПК является актуальной и вызывает большой интерес не только у научных сообществ, но и у промышленного сектора.

В таблице 9 приведено сравнение методов механического и химических способов переработки ПК. В связи с наименьшими капитальными затратами наиболее распространенным видом является механическая переработка отходов ПК, но впоследствии страдают физико-механические свойства получаемого материала. Указанный факт ограничивает применение отходов ПК в качестве сырья для получения изделий из данного вида пластика (в основном используется для получения сотового ПК). Поэтому наиболее перспективным способом переработки ПК является химическая деструкция, которая позволяет получать различные вещества, который затем могут быть использованы в качестве сырья для получения новых продуктов. Большое практическое значение в части разработки технологии утилизации пластика на основе ПК представляет гликолиз, так как процесс можно проводить в относительно мягких условиях без применения давления (благодаря высокой температуре кипения полиолов). С помощью гликолиза ПК с высокой селективностью возможно получать мономер ПК – БФА и циклический карбонат, соответствующего полиола, а также их совместные эфиры.

71

Таблица 9 – Сравнение химического и механического способов переработки ПК

Способ переработки	Плюсы	Минусы
1. Механическая	✓ Отвечает принципам экономике замкнутого	• Ухудшение оптических свойств получаемого в ходе
переработка	цикла;	переработки материала - теряется прозрачность
	 ✓ Наиболее экономически выгодный способ 	пластика (появляется желтизна), потери
	переработки.	усиливаются с каждым последующим циклом
		переработки;
		• Количество вторичного ПК в новом изделии
		не должно превышать 20% (основные объемы
		отработанного первичного ПК идет на создание
		сотовых листов ПК - навесы, теплицы, веранды);
		• Добавление вспомогательных компонентов
		к отходам ПК при переработке не приводит
		к улучшению физико-механических свойств;
		• Чувствительность к примесям других полимеров;
		• Увеличение себестоимости изделия для
		вторичного/третичного пластика, в отличие
		от первичного.
2. Химическая	 ✓ Отвечает принципам экономике замкнутого 	✓ Более сложный технологический процесс
переработка	цикла;	(сложное аппаратное оформление) и в связи с этим

	✓ Универсальный способ переработки всех видов	высокие капитальные затраты по сравнению
	ПК;	с остальными способами переработки;
	🗸 Получение новых полезных продуктов	 ✓ Чувствительность к примесям других полимеров.
	со сниженной себестоимостью;	
	✓ Возможность использования полученных в ходе	
	деструкции ПК соединений в качестве сырья для	
	синтеза веществ с высокой добавленной	
	стоимостью.	
2.1 Пиролиз / термолиз	🖌 Получение тяжелых продуктов деструкции ПК	 ✓ Большие энергетические затраты из-за высоких
	(кокс), которые затем можно использовать	температур процесса;
	в качестве топлива.	✓ Невозможность достижения полной конверсии
		ПК даже при высоких температурах;
		✓ Низкая селективность образования целевого
		продукта – БФА (из-за образования большого
		спектра фенол-производных продуктов, тяжелых
		продуктов окисления / деструкции ПК (кокс));
		✓ Выделение оксидов углерода (СО, СО₂).
2.2 Гидрирование	✓ Высокий выход БФА – более 90%;	 ✓ Осуществляется под давлением в токе водорода
	🗸 Низкие температуры процесса.	в присутствии легковоспламеняющихся
		токсичных растворителей, что делает этот
		процесс взрывоопасным;
1		
		 ✓ Высокая стоимость катализаторов.
---------------	---	--
2.3 Аминолиз	 ✓ Процесс зачастую проводился при достаточно низкой температуре и атмосферном давлении с выходом продуктов более 90%. 	 ✓ Дорогостоящие деполимеризующие агенты и катализаторы.
2.4 Гидролиз	✓ Высокий выход целевого продукта (БФА).	 ✓ Высокие температуры и давление процесса даже при использовании катализатора, что несет высокие капитальные затраты; ✓ Для получения высокого выхода целевого продукта требуются дорогостоящие катализаторы (ионные жидкости/ трифталатные соли редкоземельных металлов); ✓ В гидротермальных условиях БФА ведет себя крайне нестабильно, разлагаясь до производных фенола.
2.5 Алкоголиз	 ✓ Высокие выходы БФА и ДМК, которые затем могут быть использованы как исходные реагенты для получения ПК; ✓ Низкие относительно гидролиза температуры (около 100°С) процесса при условии использовании катализатора. 	 ✓ При использовании в качестве деполимеризующего агента метанола, который имеет низкую температуру кипения (65°С), зачастую требует проводить процесс при повышенном давлении; ✓ Метанол является сильнейшим ядом.

2.6 Гликолиз	🖌 Не требует применения давления за счет 🖌 Высокие температуры процесса относительно
	высокой температуры кипения полиолов; алкоголиза.
	✓ Высокий выход БФА и соответствующего
	циклического карбонат (в зависимости
	от деполимеризующего агента - полиола);
	✓ Получение совместных эфиров БФА
	с циклическими карбонатами (например,
	МГЭ-БФА и БГЭ-БФА), которые могут быть
	использованы для синтеза ПУ.

В связи выявленными преимуществами гликолиза отходов ПК в данной работе было выделено два направления:

✓ гликолиз ПК кислотами Льюиса с получением бисфенола А (исходного мономера ПК) и этиленкарбоната, который может быть использован в качестве малотоксичного растворителя полимеров или в качестве сырья для получения этиленгликоля высокой чистоты;

✓ гликолиза ПК основными агентами с получением эфиров БФА и ЭК.
 Поставлены следующие задачи настоящей диссертационной работы:

1. исследовать закономерности образования БФА, ЭК и их совместных эфиров при деструкции ПК под действием ЭГ;

определить оптимальные условия процесса каталитического гликолиза ПК;

3. разработать математическую модель процесса каталитического гликолиза ПК;

4. установить механизм гликолиза ПК при использовании кислотных и осно́вных каталитических систем;

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

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

2.1 Характеристики исходных веществ и вспомогательных материалов

В качестве исходных и вспомогательных материалов для проведения гликолиза использовались:

этиленгликоль (ГОСТ 10164-75);

• гранулы поликарбоната марки Makrolon 2407 Bayer MaterialScience (свойства приведены в таблице 10) размером 4×3×2 мм (24 мм³);

■ гранулы поликарбоната марки PC-022 (ПАО «Казаньоргсинтез») (свойства приведены в таблице 11) размером 3×2,5×2 мм (15 мм³);

- флексы поликарбоната (парник, теплица) размером 10×10×0,5 мм;
- куски 19 л бутыли из поликарбоната размером 15×10×5 мм;
- оксид цинка (ГОСТ/ОСТ. 10262-73);
- соляная кислота (ГОСТ 1382-42);
- хлорид железа (III) 6-водный (ГОСТ 4147-74);
- гидроксид лития (ГОСТ 8595-83);
- карбонат лития (ГОСТ 8595-83);
- гидроксид калия (ГОСТ 24363-80);
- карбонат калия (ГОСТ Р 55053-2012);
- ортофосфат калия 7-водный 97,5% (CAS 7778-53-2)
- ацетат калия 99,65% (ГОСТ 32053-2013)
- стеарат калия (Huzhou City Linghu Xinwang Chemical Co., Ltd.);
- карбонат натрия (ГОСТ 83-79);
- гидроксид натрия (ГОСТ 4328-77);
- карбонат цезия (ГОСТ 30333-2007);
- этиленкарбонат (Acros Organics);
- ацетон технический (ГОСТ 2768-84),
- дистиллированная вода;

антикоагулянт ПП-3042 на основе полимеров простого эфира (АК 2)

[18];

• антикоагулянт Sokalan CP 9 на основе сополимера натриевой соли малеиновой кислоты/олефина (АК 1) [99];

- 18-краун-6 (ТУ 6-09-09-190-83);
- дициклогексано-18-краун-6 (ТУ 6-09-20-92-87);
- изопропанол (ГОСТ 9805-84)
- эпихлоргидрин (Acros Organics).

Таблица 10 - Характеристики ПК марки Makrolon 2407 Bayer Material Science

Показатель	Значение
Модуль упругости при растяжении, МПа	2400
Напряжение в точке текучести, МПа	66
Номинальное удлинение при разрыве, %	>50
Усадка при литье (продольная), %	0,7
Удлинение в точке текучести, %	6
Показатель текучести расплава (при 300°С и 1,2 кг), см ³ /10мин	19
Усадка при литье (поперечная), %	0,7
Электрическая прочность кВ/мм, не менее	34
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10^6 Гц, не более	3
Температура размягчения по Вика °С, не менее	143
Плотность, кг/м ³	1200
Сила удара, кДж/м²	65
Предел прочности при растяжении, МПа	65
Предел прочности при изгибе, МПа	80
Молекулярная масса	30 000

Таблица 11 - Характеристики ПК марки РС-022

(ПАО «Казаньоргсинтез»)

Показатель	Значение		
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее (ГОСТ			
11262-2017)			
Показатель текучести расплава (при 300°С и нагрузке 1,2 кгс),	22±2		
г/10мин			
Коэффициент пропускания, %, не менее (ГОСТ Р 8.829-2013)	89		
Температура размягчения по Вика °С, не менее (ГОСТ 15088-	147		
2014)			
Индекс прозрачности и яркости, не менее	90		
Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ² , не менее (ГОСТ 19109-	65		
2017)			
Предел текучести при растяжении, МПа, не менее (ГОСТ 11262-	60		
2017)			
Количество видимых загрязнений (включений) шт./100 г, не	5		
более			
Молекулярная масса	18 000		

Перед использованием в эксперименте полимерное сырье промывали холодной дистиллированной водой с применением моющих средств и высушивали. Поликарбонат вида парник/теплица нарезали на флексы 10×10×0,5 мм, 19 л бутыль из поликарбоната распиливали на куски размером 15×10×5 мм.

Хлорид железа (III) 6-водный, гидроксид лития, карбонат лития, гидроксид калия, карбонат калия, ортофосфат калия 7-водный, ацетат калия, стеарат калия, карбонат натрия и карбонат цезия использовали без дополнительной подготовки.

Также для проведения оценочных синтезов и сравнительных анализов использовали БФА, синтезированный по методу, описанным в источнике [100].

Затем производилась очистка, полученного БФА от фенола. Методика описана в пункте 2.2.6.

При проведении экспериментов использовался ЭГ с различным содержанием воды: 6922,5 ppm (ГОСТ 10164-75) и перегнанный под вакуумом в токе азота с содержанием воды 1121,9 ppm в щелочной среде (методика 2.2.5).

2.2 Методика проведения синтезов и разделения реакционных смесей2.2.1 Методика приготовления хлорида цинка

Уравнение реакции (12):

 $ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$ (12)

Навеску оксида цинка растворяли в 36% соляной кислоте с мольным соотношением ZnO/HCl = 0,5 в течение 30 мин (уравнение 1). После реакции воду удаляли на роторном испарителе. Содержание ионов цинка в полученном образце оценивали комплексонометрическим методом путем титрования 17% динатриевой солью этилдиаминтетрауксусной кислоты (ГОСТ 10398–79). Содержание ионов хлора оценивали титрованием 10% нитратом серебра (ГОСТ 4245–72). Результаты проведенного анализа показали, что полученное вещество представляет собой кристаллогидрат ZnO×0,5H₂O.

Так как хлорид цинка является сильно гидроскопичной и нестабильной неорганической солью, возникают трудности с его хранением. Поэтому катализатор готовили перед каждой серией синтезов.

2.2.2 Методика проведения гликолиза поликарбоната

Гликолиз ПК проводили с помощью установки, представленной на рисунке 41. Навеску этиленгликоля и катализатора помещали в трехгорлый реактор объемом 100 мл, оборудованный холодильником, и нагревали до требуемой температуры, затем в нагретую массу загружали ПК. Нагрев и перемешивание осуществляли помощью магнитной мешалки с с подогревом (модель IKA C-MAG HS 7) и магнитного якоря, температуру реакционной смеси поддерживали постоянной в течение всего процесса с помощью контактного (IKA ETS-D5). термометра Скорость перемешивания не превышала 200-250 об/мин. Реакцию проводили в течение заданного времени.

Для визуального определения выделения газа, выделяющегося в ходе реакции, с верху холодильника был прикреплен шланг, второй конец которого был связан с пакетом для сбора газа. При реакции наблюдалось небольшое испарение гликоля, с последующей его конденсацией на стенках холодильника.



Рисунок 41 – Схема лабораторной установки

Наблюдения при проведении экспериментов:

• при нагреве смеси этиленгликоля и катализатора до 95-100°С на стенках холодильника и реактора наблюдался конденсат. Конденсатом скорее всего являлась вода, содержащаяся в ЭГ, кристаллогидратных формах катализатора, а также которая может образовываться в результате побочных реакций;

• по мере протекания реакции наблюдали изменение цвета реакционной массы (от бледно-желтого до ярко-желтого). В случае гликолиза основными агентами цвет изменялся до бурого;

 по мере протекания реакции происходило выделение газа, результаты ГХ анализа показали, что это CO₂.

Условия деполимеризации ПК представлены в таблицах 12-13.

Таблица 12 – Данные об условиях процесса гликолиза поликарбоната

N⁰	Катализатор,	Условия серий экспериментов				
серий	дополнительные условия	Сырье	Концентрация катализатора (сокатализтора), % масс*	ЭГ /ПК, мол	Т, ℃	
1	ZnCl ₂	ПК 24 мм ³	0,2	16,5	150 165	
					170	
					180	
					190	
2	ZnCl ₂	ПК 24 мм ³	0,2	11	180	
				16,5		
				33		
3	ZnCl ₂	ПК 24 мм ³	0,06	16,5	180	
			0,12			
			0,2			
			0,4			
4	ZnCl ₂	ПК 15 мм ³	0,2	16,5	170	
					180	
					190	
5	FeCl ₃ ×6H ₂ O	ПК 15 мм ³	0,6	16,5	170	

6	LiOH	ПК 24 мм ³	0,2	16,5	140
					150
					160
					170
7	Li ₂ CO ₃	ПК 15 мм ³	0,2	16,5	140
					150
					160
					170
8	Na ₂ CO ₃	ПК 15 мм ³	0,2	16,5	150
					160
					170
					180
9	КОН	ПК 24 мм ³	0,2	16,5	150
					160
					170
					180
10	K ₂ CO ₃	ПК 24 мм ³	0,2	16,5	170
11	КОН	ПК 15 мм ³	0,2	16,5	150
					160
					170
					180
12	K ₂ CO ₃	ПК 15 мм ³	0,2	16,5	150
					160
					170
					180
13	Cs ₂ CO ₃	ПК 24 мм ³	0,2	16,5	160
					170
					180
					187

14	Cs ₂ CO ₃	ПК 15 мм ³	0,2	16,5	160
					165
					170
					180
15	K ₃ PO ₄ ×7H ₂ O	ПК 15 мм ³	0,2	16,5	170
16	K ₃ PO ₄ ×7H ₂ O	ПК 15 мм ³	0,33	16,5	170
17	CH ₃ COOK	ПК 15 мм ³	0,2	16,5	170
18	CH ₃ COOK	ПК 15 мм ³	0,29	16,5	170
19	C ₁₇ H ₃₅ COOK	ПК 15 мм ³	0,2	16,5	170
20	C ₁₇ H ₃₅ COOK	ПК 15 мм ³	0,95	16,5	170
21	Li ₂ CO ₃	ПК 15 мм ³	0,1	16,5	170
22	Na ₂ CO ₃	ПК 15 мм ³	0,14	16,5	170
23	Cs ₂ CO ₃	ПК 15 мм ³	0,4	16,5	170
24	КОН+18-краун-6	ПК 15 мм ³	0,2	16,5	170
	18-краун-6		1	-	
25	КОН	ПК 15 мм ³	0,2	16,5	170
	Дициклоексано-18-		1,4		
	краун-6				
26	К ₂ СО ₃ + 0,5 г Н2О	ПК 15 мм ³	0,2	16,5	150
27	К ₂ СО ₃ + 1 г Н2О	ПК 15 мм ³	0,2	16,5	150
28	К ₂ СО ₃ + 1,5 г Н2О	ПК 15 мм ³	0,2	16,5	150
29	К ₂ СО ₃ + 2,5 г Н2О	ПК 15 мм ³	0,2	16,5	150
30	ZnCl ₂ + AK1 (0,3 Γ)	ПК 24 мм ³	0,2	16,5	180
31	ZnCl ₂ + АК2 (0,3 г)	ПК 24 мм ³	0,2	16,5	180
32	ZnCl ₂	ПК _{бутыль}	0,2	16,5	170
33	ZnCl ₂	ПК _{сотовый}	0,2	16,5	170
34	K ₂ CO ₃	ПК _{бутыль}	0,2	16,5	170
35	K ₂ CO ₃	ПКсотовый	0,2	16,5	170

36	ZnCl ₂	ПК _{фара}	0,2	16,5	180
37	ZnCl ₂	ПК 24 мм ³	0,2	16,5	165
38	ZnCl ₂	ПК 24 мм ³	0,2	16,5	165
	(дополнительный				
	нагрев 1 час)				
39	ZnCl ₂	ПК 24 мм ³	0,2	16,5	165
	(дополнительный				
	нагрев 2 часа)				

*указанная массовая концентрация катализатора рассчитывалась на чистые компоненты (содержание воды в катализаторе в кристаллогидратной форме учитывалось дополнительно)

Таблица 13 - Условия дополнительных экспериментов

(до полного растворения ПК)

N⁰	Время	Катализатор,	Условия серий экспериментов			
	полного	дополнитель-	Сырье	Концентра-	Раствори-	Т, °С
	растворения,	ные условия		ция	тель / ПК,	
	МИН			катализатора,	мол	
				% масс		
1	25-30	ZnCl ₂	ПК 24 мм ³	0,2	ЭЦ 16,5	130
2	55	ZnCl ₂	ПК 24 мм ³	0,2	БЦ 16,5	160
3	25	КОН	ПК 24 мм ³	0,2	ЭЦ 16,5	100
4	60	КОН	ПК 24 мм ³	0,2	БЦ 16,5	100
5	50	АК1	ПК 24 мм ³	2	ЭГ 16,5	180
6	Деполимери-	AK2	ПК 24 мм ³	2	ЭГ 16,5	180
	зация ПК не					
	происходит					

84

2.2.3 Методика разделения реакционной смеси

Остатки непрореагировавшего ПК отделяли от реакционной массы, полученной по методике, указанной в пункте 2.2.2, фильтрованием, промывали 80°C затем сушили при волой И ацетоном, И взвешивали. Maccv. прореагировавшего ПК, определяли гравиметрическим способом, как разницу между массой исходного ПК, загружаемого в реактор, и непрореагировавшего ПК, отделенного ОТ реакционный смеси после протекания процесса. Для вычисления количества моль ПК, массу навески ПК в граммах делили на молекулярный вес полимерного звена, равный 256 г/моль.

Конверсия ПК рассчитывалась по формуле (13):

 $X(\Pi K) = \frac{m(\Pi K_0) - m(\Pi K_1)}{m(\Pi K_0)} \times 100\%$ где m(ПK₀) – начальная масса ПК, г; m(ПK₁) – масса ПК после реакции, г. (13)

При гликолизе в присутствии кислот Льюиса отделенную от непрореагировавшего ПК реакционную массу выгружали в стеклянный стакан. После этого к ней добавляли избыток дистиллированной воды, охлажденной до 5-7°С в количестве, в три раза превышающем массу полученной смеси, и оставляли на сутки для кристаллизации БФА. Затем, полученный осадок фильтровали с помощью складчатого фильтра и сушили в сушильном шкафу при 80°С в течение 2 часов, а потом при комнатной температуре в течение суток. Полученный осадок представлен на рисунке 42. Полученные в ходе процесса продукт качественно анализировали с помощью ИК-спектроскопии.



Рисунок 42 – БФА, полученный входе гликолиза кислотой Льюиса

В случае гликолиза при катализе основными агентами гомогенную реакционную массу (фильтрат) выгружали в делительную воронку. После этого к ней добавляли 100 мл воды. Взбалтывали воронку. Смесь разделялась на два слоя. Нижний слой – маслянистая жидкость светло-коричневого цвета (БФА, простые эфиры БФА и ЭК/ЭГ), верхний – воды и ЭГ с примесью БФА (рисунок 43).



Рисунок 43 – Реакционная смесь, полученная при щелочном гликолизе

Далее нижний слой сливали, а верхний фильтровали для отделения образовавшегося БФА от воды и этиленгликоля. БФА сушили в сушильном шкафу при 80°С в течение 2 часов, а потом при комнатной температуре в течение суток. Полученные в ходе процесса продукты качественно анализировали с помощью ЯМР-спектроскопии.

2.2.4 Методика отделения этиленгликоля из реакционной смеси (оценка конверсии этиленгликоля)

Из фильтрата (вода-этиленгликоль), полученного после отделения БФА (пункт 2.2.3), отгоняли воду с помощью ротационного испарителя Heidolph Hei-VAP Advantage G1B HL (рисунок 44) при 80°С и 120 мм рт. ст. Оценку конверсии производили по формуле (14):

$$X(\Im\Gamma) = \frac{m(\Im\Gamma_0) - m(\Im\Gamma_{oct.})}{m(\Im\Gamma_0)} \times 100\%$$
(14)

где $m(\Im\Gamma_0)$ – начальная загрузка $\Im\Gamma$ (40 г) в реактор;

 $m(\Im\Gamma_{oct.})$ – масса ЭГ после реакции, полученная после отгонки воды.



Рисунок 44 – Ротационный испаритель

2.2.5 Методика очистки (перегонки) этиленгликоля (ГОСТ 10164-75)

Товарный этиленгликоль (ГОСТ 10164-75) имеет желтоватый окрас предположительно из-за присутствия побочных продуктов альдольной

и кротоновой конденсации альдегидов (диальдегидов – глиоксалей). Для очистки сырья от примесей и воды, осуществляли перегонку под вакуумом в токе азота, предварительно добавив 1% NaOH_(тв) от массы перегоняемого ЭГ. Сбор чистой фракции этиленгликоля осуществлялся при температуре паров 101-105°C и давлении 10 мм рт. ст.

Перегнанный этиленгликоль – бесцветная и прозрачная жидкость, содержащая 1121,9 ppm воды. Содержание воды определяли по методике, описанной в пункте 2.3.11.

2.2.6 Перекристаллизация БФА, полученного конденсацией фенола с ацетоном

Сначала высушенный порошок БФА, полученный по методике [59] растворяли в изопропаноле при 75 °С при массовом соотношении БФА:ИПС=2:5 до полного растворения порошка БФА. Затем полученный раствор фильтруем с помощью обогреваем воронки, чтобы не допустить кристаллизацию БФА. Полученный фильтрат остужали до комнатной температуры и ставили в морозилку (-4°С) до полной кристаллизации БФА. После этого декантировали ИПС. Затем полученные кристаллы промывали дистиллированной водой при 50°С и затем так отфильтровывать кристаллы БФА не остужая раствор. Отфильтрованный осадок сушили в сушильном шкафу при 80°С.

2.2.7 Получение эфиров БФА и этиленгликоля/этиленкарбоната

Для сравнения реакционной способности этиленкарбоната (ЭК) и этиленгликоля (ЭГ) при взаимодействии с БФА была проведена серия экспериментов по следующей методике. В трехгорлый реактор загружали стехиометрическое количество БФА, полученного по методики 2.2.6, и выбранный реагент – ЭГ или ЭК, после чего смесь нагревали до требуемой температуры, а затем добавляли катализатор – K₂CO₃ (0,1% _{мол.} от количества БФА). Синтез проводили при 160°С при постоянном перемешивании в течение 3 часов. Полученную реакционную массу анализировали с помощью ВЭЖХ.

2.2.8 Методика получения эпоксидных смол

Эпокси-диановые смолы получают при взаимодействии БФА и эпихлоргидрина в присутствии раствора NaOH (рисунок 45). В данной работе исследовалась возможность применения продуктов реакции гликолиза ПК этиленгликолем при катализе основными агентами (БФА, МГЭ-БФА, БГЭ-БФА).



Рисунок 45 – Уравнение реакции получения эпоксидной смолы

В реактор из нержавеющей стали с пароводяной рубашкой и мешалкой загружали 420 г. эпихлоргидрина и нагревали до 45°С, затем добавляли 170 г продуктов реакции и 77,6 г 46% раствора NaOH. Процесс конденсации проводили при 90°С в течение 1,5-2 часов при постоянном перемешивании. В ходе реакции отгоняли гетерогенный азеотроп вода/эпихлоргидрин (25%/75%), возвращая эпихлоргидрин обратно в реактор.

После завершения процесса и охлаждения реакционной смеси до 40-50°С добавляли толуол (для экстрагирования смолы) и теплую воду (для растворения соли). Отстоявшийся верхний водный слой и растворенную в толуоле смолу разделяли в делительной воронке. Полученную смолу, после отгонки толуола определения В ней остаточного гидролизуемого хлора, подвергали И дополнительному дегидрохлорированию. Затем смесь снова промывали толуолом и теплой водой объемом, двух- / трехкратно превышающем объем смолы. Промывка водой (перемешивание, отстаивание, отделение водного слоя) продолжается до полного удаления NaCl, образовавшегося в ходе реакции. Промывка контролируется пробой промывных вод на присутствии хлора и щелочи. Затем проводят трехэтапную сушку смолы:

1 этап: при 40-50°С под вакуумом с подключенным прямым холодильником до прекращения конденсации воды в холодильнике и вспенивания смолы;

2 этап: при 120°С при атмосферном давлении;

3 этап: при 20-25°С при атмосферном давлении до получения прозрачной пробы смолы.

2.3 Методы анализа

2.3.1 Метод сканирующей электронной микроскопией

ΠК Для изучения структуры частично прореагировавшей гранулы (СЭМ) использовали сканирующий электронный микроскоп 1610LV марки JEOL co следующими характеристиками: разрешающая способность 3-15 нм; увеличение 5x-300000x; ускоряющее напряжение (0,5-30) кВ. Напыление при подготовке материалов к съемке не использовалось. Цифровые изображения были получены при 1000х увеличении.

С помощью программы «ImageJ» была определена площадь поверхности деструкции ПК. Расчет площади производился суммированием пикселей, которые

относились к уровню серого в выбранном диапазоне (от 0 до 60) на гистограмме изображения – соответствует самой затемненной области на фотографии ПК.

2.3.2 Метод оптической микроскопии

Для изучения структуры частично прореагировавшей пластинки ПК использовали оптическую микроскопию (рисунок 46). Были получены цифровые изображения при 4x и 10x увеличении с помощью программы «Top View». Модель микроскопа Биомед - 3, модель камеры Levenhuk C310 NG (разрешение 3M).



Рисунок 46 – Оптический микроскоп: 1-окуляр, 2-объектив, 3-исследуемый объект, 4-конденсор, 5-предметный столик, 6-лампа

2.3.3 Масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбция/ионизация (МАЛДИ-МС)

Для получения молекулярно-массового распределения образцов ПК, подвергшегося деструкции, использовали метод масс-спектрометрия с матричноактивированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ-МС).

Регистрацию масс-спектров проводили на времяпролетном масс-спектрометре Axima Confidence (Shimadzu Biotech) с азотным лазером ($\lambda = 337,1$ нм, максимальная мощность 150 мкДж/импульс, максимальная частота

импульсов 60 Гц). Регистрировали положительные ионы и усредняли масс-спектры примерно по 1000 импульсам. Использовали линейный детектор для сканирования диапазона масс m/z 1000-50000 и более, а также детектор "рефлектрон" в режиме высокого разрешения для диапазона m/z 1000-10000.

Для анализа диапазона значений m/z до 50 кДа пробоподготовку проводили следующим образом. Раствор каждого из пяти образцов готовился в ТГФ в концентрации 1 мг/мл. В качестве матрицы использовали DCTB раствор, которой готовили в ТГФ в концентрации 40 мг/мл. Раствор AgTFA, выбранного в качестве катионизатора, готовили также в ТГФ в концентрации 1 мг/мл. Полученные растворы образца, матрицы и катионизатора смешивали в соотношении 5:10:1_{об.} соответственно, после чего 1 мкл смеси наносили на мишень плашки для МАЛДИ и сушили на воздухе.

Для сканирования более тяжелых масс (более 50 кДа) соотношение концентраций образца и матрицы варьировалось в сторону увеличения содержания образца.

2.3.4 ИК-спектроскопия

Для определения строения твердого продукта реакции использовался метод инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры были получены с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380, приставка НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) с кристаллом селенида цинка, диапазон измерения 550 - 4000 см⁻¹. Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

2.3.5 ЯМР-спектроскопия

Метод ядерно-магнитного резонанса использовался для качественного анализа продуктов щелочного гликолиза ПК, которые представляли собой маслянистую жидкость. ¹³С-ЯМР спектры были получены на спектрометре Bruker AVANCE-III200 при комнатной температуре с использованием стандартных импульсных программ фирмы Bruker. Образцы были приготовлены в стандартных 7" 5-мм ЯМР ампулах в растворе дейтерированного хлороформа (чистота не менее 99,9%), с концентрацией 5-6%_{масс.}. В качестве спектров сравнения использовались расчетные спектры, полученные с помощью программы ChemDraw Ultra 12.0. Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

2.3.6 Хромато-масс-спектрометрия

Продукты, образующиеся в ходе гликолиза ПК, качественно анализировали с помощью аппарата «Хроматэк Кристалл 5000.1» с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5977B GC/MSD (HES) и программным обеспечением MassHunter с масс-спектрометрической библиотекой данных органических веществ NIST17 с кварцевой капиллярной колонкой Agilent HP-5MS (30м-0,25ID-0,25um).

Режим анализа:

- начальная температура термостата: 50°С, 1 мин; скорость нагрева: 10°С/мин, конечная температура термостата: 300°С;
- газ носитель гелий (ОСЧ, массовая доля основного вещества 99,99999%): 1 мл/мин; деление потока 10;
- температура МСД: 230°С;
- температура испарителя: 300°С;
- диапазон массы m/z: 20 650;

- энергия ионизации: 70 эВ;
- время анализа 35 мин;
- объем закола 0,2 мкл.

2.3.7 Газожидкостная хроматография (хроматограф «Кристалл Люкс 4000»)

Реакционную смесь для количественной оценки ЭК, БФА, фенола и полигликолей анализировали с помощью газожидкостного хроматографа «Кристалл Люкс 4000» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, фаза – DB-23.

Условия хроматографирования:

- газ-носитель азот,
- поддув 90 мл/мин, сброс 20 мл/мин, водород 65 мл/мин, воздух – 400 мл/мин;
- Т_{детектора} 250°С, Т_{исп}. 275°С, Т_{колонки} 200°С;
- начальная температура 140°С;
- скорость нагрева 5°/мин до конечной температуры 200°С;
- время анализа 20 мин.

Объем вводимой пробы составлял 0,1 мкл.

2.3.8 Газожидкостная хроматография (хроматограф «Хроматэк Кристалл 5000.1»)

Методом газожидкостная хроматография (ГХ) определяли количественное содержание БФА и моно- и диэфиров БФА, полученных в ходе гликолиза. Анализ проводили с помощью газожидкостного хроматографа «Хроматэк Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке Thermo Electron Corporation TR-5MS SQC длиной 15 м, диаметром 0,25 мм, толщиной слоя

фазы 0,25 мкм. Навеску 0,2 г реакционной массы растворяли в ацетоне (ГОСТ 2603-79), в качестве внутреннего стандарта использовали дибутилфталат.

Условия анализа:

- ➤ Начальная температура колонки 40°С;
- ➤ Скорость нагрева 10°С/мин;
- ➤ Максимальная температура колонки 340°С;
- ➤ Температура испарителя 300°С;
- ➤ Температура детектора 1 360°С;
- ▶ Давление газа-1 (газ-носитель 1) 20 кПа;
- Расход газа-2 (сброс пробы 1) 33,5 мл/мин;
- ▶ Расход газа-5 (Водород ПИД) 25 мл/мин;
- ▶ Расход газа-6 (Воздух ПИД) 250 мл/мин;
- Концентрация пробы 11% мас.
- ▶ Время анализа 30 мин

2.3.9 Высокоэффективная жидкостная хроматография

Высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) использовали для количественной оценки БФА и эфиров БФА и ЭГ/ЭК, образующихся в ходе гликолиза. В результате данного анализа реакционная смесь делится на компоненты, проходя через поры хроматографической колонки: первоначально более мелкие молекулы покидали колонку, поскольку они не полностью занимают поры сорбента, а по мере увеличения размера молекул увеличивается и время, в течение которого вещества удерживаются в хроматографической колонке. В данном исследовании анализ выполняли на хроматографической системе для ВЭЖХ: BISCHOFF HPLC COMPACT PUMP, Spectroflow 757 ABSORBANCE DETECTOR, с последовательно соединенными хроматографическими колонками NanoSpher Eco C8 250 мм × 4,6 мм × 5 мкм (размер пор 50Å) и NanoSpher Eco C18 300 мм × 4 мм × 10 мкм (размер пор 100Å), УФ-детектором (длинна волны 254 нм) и компьютером с программой МультиХром ГПХ. Пробу растворяли в ацетонитриле (ТУ 2636-017-29483781-2014). В качестве стандарта использовали БФА.

Условия анализа:

- Элюент ацетонитрил (ТУ 2636-017-29483781-2014);
- Расход элюента 0,5 мл/мин;
- ➤ Температура в термостате +20°C;
- Концентрация пробы 0,01%мас
- Время анализа 25 мин

2.3.10 Описание методики анализа эпоксидных смол

Концентрацию эпоксидных групп в смоле определяли по ГОСТ Р 56752-2015.

Динамическую вязкость синтезированной смолы определяли по методике, описанной в ГОСТ Р 56211-2014.

Концентрацию гидролизируемого хлора определяли посредством потенциометрического титрования нитратом серебра по методике, описанной в ASTM D1726-11.

2.3.11 Определение содержания воды по методу Карла Фишера

Для нахождения концентрации воды в исследуемых пробах проводилось кулонометрическое титрование по Карлу Фишеру. Этот метод основан на эквимолярном взаимодействии воды с компонентами реактива Карла Фишера (15–18), который представляет собой раствор йода, диоксида серы и пиридина в метаноле.

1)
$$SO_2 + H_2O + I_2 \leftrightarrow SO_3 + 2HI$$
 (15)

2) $C_5H_5N + HI \rightarrow [C_5H_5NH]^+ [I]^-$ (16)

3) $C_5H_5N+SO_3 \rightarrow C_5H_5N-SO_3$

4) $C_5H_5N-SO_3 + CH_3OH \rightarrow [C_5H_5NH]^+ [CH_3OSO_3]^-$

При кулонометрическом титровании необходимый для реакции К. Фишера йод образуется при анодном окислении йодид-иона:

$$2I^{-} - 2e \rightarrow I_2 \tag{18}$$

(17)

Образующийся йод реагирует с водой и диоксидом серы в присутствии основания. Йод потребляется до тех пор, пока в среде присутствует вода. Избыток йода указывает на достижение конечной точки титрования. Количество оттитрованной воды пропорционально количеству электричества, прошедшему через ячейку.

Титрование проводили на приборе Metrohm 831 KF Coulometer с использованием реагента Hydranal – Coulomat AG.

Навески отбирали шприцом, их массу определяли по разнице массы шприца с навеской и пустого, после введения пробы. Массу проб варьировали в зависимости от содержания воды в интервале 0,5. Для получения концентрации воды после ввода пробы в прибор заносили значение массы навески, а содержание воды получали в миллионных долях (ppm). Концентрацию воды в массовых процентах получали делением полученного значения в ppm на 10⁴.

2.3.12 Потенциометрическое титрование ¹

Для определения количества и формы основных катализаторов использовали потенциометрическое титрование на автоматическом титраторе модели «Аквилон» АТП-02 (рисунок 47). Пробу массой 10 г (реакционная масса основного гликолиза КОН, К₂CO₃) загружали в стеклянный стакан объемом 50мл, ³/₄ данной тары заполняли растворителем (в качестве растворителя использовали изопропанол).

¹ Данная методика применялась в диссертационной работе Г.В. Джабарова «Научные основы переработки твердых отходов полиэфиров» Диссертация на соискание степени кандидата химических наук. – Москва, 2022 [101]

Данную смесь титровали при постоянном перемешивании. Титрантом являлся водный раствор соляной кислоты.



Рисунок 47 - Установка для потенциометрического титрования: 1-Титратор автоматический «Аквилон» АТП-02; 2- емкость с титрантом; 3-проба с растворителем; 4-перемешивающий механизм.

При потенциометрическом титровании гидроксида калия и его солей точки равновесия находятся на разных потенциалах: от -200 до -100 мВ и от 100 до 200 мВ, соответственно. Поэтому данный метод позволяет подтвердить наличие щелочного катализатора в этиленгликоле после реакции.

2.3.13. ASAP (определение площади удельной поверхности)²

С помощью автоматического анализатора удельной поверхности и пористости Gemini VII 2390t (Micromeritics Istrument Corp., США) определяли удельной поверхности образцов ПК, площадь подвергшихся гликолизу в присутствии основных агентов. Разрешающая способность адсорбционной установки по величине P/Ps составляет менее 10⁻⁴ в диапазоне относительных давлений от 0 до 1,0. Точность измерений давления составляет ±0,5% от абсолютной шкалы. Измерение удельной поверхности образцов от 0,01 м²/г, объема пор – от 0,000004 см³/г.

² Данная методика применялась в диссертационной работе В.В. Анисимов «Синтез и особенности спекания порошков в системе ZnO-SnO₂, полученных золь-гель методом». — Диссертация на соискание степени кандидата технических наук. – Москва, 2022 [102]

Расчет удельной поверхности осуществляли методом БЭТ. Данные по адсорбции азота представлялись в координатах линейной формы уравнения БЭТ (19):

$$\frac{P/P_{s}}{A(1 - P/P_{s})} = \frac{1}{A_{M}C} + \frac{C - 1}{A_{M}C} \cdot P/P_{s}$$
(19)

где Р – давление газа;

P_s – давление его насыщенных паров;

А – величина адсорбции;

A_m – емкость монослоя;

С – константа уравнения БЭТ.

В расчетах использовались точки, принадлежащие интервалу относительных давлений от 0,05 до 0,20. Коэффициент корреляции прямой составлял не менее 0,9999. Удельная поверхность рассчитывается по формуле (20):

$$S = A_m N_A \omega \tag{20}$$

где *N*_A – постоянная Авогадро;

ω – молекулярная площадка азота, равная 0,162 нм².

ГЛАВА З. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Настоящая работа направлена на изучение процесса химической деструкции поликарбоната бисфенола A при действии этиленгликоля, в качестве деполимеризующего агента. Исследовалось влияние двух видов катализаторов: кислот Льюиса (ZnCl₂, FeCl₃×6H₂O) и основных агентов (LiOH, Li₂CO₃, Na₂CO₃, KOH, K₂CO₃, Cs₂CO₃, K₃PO₄×7H₂O, CH₃COOK, C₁₇H₃₅COOK).

В качестве поликарбонатного сырья использовались гранулы объемом 24мм³ и 15 мм³, куски автомобильной фары, куски сотового поликарбоната (теплицы), куски 19 л бутыли.

В качестве растворителя помимо ЭГ, также использовали этилцеллозольв и бутилцеллозольв, а в качестве сокатализаторов основного гликолиза – краунэфиры (18-краун-6, дициклогексано-18-краун-6). Исследовалось влияние воды на процесс щелочного гликолиза. Для предотвращения слипания гранул ПК при гликолизе кислотами Льюиса исследовалось действие антикоагулянтов АК1 и АК2.

В таблице 12-13 пункта 2.2.4 представлены условия реакции деполимеризации ПК.

3.1 Обоснование преимуществ химической переработки ПК по сравнению с механической переработкой

Несмотря на перечисленные в литературном обзоре достоинства физикомеханических свойств ПК, серьезным недостатком ПК является нестабильность к ультрафиолетовому излучению (УФ) [11]. Нестабильность пластика к действию УФ является основным ограничивающим фактором механической переработки. Под воздействием УФ излучения происходит разрыв кислородных связей О-С макромолекулы ПК, что приводит к снижению механической прочности и ухудшению оптических свойств [12]. Ухудшение оптических свойств обуславливается изменением цвета пластика и его помутнением. Пример такого образца ПК представлен в приложении № 1 под названием «вторичный ПК с визуальной химической деструкцией». В результате срок эксплуатации изделий из ПК уменьшается до 3-5 лет.

На рисунке 48 приведены ИК-спектры различных видов ПК (первичный, вторичный без визуальной химической деструкцией и с визуальной химической деструкцией) и БФА (мономера ПК). Анализируя ИК-спектр, представленный на рисунке 48б можно констатировать начало радикальной деструкции ПК под действием УФ, об свидетельствует пик на чистоте от 3000-3500 см⁻¹, характеризующий ОН-группы, а также превалирующий пик бензольных колец на 1500 см⁻¹ над пиком на 1770 см⁻¹, характеризующий карбонильную группу С=О. Такой ПК вряд ли будет пригоден для механической переработки, так как добавление такого вторичного полимера в первичный ПК в процессе получения изделий (автомобильные фары, теплицы, т.п.) повлечет за собой ухудшение физико-механических свойств (прочность, прозрачность) получаемых изделий и в связи с этим уменьшение срока их эксплуатации.

Химический способ в данном случае является универсальным, т.е. с его помощью возможно осуществлять переработку ПК, содержащего различные пластификаторы и частично подвергшегося химической деструкции при использовании.



Рисунок 48 – ИК-спектры видов ПК: а-вторичный ПК (сотовый ПК); б – вторичный ПК с визуальной химической деструкцией; в – первичный ПК (гранулы); г – БФА. В приложении №1 представлено фотографии «а» – вторичный ПК (сотовый ПК) и «б» – вторичный ПК с визуальной химической деструкцией.

3.2 Исследования влияния различных катализаторов гликолиза ПК

В начале работы были проведены исследования по эффективности ΠК (рисунок 49). применения различных катализаторов при гликолизе Для дальнейшего детального исследования процесса гликолиза были выбраны кислотные катализаторы ZnCl₂ и FeCl₃×6H₂O. Кислоты Льюиса являются наиболее дешевыми и при их использовании в качестве катализатора наблюдался наибольший выход БФА. Также интерес для детального исследования процесса каталитического гликолиза ПК вызвал основный катализатор – КОН, при использовании которого был установлен самый низкий выход БФА.

102



Рисунок 49 – Влияние типа катализатора на выход БФА при условии ПК 15мм³; T=180 °C; ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; С(катализатор)=0,2‰_{масс.}

Следует отметить, что в самом начале исследования были произведены два параллельных эксперимента на воспроизводимость при следующих условиях: ПК 24мм³; ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; С(ZnCl₂)=0,2%_{масс.}; Т=170°С; 90 мин. Конверсия ПК в первом эксперименте составила 55%, во втором 58,5%. Относительная погрешность измерений составила 3%.

3.3 Влияние структуры сырья на показатели процесса деполимеризации ПК

В весомой части проведенных экспериментов, условия которых указаны в таблицах 12-13, в качестве сырья использовались первичные гранулы ПК габаритами (объемом) 24 и 15 мм³. Чтобы определить влияние на процесс деполимеризации различного ПК сырья, были проведены серии экспериментов с кусками 19 л бутыли из-под воды, с флексами «сотового» ПК и с кусками автомобильной фары.

Реакция гликолиза ПК является гетерофазной (ПК – твердый компонент; ЭГ – жидкий компонент; катализатор растворен в ЭГ).

Как показывают графики на рисунке 50, для щелочных катализаторов наблюдается сильное влияние структуры и размера материала ПК на скорость деструкции. Чем меньше геометрические размеры сырья и чем более пористая у него структура (пример сырья – ПК_{сотовый}), тем больше площадь контакта фаз растворителя с ПК, следовательно, больше скорость реакции. Так флексы сотового

103

ПК растворяются через 20 мин, гранулы ПК объемом 15 мм³ – 45 мин, гранулы ПК объемом 24 мм³ – 90 мин, куски бутыли из ПК размером 15×10×5 мм – 135 мин (рисунок 51).



Рисунок 50 – Влияние вида ПК на скорость деструкции T=170 °C,

C(KOH) = 0,2% масс., ЭГ/ПК=16,5мол.



Рисунок 51 – Влияние вида ПК на скорость деструкции при T=180 °C, $C(ZnCl_2) = 0,2 \%_{\text{масс.}}, \Im\Gamma/\Pi K=16,5 \text{ мол.}$



Рисунок 52 – Влияние вида ПК на скорость деструкции при T=170 °C, $C(ZnCl_2) = 0,2\%_{\text{масс.}}, \Im\Gamma/\Pi K=16,5_{\text{мол.}}$

При катализе ZnCl₂ влияние сырья на скорость деполимеризации ПК не совсем однозначное (рисунки 51 и 52). Зависимость скорости растворения ПК от типа сырья, описанная в предыдущем абзаце, прослеживается неярко – скорость растворения ПК_{бутыль} выше ПК 24 мм³. Предположительно это может быть связано со слипанием частиц ПК при добавлении его в разогретый ЭГ. ПК 24 мм³ слипается плотнее, чем ПК_{бутыль}, что делает затруднительным проникновение ЭГ в структуру ПК, тем самым тормозя процесс. При этом при проведении процесса при T=180°C разница в скорости гликолиза ПК 24мм³ и ПК_{авт. фара} отсутствует (рисунок 51).

3.4 Исследование твердых образцов ПК, подвергшихся гликолизу

При добавлении сырья в нагретый до температуры реакции ЭГ в присутствии кислот Льюиса, ПК слипался в сферу. Наблюдаемый эффект заметно снижает площадь контакта фаз деполимеризующего агента с сырьем. В связи с чем в начале реакции площадь контакта фаз минимальна и поверхность ПК гладкая (не имеет

вкраплений и трещин), в первые минуты процесса наблюдается индукционный период (рисунок 53).



Рисунок 53 – Зависимость растворения ПК 15мм³ от времени при T=170 °C, ЭГ/ПК=16,5 мол; $C(ZnCl_2) = 0,2\%_{Macc.} / C(FeCl_3) = 0,6\%_{Macc.}$

Однако наличие индукционного периода обусловлено не только слипанием ПК. Экспериментальные данные, представленные на рисунке 54, показали наличие индукционного периода при гликолизе ПК ZnCl₂ при 155°C. В ходе проведения этого процесса, слипание ПК при данных условиях не происходило.



Рисунок 54 – Зависимость растворения ПК от времени при T=155 °C, $C(ZnCl_2) = 0.2\%_{\text{масс.}}$ ЭГ/ПК=16,5 мол., ПК 24 мм³

Для первоначального понимания механизма деструкции ПК были получены фотографии поверхности ПК, подвергшегося гликолизу при катализе ZnCl₂ (рисунок 55) и K₂CO₃ (рисунок 56), которые позволяют сделать следующие выводы. 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 (рисунки 55 и 56), что увеличивает площадь контакта фаз, и как следствие реакция начинает протекать быстрее. По мере протекания реакции ПК разрушается до мелких частиц, о чем свидетельствует резкое падение концентрации ПК на графике (рисунок 53). К концу растворения реакция замедляется, так как площадь фрагментов используемого сырья уменьшается. Фотографии на рисунках 55 и 56 доказывают, что реакция гликолиза кислотой Льюиса идет на поверхности ПК.



Рисунок 55 – СЭМ-фотографии деструктированной поверхности ПК через (a) 20 мин (конверсия ПК 6%); (б) 30 мин (конверсия ПК 17%); (в) 45 мин (конверсия ПК 26%); (г) 60 мин (конверсия ПК 67%). Условия: ПК 15 мм³ T=170 °C, ЭГ/ПК=16,5_{мод}; С(ZnCl₂) = 0,2% масс.



Рисунок 56 – СЭМ-фотографии деструктивной поверхности ПК через (a) 5 мин (конверсия ПК 10%); (б) 10 мин (конверсия ПК 20%); (в) 15 мин (конверсия

ПК 45%); (г) 20 мин (конверсия ПК 60%). Условия: ПК 15 мм³ Т=170 °С,

 $ЭГ/ПК=16,5_{мол.}$; C(K₂CO₃) = 0,2% масс.

Анализируя зависимость растворения ПК от времени при катализе FeCl₃×6H₂O (рисунок 53), в первые минуты реакции наблюдается увеличение массы ПК.

Гипотетически наличие индукционного эффекта может быть связано с набуханием ПК, вызванное пенетрацией (внедрение, проникновение, диффузия) растворителя в структуру ПК, в связи чем увеличивается его масса и объем. Так как ПК является аморфным полимером, молекулы растворителя (ЭГ) диффундируют во внутренние слои ПК, занимая свободное пространство прежде всего между элементами надмолекулярных структур, что свидетельствует о межструктурном набухании [103, 104]. Нельзя также исключать внутриструктурное набухание ПК при условии возникновения на поверхности полимера ОН-групп, в таком случае ПК становится более полярным и приобретает сродство с растворителем. При этом
расстояние между макромолекулами полимера увеличиваются, связи между ними ослабляются, и если эти связи становятся меньше осмотических сил (силы обуславливающие набухание), то отщепленные макромолекулы начинают диффундировать в растворитель, т.е. набухание переходит в растворение (образование жидких олигомеров – подробный механизм описан в пункте 3.9.1).

На рисунке 57а представлена фотография среза ПК_{бутыль}, на котором наблюдается многослойность. Указанное фото является доказательством слоистой структуры ПК (рисунок 57).



Рисунок 57 – Фото среза ПК_{бутыль} (а); фото поверхности ПК до деструкции (б), сделанные помощью оптического микроскопа при 10Х увеличении

Слипание (адгезия) фрагментов ПК друг к другу в случае гликолиза обусловлена Льюиса несколькими факторами: кислотами повышением температуры и как следствие плавлением полимера (первая стадия адгезии); ван-дер-ваальсовскими силами. При гликолизе ПК действуют все 3 типа ван-дерваальсовких сил: взаимодействие между неполярными макромолекулами гранул ПК (дисперсионное взаимодействие); при процессе набухания гранулу ПК их окружает полярный растворитель ЭГ, образовавшаяся полярная сольватная оболочка взаимодействует с неполярными макромолекулами гранул ΠК (индукционное взаимодействие); ориентационное взаимодействие, при котором гранулы ΠК сольватных оболочках взаимодействуют В друг с другом.

В случае проведения деструкции ПК в присутствии КОН/К₂CO₃ слипание частиц сырья не наблюдается, на графике индукционный период также отсутствует, скорость химического растворения ПК возрастает – при прочих равных условиях полная конверсия ПК 15 мм³ при ZnCl₂ наблюдается через 120 мин, при K₂CO₃ – через 45 мин. Кроме того, при полном растворении частиц ПК за 120 мин при 160°С и присутствии в качестве катализатора K₂CO₃ индукционный период также отсутствует (рисунок 58). Возможно, ионы щелочных металлов в реакционной массе оказывают антикоагулирующее воздействие, т.е. препятствуют слипанию гранул ПК.

Отсутствие слипания частиц ПК при гликолизе основными агентами, может быть объяснено влиянием отталкивающих электростатических сил, которые возникают между ионами щелочных металлов при их сближении при взаимодействии электронных облаков. Отталкивающие электростатические силы (кулоновские силы) в свою очередь снижают силу адгезии и слипание гранул ПК не происходит [105-107].



Рисунок 58 – Зависимость расходования ПК 15 мм³ во времени при ЭГ/ПК=16,5_{мол}.; С(катализатор) = 0,2% _{масс.}

С целью лучшего понимания механизма гликолиза ПК были сняты ИК-спектры (пункт 2.3.4.) скальпа (верхний шероховатый слой ПК) поверхности частично прореагировавшего ПК.

Уменьшающийся со временем реакции пик 1760 см⁻¹, характеризующий пик С=О, может свидетельствовать о том, что реакция протекает непосредственно на поверхности пластинки ПК или в первых ее слоях (нельзя исключать диффузию катализатора и деполимеризующего агента) (рисунки 59, 61). Это также подтверждает соотношение интенсивностей сигналов ОН-групп (3250 см⁻¹) к сигналам C=O группы (1760 см⁻¹) (рисунки 60, 62). Во время реакции происходит разрушение полимерной цепи на более мелкие структурные фрагменты (олигомерные фрагменты) с наличием ОН-групп на конце. В ходе разрушения на поверхности ПК накапливаются олигомеры различной молекулярной массы, имеющие на конце гидроксильные группы, о чем свидетельствует рост гидроксильных групп к карбонильным. Также соотношения увеличение интенсивности сигналов ОН-групп может подтверждать присутствие в структуре ПК этиленгликоля, которое связано с набуханием полимера.



Рисунок 59 – ИК-спектр поверхности ПК, в разное время реакции при ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; C(ZnCl₂) = 0,2‰_{масс.}; T=170°C



Рисунок 60 – Соотношение интенсивности сигналов ИК-спектров



при ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; С(ZnCl₂) = 0,2‰_{масс.}; Т=170°С

Рисунок 61 – ИК-спектры пластика, подвергшегося гликолизу при ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; С(КОН) = 0,2‰_{масс.}; Т=170°С



Рисунок 62 – Соотношение интенсивности пиков ИК-спектров пластинок ПК при разном времени гликолиза

при условии: ЭГ/ПК=16,5 мол.; С(КОН) = 0,2%масс.; Т=170°С

С помощью МАЛДИ масс-спектроскопии (пункт 2.2.3.) удалось определить структурные формулы концевых групп (таблица 14), которые содержит частично прореагировавший ПК. Предполагается, что каждый вариант структуры концевых групп соответствует определенному типу олигомера, которые образуются в ходе распада ПК. Каждая серия сигналов (A, B, C, D) на МАЛДИ масс-спектре (рисунки 63, 64) соответствует определенной концевой группе.

Таблица 14 - Предполагаемые структурные формулы концевых групп, соответствующие различным сериям сигналов, наблюдаемых в масс-спектрах

сигнал	ИОН	структура	
А	$[M+Ag]^+$	$ \bigcirc - \circ - \overset{O}{\overset{O}{_{H}}} = 0 - \overset{O}{\overset{O}{_{H_3}}} \bigcirc - \circ - \overset{O}{\overset{O}{_{H_3}}} \bigcirc - \circ - \overset{O}{\overset{O}{_{H_3}}} \bigcirc - \overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{_{H_3}}} \bigcirc - \overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{_{H_3}}} \bigcirc - \overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{_{H_3}}} \bigcirc - \overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{_{H_3}}} \bigcirc - \overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{_{H_3}}}} \bigcirc - \overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{H_3}}}} \bigcirc - \overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{H_3}}} \bigcirc - \overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{H_3}} \bigcirc - \overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{H_3}} \bigcirc - \overset{O}{\overset{O}{\overset{O}{H_3}} \bigcirc - \overset{O}{\overset{O}{H_3}}) \circ - \overset{O}{\overset{O}{H_3}} \bigcirc - \overset{O}{\overset{O}{H_3}}) \circ - \overset{O}{\overset{O}{H_3}}) \circ - \overset{O}{\overset{O}{H_3}}) \circ - \overset{O}{\overset{O}{H_3}} \circ - \overset{O}{\overset{O}{H_3}}) \circ - \overset{O}{O$	
В	$[M+Ag]^+$		
Β'	$[M+Na]^+$	н+о- √ ≻-о-Ё+о- √_ ≻-он	
В"	$[M+K]^+$	$[\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ $	
С	$[M+Ag]^+$	$H \left[O \xrightarrow{CH_3} O \xrightarrow{O}_n H \right]_n$	
D	$[M+Ag]^+$		
D'	[M+Na] ⁺	$H_{CH_3} \rightarrow O-C_{n} \rightarrow O-O-C_{n} \rightarrow O-C_{n} \rightarrow O-O-C_{n} \rightarrow O-O-C_{n} \rightarrow O-O-O-O-O-O-O-O-O$	





Рисунок 63 - Масс-спектр положительных ионов образца гранулы ПК 15 мм³ при 10% конверсии, полученный с использованием матрицы DCTB и катионизирующего агента. Условия гликолиза: ЭГ/ПК=16,5 мол;



 $C(ZnCl_2) = 0,2\%_{\text{macc.}}; T=170^{\circ}C$

Рисунок 64 - Масс-спектр положительных ионов образца гранулы ПК 15 мм³ при 10% конверсии, полученный с использованием матрицы DCTB и катионизирующего агента. Условия гликолиза: ЭГ/ПК=16,5 мол.; C(K₂CO₃) = 0,2% масс.; T=170°C

114

Пик «В» свидетельствует о наличие ОН-групп на конце макромолекулы ПК. Отметим, что интенсивность сигнала «В» выше при исследовании гранул ПК, подвергшихся гликолизу ZnCl₂.

Данные МАЛДИ масс-спектроскопии позволяют сделать вывод, что образцы ПК, подвергшиеся гликолизу, уже не представляют из себя первоначальный полимер, а являются твердыми олигомерными структурами.

3.5 Исследование гликолиза ПК, катализируемого кислотами Льюиса3.5.1 Качественный анализ реакционной массы

Для качественного определения продуктов в реакционной массе, полученной при гликолизе ПК кислотами Льюиса (ZnCl₂, FeCl₃×6H₂O), использовался метод хромато-масс-спектроскопического анализа (пункт 2.3.6.). Данный анализ подтвердил образование БФА и ЭК в ходе реакции. Общая хроматограмма представлена на рисунке 65.



Рисунок 65 – Общий ГХ-МС хроматоргамма реакционной массы гликолиза при T=180°C, C(ZnCl₂) = 0,2% _{масс.}, ЭГ/ПК=16,5 _{мол.}

В ходе процесса протекает последовательная целевая реакция образования БФА и ЭК в результате деструкции ПК. Присутствие в реакционной смеси ДЭГ и ТЭГ говорит о протекании межмолекулярной дегидратации ЭГ, подтверждением чего является то, что в смеси была также обнаружена вода (пик на 1,83 мин). Проводился анализ газа, выделяющегося в ходе деполимеризации ПК. По результатам анализа было установлено, что это CO₂.

В ходе рассмотрения хроматограммы рядом с пиком 5,18 мин был обнаружен небольшой пик, возможно характеризующий вещество, которое не удалось определить при первоначально заданных условиях анализа. В связи с чем для определения данного вещества (для определения точного пика) был проведен дополнительный ГХ-МС анализ (пункт 2.3.6.) реакционной массы (изменяется деление потока реакционной массы для увеличения ее концентрации в колонке), результаты которого показали наличие фенола в реакционной смеси (рисунок 66).

Образование фенола и 2,2-диметилдиоксалана, предположительно может быть обусловлено разложением БФА под действием ЭГ (побочная реакция).



Рисунок 66 – ГХ-МС хроматограмма реакционной массы гликолиза при $C(ZnCl_2) = 0,2_{Macc.}$ %, T=180 °C, ЭГ/ПК=16,5_{мол.} (определение фенола)

Также методом ГХ-МС была проанализирована реакционная масса, полученная при катализе FeCl₃×6H₂O (рисунок 67). Спектр продуктов в целом аналогичен составу реакционной смеси, полученной при гликолизе ПК в присутствии ZnCl₂. Пик на 1,49 мин соответствует воде. Отличием является присутствие пика на 23,155 мин, характеризующий моно-гидроксиэтиловый эфир БФА, предположительно образующийся в ходе взаимодействия БФА с ЭК/ЭГ (последовательная реакция). На рисунке 68 представлены схемы реакций.



Рисунок 67 – ГХ-МС хроматограмма реакционной смеси гликолиза ПК 15 мм³ при T=170 °C, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; C(FeCl₃) = 0,6% _{масс.}

Целевая реакция:



Побочные реакции:



Рисунок 68 – Схема реакций гликолиза ПК кислотами Льюиса

Образовавшийся ходе деполимеризации В осадок, выделенный методике, описанной в пункте 2.2.3, был проанализирован методом ПО ИК-спектроскопии. На рисунке 69 представлены данные спектров продуктов гликолиза при T=180, ЭГ/ПК=16,5_{мол.} и C(ZnCl₂) = 0,2%_{масс.} (рисунок 69 а) и чистого БФА (рисунок 69 б). Пики пробы твердого продукта и чистого БФА практически совпадают, что позволяет сделать вывод, что осажденный водой твердый осадок (рисунок 69). В приложении является чистым БΦА No 2 приведена ГХ-МС хроматограмма, выделенного осадка.



119

Рисунок 69 – ИК-спектры твердого продукта гликолиза (а) и чистого БФА (б)

3.5.2 Влияние дополнительных условий на процесс кислотного гликолиза ПК

Для изучения причин наличия индукционного периода в начале процесса гликолиза были поставлены две серии опытов с дополнительным нагревом ПК в этиленгликоле при 165°C без добавления катализатора. ZnCl₂ добавляли после истечения времени дополнительного нагрева в горячую реакционную массу. Результаты серий экспериментов представлены на рисунке 70.



Рисунок 70 – Зависимости расходования ПК 24 мм³ от времени при ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; C(ZnCl₂) = 0,2% _{масс.}, при T=165 °C при дополнительном

нагреве и без дополнительного нагрева

По зависимостям расходования ПК во времени (рисунок 70) видно, что дополнительный нагрев ПК в ЭГ без катализатора увеличивает время индукционного периода. При сравнении кривых расходования ПК при повышении температуры гликолиза с 165°С до 190°С без дополнительного нагрева (рисунок 71) индукционный период сохраняется, становясь более ярко выраженным с увеличением температуры процесса. Скорость расходование ПК после преодоления индукционного периода с увеличением температуры возрастает. Сравнение хода кинетических кривых после достижения 90-95% конверсии ПК показывает незначительно увеличивается скорости процесса (выделено красным кругом на рисунок 71). Уменьшение скорости в этом случае связано с уменьшением концентрации реагента – ПК.



Рисунок 71 – Зависимости расходования ПК 24мм³ от времени при $\Im \Gamma/\Pi K=16,5_{\text{мол.}}$; C(ZnCl₂) = 0,2% _{масс.}

Анализируя далее графики зависимости расходования ПК от времени при разных температурах (рисунок 71), следует отметить, что гликолиз ПК при 165°С протекает более плавно и быстрее, чем при 170°С.

Вышеописанное наблюдение может быть связано с тем, что большое влияние на скорость процесса, катализируемого кислотами Льюиса, играет плотность слипания ПК в шар, которое происходит при добавлении ПК в нагретый

до температуры реакции ЭГ. Вероятно, что при 165°С плотность слипания ПК недостаточно велика, и в образовавшемся шаре ПК имеются поры, в которые легко может проникнуть ЭГ и начать процесс деструкции не только на поверхности шара, но и внутри его. В связи с наличием пор увеличивается и площадь контакта фаз (ЭГ с гранулами ПК), и скорость процесса деструкции ПК.

С целью предотвращения слипания ПК в шар при гликолизе было принято решение о введение в систему антикоагулирующего вещества (АК1 или АК2). На рисунках 72-73 представлены ГХ-МС хроматограммы, характеризующие состав реакционной массы гликолиза, полученной при добавлении АК1 и АК2.



Рисунок 72 – ГХ-МС хроматограмма реакционной смеси гликолиза ПК 24 мм³ с ZnCl₂+AK1 при ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; C(ZnCl₂) = 0,2% _{масс.}; C(AK1) = 2% _{масс.}; T=180°C



Рисунок 73 – ГХ-МС хроматограмма реакционной смеси гликолиза ПК 24 мм³ с ZnCl₂+AK2 при ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; C(ZnCl₂) = 0,2% _{масс.};

 $C(AK2) = 2\%_{Macc.}; T=180^{\circ}C$

Состав продуктов в целом аналогичен составу реакционной смеси, полученной при гликолизе ПК кислотами Льюиса без использования антикоагулянтов. С одним исключением – не зарегистрировано образование 2,2-диметилдиоксолана на 2,473 мин.

График зависимости расходования ПК во времени представлен на рисунке 74. Во всех случаях ПК скатывался в шар при добавлении в разогретый до температуры реакции ЭГ. Но в серии с ZnCl₂+AK2 образовавшийся шар ПК разваливался через 15 мин после слипания. В случае с ZnCl₂+AK1 ПК скатывался в шар через 15 мин после добавления в разогретый ЭГ. Также следует отметить, что скорость растворения ПК при использовании антикоагулянтов возросла в 2 раза.



Рисунок 74 – Зависимость расходования ПК 24 мм³ во времени при использовании антикоагулянтов при $\Im \Gamma/\Pi K=16,5_{\text{мол.}}$; C(ZnCl₂) = 0,2% _{масс.}; C(AK1/AK2) = 2% _{масс.}; T=180°C

Увеличение скорости реакции с АК2 предположительно связано с тем, что АК2 в системе действительно работает как антикоагулянт, стараясь противодействовать слипанию ПК при гликолизе кислотами Льюиса. Также был проведен эксперимент с АК2 при условиях ЭГ/ПК=16_{мол}, T=180°C, без участия ZnCl₂, который показал, что гранулы ПК не деполимеризуются в этиленгликоле, а просто перемалываются до порошкообразного состояния.

В случае с АК1 увеличение скорости может быть связано с каталитической способностью данного вещества, что подтверждает ГХ-МС хроматограмма (рисунок 72). При наличии в реакционной массе АК1 образуется МГЭ-БФА, чего не происходит при катализе ZnCl₂ без использования антикоагулянтов. Кроме того, был проведен эксперимент с АК1 при условиях ЭГ/ПК=16_{мол.} T=180 без участия ZnCl₂, который показал растворение ПК в этиленгликоле за 50 мин. Все вышеуказанные доводы дают основание полагать, что АК1 работает в реакционной смеси как сокатализатор (так как содержит в своем составе натрий – детально процесс гликолиза основными катализаторами описан в пункте 3.6).

С помощью газожидкостной хроматографии по методикам, описанным в пунктах 2.3.7 и 2.3.8, количественно анализировались реакционные массы, полученные при гликолизе ПК в присутствии ZnCl₂ и FeCl₃×6H₂O. Хроматограмма реакционной смеси, полученной при гликолизе ПК в присутствии ZnCl₂ (методика описана в пункте 2.3.7) представлена на рисунке 75.



Рисунок 75 – Хроматограмма реакционной массы гликолиза ПК 24мм³ при ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; C(ZnCl₂) = 0,2% _{масс.}; T=170°C

Было установлено, что пик на 5,2 мин, соответствует времени выхода БФА; пик на 5,46 мин – ДЭГ; пик на 8,3 мин – ЭК; пик на 10,3 мин – ТЭГ. Хроматограммы чистых продуктов представлены в приложениях 1-4. Касаемо пика 10,7 мин были сделаны предположения, что он соответствует продукту МГЭ-БФА или БГЭ-БФА. Пояснения, касающиеся указанного предположения, будут представлены далее.

Количественное определение МГЭ-БФА/БГЭ-БФА осуществлялось методом ВЭЖХ по методике, описанной в пункте 2.3.9.

^{3.5.3} Количественный анализ продуктов гликолиза ПК кислотами Льюиса

Зависимости на рисунке 76 косвенно подтверждают образование МГЭ-БФА или БГЭ-БФА в ходе последовательной реакции взаимодействия БФА и ЭК, так как концентрация ЭК существенно падает входе процесса.



Рисунок 76³ – Изменение концентрации ПК и продуктов во времени. Условия процесса: ПК 24мм³ при ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; C(ZnCl₂) = 0,2% _{масс.}; T=170°C

В процессе выполнения описываемого исследования был подобран метод ГХ анализа при более жестких условиях (пункт 2.3.8), позволяющий производить количественную оценку сразу всех образующихся продуктов гликолиза.

На рисунке 77 представлены графики образования продуктов гликолиза ПК в присутствии ZnCl₂ и график расходования ПК 15мм³. Анализируя полученные данные анализа, было установлено, что в ходе процесса уменьшается концентрация БФА и ЭК. Предположительно это может быть связано с разложением БФА до фенола и 2,2-диметилдиоксанола и гидролизом ЭК до ЭГ. Также было установлено, что третьем продуктом является БГЭ-БФА (рисунок 78).

³ Математическая обработка зависимостей, показанных на рисунке 76, представлена в пункте 3.9.4 на рисунке 105.



Рисунок 77 – Изменение концентрации ПК и продуктов во времени. Условия процесса: ПК 15мм³ при ЭГ/ПК=16,5_{мол}.; C(ZnCl₂) = 0,2% _{масс.}; T=170°C



Рисунок 78 – Хроматограмма продуктов гликолиза ПК через 5 часов процесса. Условия: ПК 15мм³ при ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; C(ZnCl₂) = 0,2% _{масс.}; T=170°C

Еще более нестабильная ситуация в отношении целевых продуктов (БФА и ЭК) наблюдается при катализе процесса $FeCl_3 \times 6H_2O$ (рисунок 79). Также было установлено, что третьем продуктом является МГЭ-БФА (рисунок 80). Низкий выход ЭК связан с его гидролизом до ЭГ, так как в реакционной смеси содержится больше воды, чем в случае катализа $ZnCl_2$, поскольку $FeCl_3$ добавляется в кристаллогидратной форме ($FeCl_3 \times 6H_2O$).

Выходы продуктов при 100% конверсии ПК составляют: при катализе ZnCl₂: БФА – 97%; ЭК – 93%; БГЭ-БФА – 1,5%.

126

при катализе FeCl₃×6H₂O: БФА – 55%; ЭК – 38%; МГЭ-БФА – 0,94%.

Отдельно оценивалось содержание фенола в смеси (по методу 2.3.7) при достижении полной визуальной конверсии ПК. При использовании в качестве катализатора ZnCl₂ выход фенола составил 0,7%, при FeCl₃ – 1,1 %.



Рисунок 79 – Изменение концентрации ПК и продуктов во времени. Условия: ПК 15мм³ при ЭГ/ПК=16,5_{мол}.; С(FeCl₃) = 0,6% _{масс.}; T=170°С



Рисунок 80 – Хроматограмма продуктов гликолиза ПК через 3 часа процесса. Условия: ПК 15мм³ при ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; С(FeCl₃) = 0,6%_{масс.}; T=170°С

Различиями между катализаторами являются то, что при катализе FeCl₃ БФА в ходе процесса больше подвергается распаду до фенола, 2,2-диметилдиоксанола

и изопропенилфенола (рисунок 68), а также образуются разные простые эфиры: в случае ZnCl₂ – БГЭ-БФА (МГЭ-БФА в смеси не зарегистрировано, скорее всего идет параллельная межмолекулярная дегидратация сразу двух ОН- групп БФА), в случае FeCl₃ – МГЭ-БФА.

Исходя из всего вышесказанного, наиболее селективным из двух исследуемых кислот Льюиса оказался ZnCl₂, так как при полной конверсии ПК при использовании его в качестве катализатора наблюдается наибольший выход БФА и ЭК – целевых продуктов реакций кислотного гликолиза ПК. Но также было установлено, что при кислотном катализе образующийся мономер ПК – БФА, склонен к дальнейшей деструкции до фенол-производных.

3.6 Закономерности основного гликолиза ПК

По результатам предыдущих исследований по скринингу различных катализаторов (рисунок 49) КОН показал себя, как менее селективным к образованию БФА, поэтому возник интерес к детальному анализу реакционной массы и исследованию закономерностей осно́вно-каталитического гликолиза. В связи с этим была проведены серии опытов щелочного гликолиза ПК.

3.6.1 Качественный анализ щелочного гликолиза ПК

Качественный анализ продуктов реакции, полученных при катализе КОН и отделенных по методике (метод 2.3.8), проводился с помощью ¹³С ЯМР-спектроскопии. В полученном спектре (рисунок 81a) присутствуют сигналы 31,9 ppm и 42,5 ppm, характерные для СН₃- групп и тетразамещенного углерода фрагментов БФА, соответственно. Сигналы 60,5 ppm и 70,0 ppm характерны для -CH₂- групп фрагмента эфиров БФА и ЭГ/ЭК. Также обнаружены сигналы 115,7 ppm, 128,7 ppm, 144,0 ppm и 154,3 ppm, характерные для бензольных фрагментов БФА в молекулах моногидроксиэтилового эфира бисфенола А (МГЭ-БФА) и бисгидроксиэтилового эфира бисфенола А (БГЭ-БФА) (рисунке 816, 81в). Таким образом, можно говорить о том, что продукт реакции представляет собой смесь МГЭ-БФА и БГЭ-БФА, но исходя из полученных спектров нельзя исключать присутствие БФА. Сигнал 64 ppm, присутствующий на спектре продукта (рисунок 81а), характерен для этиленгликоля, что указывает на его присутствие в продукте даже после процедуры разделения смеси.



Рисунок 81 – ¹³С ЯМР-спектр продуктов реакции (а); расчетный ¹³С ЯМР-спектр МГЭ-БФА (б); расчетный ¹³С ЯМР-спектр БГЭ-БФА (в).

Также, как и в случае с анализом реакционной массы, полученной при катализе ZnCl₂, продукты реакции щелочного гликолиза (КОН) исследовались методом ГХ-МС (рисунок 82) для доказательства наличия фенола и точного подтверждения наличия БФА, МГЭ-БФА и БГЭ-БФА в реакционной смеси.



Рисунок 82 – ГХ-МС хроматограмма реакционной массы гликолиза при условии С(КОН) = 0,2 ‰масс.; Т=170 °С, ЭГ/ПК=16,5мол. (определение фенола)

Был проведен анализ ИК-спектроскопии продуктов щелочного гликолиза, образующихся в разное время реакции. Результаты ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что вначале реакции в реакционной смеси превалируют БФА и моноэфир, об этом говорит более интенсивный сигнал на 3260 см⁻¹, характерный для ОН-групп, по сравнению с сигналами -CH₂- группы – 2870-3030 см⁻¹ (рисунки 83, 84). Затем входе последовательной реакции моноэфира с ЭК в смеси начинает накапливаться диэфир, и соотношение пиков меняется.



Рисунок 83 – ИК-спектр продуктов реакции после 20 мин гликолиза ПК 24 мм³ при условии С(КОН) = 0,2% масс., Т=170 °С, ЭГ/ПК=16,5мол.

130



Рисунок 84 – ИК-спектр продуктов реакции после 75 мин гликолиза ПК 24 мм³ при условии C(KOH) = 0.2% масс., T=170 °C, ЭГ/ПК=16,5мол.

Для оценки влияния природы аниона щелочного агента, используемого в качестве катализатора, методом ГХ-МС были проанализированы реакционные массы, полученные при катализе ПК К₃PO₄×7H₂O, CH₃COOK, C₁₇H₃₅COOK (рисунки 85-87).

Также были получены ГХ-МС хроматограммы реакционных масс, полученных при катализе ПК К₃РО₄×7H₂O, CH₃COOK, C₁₇H₃₅COOK (рисунки 86, 87).



Рисунок 85 - ГХ-МС хроматограмма реакционной массы гликолиза при условии $C(K_3PO_4) = 0.33\%_{\text{масс.}}, T=170 \text{ °C}, \exists \Gamma/\Pi K=16.5_{\text{мол.}}$



Рисунок 86 - ГХ-МС хроматограмма реакционной массы гликолиза при условии С(CH₃COOK) = 0,29% _{масс.}; T=170 °C, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}



Рисунок 87 - ГХ-МС хроматограмма реакционной массы гликолиза при условии $C(C_{17}H_{35}COOK) = 0.95\%$ масс.; T=170 °C, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}

Пики на 4,9 мин, 5,2 мин, 6 мин, могут характеризовать продукты альдольной конденсации альдегидов, содержащихся в ЭГ в качестве примесей (рисунки 85-87), так как указанные химические процессы протекают в слабощелочной среде.

3.6.2 Количественный анализ гликолиза ПК основными агентами

В связи со сложностями подбора условий количественного анализа реакционной смеси основного гликолиза ПК, вызванные с трудностями разделения компонентов и их высокой температурой кипения (БФА 220°С, МГЭ-БФА ≈335°С, БГЭ-БФА ≈450°С [108]), а также для исключения ошибок в анализе, использовали два метода анализа ГХ и ВЭЖХ (методы 2.3.8 и 2.3.9, соответственно) и с дальнейшем сравнением полученных результатов.

В результате, проведенных анализов было установлено, что в отличие от гликолиза кислотами Льюиса, при основном катализе основными продуктами кроме БФА также являются простые эфиры, полученные конденсацией БФА и ЭК/ЭГ – МГЭ-БФА и БГЭ-БФА. ГХ и ВЭЖХ хроматограммы представлены на рисунки 88 и 89.



Рисунок 88 – ВЭЖХ-хроматограмма анализа реакционной смеси, полученной при условиях: ПК 24 мм³, 170°С, ЭГ/ПК=16,5мол, С(К₂СО₃)=0,2%_{масс.}, 75 мин



Рисунок 89 – ГХ-хроматограмма анализа реакционной смеси, полученной при условиях: ПК 15 мм³, 170°С, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}, С(К₂СО₃)=0,2‰_{масс.}, 75 мин

По полученным результатам анализов строились кривые зависимостей расходования ПК и образования продуктов реакции во времени. Характер кривой изменения количества БФА в реакционной массе подтверждает последовательный характер протекания реакций.

Отдельно оценивалось содержание фенола в смеси (по методу 2.3.7) при достижении полной визуальной конверсии ПК при катализе К₂CO₃ выход фенола составил 0,3%. Указанное значение меньше, чем при катализе кислотами Льюиса, что может свидетельствовать о стабильности БФА и эфиров в щелочной среде. Стабильность продуктов реакции подтверждается количественным анализом реакционной смеси (рисунки 90 и 91).



Рисунок 90⁴ – График зависимостей расходования ПК и образования продуктов во времени при условиях: ПК 24 мм³, 170°С, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}, С(К₂СО₃)=0,2% _{масс.},



построенный по результатам ВЭЖХ анализа

Рисунок 91⁵ – График зависимостей расходования ПК и образования продуктов во времени при условиях: ПК 15 мм³, 170°С, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}, С(К₂СО₃)=0,2%_{масс.}, построенный по результатам ГХ анализа

⁴ Математическая обработка зависимостей, показанных на рисунке 90, представлена в пункте 3.9.4 на рисунке 113.

⁵ Математическая обработка зависимостей, показанных на рисунке 91, представлена в пункте 3.9.4 на рисунке 118.

Выходы целевых продуктов гликолиза при катализе основными агентами при 100% конверсии ПК приведены в таблице 15. Следует отметить, что при использовании в качестве катализатора гликолиза ПК КОН и Cs₂CO₃ наблюдается резкое увеличение выхода БГЭ-БФА.

Таблица 15 – Значения выходов продуктов гликолиза щелочными агентами при условии ПК 15 мм³, 170°С, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}

Концентрация	Выход, %			
катализатора, %	БФА	МГЭ-БФА	БГЭ-БФА	
KOH*	33	50	17	
K ₂ CO ₃	37	58	5	
K ₃ PO ₄ ×7H ₂ O	52	41	7	
CH ₃ COOK	39	56	5	
C ₁₇ H ₃₅ COOK	39,4	56,1	4,5	
Li ₂ CO ₃	41	49	10	
Na ₂ CO ₃	52,5	37,5	10	
Cs ₂ CO ₃	49	32	19	

*выход продуктов определен методом ВЭЖХ, условия процесса ПК 24 мм³, 170°С, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}

С помощью потенциометрического титрования по методу 2.3.12 было установлено, что катализатор в реакционной смеси находится в карбонатной форме. Точки равновесия при титровании реакционной смеси при использовании KOH 80 качестве катализатора находилась потенциале мB. в на при К₂CO₃ – 125 мВ, что теоретически соответствует потенциалу солей щелочных металлов. Для подтверждения данной теории проводилось титрование чистых веществ КОН, КНСО₃, К₂СО₃. Точки равновесия при титровании растворов указанных веществ находились на следующих потенциалах КОН – 32 мВ, КНСО₃ – 126 мВ, К₂СО₃ – 128 мВ. Учитывая изложенное, можно предположить, что щелочной катализатор находится в карбонатной или гидрокарбонатной форме, также нельзя исключать присутствие алкоголятной формы.

Опираясь на результаты ГХ-МС, ГХ и ВЭЖХ анализов, была составлена схема осно́вно-каталитического гликолиза ПК (рисунок 92). Побочные реакции приведены на рисунке 93. В ходе процесса протекает последовательная реакция образования сначала БФА при деструкции цепи полимера, а затем его взаимодействие с этиленгликолем или с этиленкарбонатом с образованием моно- и диэфиров. Отметим, что количественную оценку образования ЭК в реакционной смеси произвести не удалось, так при анализе ВЭЖХ при использовании УФ-детектора (длинна волны 254 нм) ЭК не детектируется, а при анализе ГХ ЭК предположительно может сливаться с пиком, характеризующим фенол, что вносит ошибку в точность его определения.



Рисунок 92 – Схема гликолиза ПК основными агентами



Рисунок 93 – Побочные реакции процесса гликолиза

Анализируя полученную схему процесса и результаты количественного анализа не до конца ясно с каким именно веществом (ЭК или ЭГ) реагирует БФА для образования МГЭ-БФА и БГЭ-БФА.

Также следует отметить, что характер кривых, характеризующих количество образующихся продуктов, перестает изменяться при достижении полной конверсии ПК. Это может происходить по двум причинам:

- в реакционной системе полностью израсходовался ЭК. Если предполагается,
 что реакция образования эфиров идет только по реакции БФА с ЭК;
- реакция образования эфиров является обратимой.

Чтобы разобраться с каким именно из веществ (ЭК или ЭГ) реагирует БФА для образования эфиров, были осуществлены два проверочных синтеза. По методике, описанной в пункте 2.2.7, была проведена конденсация БФА с ЭГ и БФА с ЭК при одинаковых условиях в течение 3 часов. Затем реакционная проба анализировалась с помощью ВЭЖХ. Результаты представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Выходы эфиров, синтезированных прямой реакцией БФА

с ЭГ/ЭК

Синтез	Выход, %		
	МГЭ-БФА	БГЭ-БФА	
БФА+ЭК	44,33	43,74	
ΕΦΑ+ ЭΓ	2,35	0	

Результаты анализов показывают, что скорость образования эфиров БФА с ЭК больше, чем с ЭГ. Но точно утверждать, что данные продукты не могут образовываться за счет межмолекулярной дегидратации БФА с ЭГ, на данном этапе исследований нельзя.

Для подтверждения того, что количество продуктов реакции перестает изменятся со временем при полном расходовании ПК из-за полной конверсии ЭК (образовавшегося входе деструкции ПК), был проведен эксперимент с добавлением дополнительного количества ЭК при достижении полной конверсии ПК. Результаты количественного анализа реакционной смеси, выполненного методом ГХ, приведен на рисунке 94.



Рисунок 94 – График образования продуктов реакции с добавлением ЭК при условии: ПК 24 мм³, 170°С, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}, С(К₂СО₃)=0,2‰_{масс.}

Отметим, что отметка 0 мин на графике соответствует количеству продуктов, образовавшихся на момент полной конверсии ПК (момент добавления ЭК в реакционную смесь). Анализируя полученные результаты на рисунке 94, можно сделать вывод, что взаимодействие ЭК с БФА происходит в первые минуты добавления дополнительного количества ЭК – через 15-20 мин резко возрастает концентрация БГЭ-БФА, а БФА и МГЭ-БФА уменьшается, что доказывает последовательность реакции образования эфиров.

3.6.3 Влияние характеристик катиона металла на скорость процесса деполимеризации ПК

Для оценки влияния катиона металла, входящего в состав соли осно́вного агента, катализирующего процесс деструкции ПК, были проведены серии экспериментов химического разложения ПК под действием карбонатов щелочных металлов (Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Cs₂CO₃). Графики зависимости, характеризующие скорость деполимеризации ПК, представлены на рисунке 95.

Концентрация катионов металлов в реакционной смеси в сериях экспериментов одинаковая.



Рисунок 95⁶ – График расходования ПК во времени при гликолизе различными основными агентами при условии: ПК 15 мм³, 170°С, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}

Наиболее быстро протекают реакции, катализируемые Li₂CO₃ и Cs₂CO₃, причем скорости деполимеризации при использовании указанных катализаторов сопоставимы. Na₂CO₃, K₂CO₃ показывают меньшую каталитическую активность.

⁶ Математическая обработка зависимостей, показанных на рисунке 95, представлена в пункте 3.9.4 на рисунках 116-119.

По полученным графикам можно выдвинуть гипотезу о том, что скорость деполимеризации ПК зависит от двух характеристик катиона металла, входящих в состав катализатора:

радиус катиона (в ряду Li⁺→Na⁺→Cs⁺ радиус иона металла увеличивается (таблица 17 [109]));

химическая активность (химическая активность металла возрастает в ряду Li→Na→K→Cs) – осно́вность катализатора.

Таблица 17 – Радиусы ионов щелочных металлов, рт [109]

Li ⁺	Na ⁺	K^+	Cs^+
146	187	233	252

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. В связи с чем Li⁺, имея наименьший радиус, быстрее проникает между слоями ПК, увеличивая тем самым площадь контакта фаз и скорость реакции. В случае с Cs⁺, который имеет больший радиус, но обладает наибольшей химической активность, катион медленнее внедряется в структуру, но в разы быстрее запускает процесс разрушения цепи полимера. Данные доводы объяснят схожесть скоростей деполимеризации при Li₂CO₃, Cs₂CO₃. Аналогичные объяснения касаются случая с Na₂CO₃ и K₂CO₃.

Для подтверждения вышеописанной теории о влиянии радиуса катиона с помощью СЭМ были сделаны фотографии поверхности ПК (рисунок 96). По полученным цифровым изображениям были посчитаны площади самых глубоких вкраплений на пластинке – область, выделенная желтым цветом. Данный расчет показал, что с уменьшением радиуса иона щелочного металла растет площадь самых глубоких вкраплений (таблица 18), следовательно, между этими величинами наблюдается обратная симбатная зависимость.



Рисунок 96 – Фотографии СЭМ поверхности поликарбоната после гликолиза ПК: А – исходная фотография; В – фотография с выделением самых глубоких вкраплений; степень конверсии ПК 60%. Условия: ПК 15 мм³, 170°С, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}, C(Li₂CO₃)=0,1% _{масс.}, C(Na₂CO₃)=0,14% _{масс.}, C(K₂CO₃)=0,2% _{масс.},

$$C(C_{s_2}CO_3)=0.4\%_{Macc}$$

Таблица 18 – Характеристики поверхности деструкции ПК основными агентами

	Li ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃
Удельная	$0,2965 \pm 0,0325$	$0,6841 \pm 0,0274$	0,9128±0,0258	$1,0283 \pm 0,0602$
поверхность, м ² /г				
Площадь	801334	671366	87309	37570
вкраплений, pel				

Результаты анализа СЭМ позволяют оценить площадь самых глубоких вкраплений на поверхности ПК, подвергшегося деструкции. Результаты анализа ASAP общую удельную площадь поверхности. Данные результаты подтверждают гипотезу 0 том, что размер иона щелочного металла непосредственно влияет на скорость деструкции ПК.

Анализ СЭМ: чем меньше ион металла, тем глубже он может проникнуть в слоистую структуру ПК;

Анализ ASAP: чем больше металл, тем больше он может разрушить поверхность, образовывая шероховатость на поверхности ПК, тем самым увеличивая удельную поверхность.

3.6.4 Влияние анионов соединений калия на скорость процесса деполимеризации

ΠК

Для оценки влияния аниона соединений щелочных металлов, катализирующих процесс деструкции ПК, были проведены серии экспериментов химического разложения ПК под действием различных соединений калия (гидроксида, карбоната, фосфата, ацетата и стеарата калия) и с разной концентрации катиона металла в реакционной смеси. Графики зависимости, характеризующие скорость деполимеризации ПК, представлены на рисунке 97.





К⁺ % концентрация катиона металла в катализаторе

Графики на рисунке 97 показывают, что при одинаковой концентрации катиона металла К⁺ в соединении катализатора скорость расходования ПК во времени одинаковая. Это свидетельствует об отсутствии влияния аниона соединения катализатора на процесс деполимеризации ПК. Отметим, что при уменьшении концентрации К⁺ в реакционной системе, скорость гликолиза уменьшалась, так при содержании К⁺ 70% полная конверсия ПК наступает за 35 мин, при К⁺ 12% – за 150 мин.

3.6.5 Влияние воды на гликолиз ПК основными агентами

В ходе работы производилась оценка влияния воды на скорость процесса деструкции ПК, а также на селективность образования продуктов реакции. Были проведены серии экспериментов с разным содержанием воды в ЭГ (0,7%; 1,25%; 2,5%; 2,5%; 3,75%; 6,25%) при 150°С, чтобы не допустить кипения реакционной смеси. Графики, характеризующие скорость растворения ПК при добавлении воды, представлены на рисунке 98.







Рисунок 99 – Диаграмма зависимости времени полного растворения ПК

от концентрации Н2О в ЭГ
Результаты экспериментов, представленных на рисунках 98 и 99 показывают, что наличие воды в реакционной системе замедляет процесс деполимеризации ПК. Уменьшение времени растворения ПК при концентрации H₂O 3,75% и 6,25% может свидетельствовать о частичном испарении воды в ходе процесса и в связи с этим уменьшение ее концентрации в системе.

При 100% конверсии ПК выход продуктов составил:

ЭГ 3,75% H_2O Б $\Phi A - 71\%$, МГЭ-Б $\Phi A - 28\%$, БГЭ-Б $\Phi A - 1\%$;

 $ЭГ 0,7\% H_2O БФА - 37\%, МГЭ-БФА - 58\%, БГЭ-БФА - 5\%;$

ЭГ 0,12% H₂O (перегнанный ЭГ по методике 2.2.5) БФА – 53%, МГЭ-БФА – 35%, БГЭ-БФА – 12%.

Количественный анализ реакционной массы методом ΓХ показал, наличие воды в реакционной смеси снижает содержание МГЭ-БФА что и БГЭ-БФА. Это может быть связано с уменьшением концентрации ЭК, который после образования мгновенно гидролизуется до ЭГ. Указанный довод, так же подтверждается результатами количественного анализа реакционной смеси при гликолизе ПК с использованием катализатора в кристаллогидратной форме (K₃PO₄×7H₂O) (пункт – 3.6.2) – выход эфиров (МГЭ-БФА и БГЭ-БФА) меньше по отношению к реакционному составу, полученному при использовании безводных катализаторов.

3.6.6 Влияние краун-эфиров на гликолиз ПК

С целью детального понимания механизма реакции гликолиза ПК основными агентами были проведены серии экспериментов с добавлением эквимолярного к КОН количества краун-эфира (18-краун-6, дициклогексано-18-краун-6). Результаты экспериментов представлены на рисунке 100.



Рисунок 100 – Графики, характеризующие скорость деполимеризации ПК при добавлении краун-эфиров, при условии: ПК 15 мм³, 170°С, ЭГ/ПК=16,5мол, С(КОН)=0,2%_{масс.}

При 100% конверсии ПК выход продуктов составил:

при добавлении 18-краун-6: БФА – 40%, МГЭ-БФА – 51%, БГЭ-БФА – 9%; при добавлении ДЦГ-18-краун-6: БФА – 35%, МГЭ-БФА – 54%,

БГЭ-БФА – 11%.

При добавлении в реакционную систему краун-эфиров возрастает скорость гликолиза ПК, данное наблюдение предположительно связано с образованием комплекса «хозяин-гость» между краун-эфиром и катионом К⁺ (рисунок 101). Образовавшийся комплекс увеличивает растворимость калия в реакционной смеси (переход калия в ионную форму, сольватация в ЭГ), а также смещение равновесия в сторону образования алкоголята (так как образование алкоголятов этиленгликоля – равновесная реакция) [110].

В описываемом случае краун-эфир в системе действует как сокатализатор.



Рисунок 101 – Образование комплекса «хозяин-гость»

3.6.7 Влияние деполимеризующих агентов на процесс гликолиза ПК

Также для изучения механизма деполимеризации ПК были проведены эксперименты с использованием простых эфиров этиленгликоля (этилцеллозольва и бутилцеллозольва) (таблица 19).

Таблица 19 - Время деполимеризации ПК в зависимости от деполимеризующего агента при условиях: ПК 15 мм³, растворитель/ПК=4_{масс.}, C(KOH)=0,2% _{масс.}

Растворитель	Температура, °С	Время растворения ПК, мин
ЭГ	170	45
Этилцеллозольв (ЭЦ)	100	24
Бутилцеллозольв (БЦ)	100	60

При использовании простых эфиров ЭГ в качестве деполимеризующего агента увеличивается скорость растворения ПК. Скорость образования алкоголятов щелочных металлов с простыми эфирами этиленгликоля (ЭЦ и БЦ) выше, чем алкоголятов с этиленгликолем [111]. В случае катализа ZnCl₂ использование в качестве деполимеризующих агентов ЭЦ и БЦ также ускоряло реакцию гликолиза ПК: при ЭЦ (T=130°C) полная конверсия ПК наступала через 25-30 мин, при БЦ (T=160°C) – через 55 мин.

Усиление скорости процесса может быть связано с оттягивание электронной плотности от алкильной группы (C₂H₅-/C₄H₉-) простого эфира ЭГ, и в связи с чем усиление нуклеофильности OH⁻.

С помощью метода ГХ-МС качественно анализировали полученную реакционную массу при условиях, указанных в таблице 19. ГХ-МС хроматограммы представлены на рисунках 102-103.



Рисунок 102 – ГХ-МС хроматограмма реакционной смеси этилцеллозольва



Рисунок 103 – ГХ-МС хроматограмма реакционной смеси бутилцеллозольва

Пики на 5,9 мин соответствует ЭК, 20,8 мин – БФА. На хроматограммах (рисунки 102, 103) зарегистрировано огромное количество пиков, что свидетельствует о высоком содержании побочных продуктов процесса деструкции ПК простыми эфирами этиленгликоля.

3.7 Механизм реакции гликолиза ПК основными агентами

Как говорилось ранее (пункт 3.4, 3.6.3) скорость деполимеризации ПК определяется диффузионным фактором (скоростью внедрения катиона металла в слоистую структуру ПК) и химической активность катиона металла (пункт 3.6.3).

Сначала происходит взаимодействие ЭГ с катализатором с образованием гликолята. До этого соль щелочного металла подвергается гидролизу.

Затем образовавшийся гликолят, внедряется в слоистую структуры ПК, образуя интеркалат (соединения/включения, образующиеся в ходе внедрения реагента в пространство между слоями полимера).

Ме⁺ атакует кислород карбонильной C=O группы, тем самым смещая электронную плотность от атома углерода, создавая на нем положительный заряд (δ+).

Затем алкоксидный анион (OH-CH₂-CH₂-O⁻) атакует O=C^{δ^+}, тем самым разрывая С-О связь и образуя ЭК и бисфенолят Me⁺ (пункт 3.6.6).

Щелочная среда реакционной массы способствует реакции ЭК с ароматической спиртовой группой с образованием простого эфира и выделением CO₂ [112, 113]. Электрофильная активность атомов углерода в ЭК зависит от гибритизации атома углерода. Алкильный углерод, имеющий sp³-гибридизацию является мягким, что обуславливает его взаимодействие с мягким нуклеофилом – бисфенолят-анионом [114, 115].

3.8 Механизм реакции гликолиза ПК кислотами Льюиса

Лимитирующий стадией процесса гликолиза кислотами Льюиса является диффузия деполимеризующего агента в структуру ПК с последующим набуханием и внедрением катализатора за счет увеличения расстояния между макромолекулами полимера, вызванного процессом набухания (пункт 3.4). После преодоления диффузионного фактора ZnCl₂ 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 +) (заряд δ + сильнее, чем при катализе основными агентами).

Затем О=С^{δ+} группу 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 бисфенокси-аниона.

Бисфенокси-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 случае катализа ZnCl₂ основополагающим фактором механизма процесса является электрофильность О=С^{δ+}, в случае гликолиза основными агентами – фактор нуклеофильности бисфенолят-аниона.

3.9 Математическая модель гликолиза ПК

Основываясь на результатах экспериментальных данных, можно сделать предположение, что после диффузии деполимеризующего агента и катализатора в слои ПК (пункт 3.4), под их действием начинается расщепление цепи ПК. При расщеплении полимерная цепочка ПК хаотично дробиться на звенья разной молекулярной массы. Предполагается, что деструкция ПК происходит по трем последовательным реакциям:

- образование твердых олигомеров на поверхности ПК, так и межу слоями ПК;
- образование жидких (в основном низкомолекулярных) олигомеров, переходящих в раствор;
- реакция жидкого олигомера с ЭГ с образованием БФА и ЭК;

Также посредством указанной математической модели будет описана последовательная реакция БФА с ЭК/ЭГ с образованием МГЭ-БФА, БГЭ-БФА, скорость которой возрастает при щелочного гликолизе ПК.

Для математического описания расходования ПК за основу была взята модель «сжимающегося ядра» (раздел 1.5.5) и метод численного интегрирования.

3.9.1 Общее описание математической модели гликолиза ПК

Общая подробная схема процесса гликолиза ПК как кислотами Льюиса, так и основными агентами приведена на рисунке 104.

Процесс деструкции ПК начинается с разрушения структуры полимера на твердые олигомеры меньшей молекулярной массы (olig₁), затем на жидкие олигомеры с еще более меньшей молекулярной массой (olig₂). При реакции жидкого олигомера с ЭГ образуется мономер ПК – БФА, и ЭК. Далее происходит последовательно-обратимая реакция БФА с ЭК/ЭГ с образованием сначала моно-эфира (МГЭ-БФА), а затем диэфира (БГЭ-БФА).



Рисунок 104 – Схема процесса гликолиза ПК; n, n₁, n₂ – количество структурных звеньев поликарбоната в исходном полимере, в твердом олигомере (n₁); в жидком олигомере (n₂), соответственно; в случае катализа кислотами Льюиса стадия образования твердых олигомеров (k₁) характеризуется двумя константами

Изменение концентрации ПК во времени выражается уравнением второго порядка, как все процессы диффузии (21):

$$-\frac{d[\Pi K]}{dt} = k_1^*[\Pi K][\Im \Gamma]$$
(21)

Где [ПК] – концентрация ПК (выраженная как количество связанных друг с другом дифенилолпропановых фрагментов - n_i) в данное время t;

[ЭГ] – концентрация этиленгликоля;

 k_1^* - константа скорости реакции образования твердого олигомера (olig₁ до n \approx 50-25), мин⁻¹.

Обозначим k_1^* , как функцию $k_1 = k_1^* \times [\Im\Gamma]$ (т.к. ЭК в реакционной смеси находится в большом избытке, то можно считать, что его концентрация в ходе реакции практически не изменяется и входит в k_1).

В таком случае, изменение концентрации исходного ПК и образование твердого олигомера [olig1] выражается уравнениями (22 и 23):

$$\frac{\mathrm{d}[\Pi\mathrm{K}]}{\mathrm{d}\mathrm{t}} = -\mathrm{k}_1 \,[\Pi\mathrm{K}] \tag{22}$$

$$\frac{d[olig_1]}{dt} = k_1 \left[\Pi K\right] - k_2 [olig_1]$$
(23)

где [olig₁] – концентрация твердого олигомера в момент времени t;

k₁ – константа скорости взаимодействия ПК с катализатором с одновременным взаимодействием с сольвентом (ЭГ) и образования твердых олигомеров (olig₁), мин⁻¹;

 k_2 – константа скорости реакции расходования твердого олигомера и образования жидкого олигомера [olig₂] (n \approx 5), мин⁻¹, которая также включает концентрацию ЭГ.

С целью точного математического описания индукционного периода при кислотном гликолизе ПК была введена дополнительная стадия процесса, характеризующая указанный период. Вначале происходит внедрение катализатора и сольвента в матрицу ПК с образованием «набухшего» образца [ПК_{наб}] уравнение (24):

$$\frac{d[\Pi K_{Ha6}]}{dt} = k_{Ha6} [\Pi K] - k'_1 [\Pi K_{Ha6}]$$
(24)

Затем протекает основная реакция распада набухшего ПК на высокомолекулярные фрагменты [olig₁], описывающаяся уравнением (23).

где [ПК_{наб}] – концентрация «набухшего» образца ПК в момент времени t;

k_{наб} – константа скорости, характеризующая процесс набухания ПК (сольватации), мин⁻¹;

k₁['] – константа скорости взаимодействия сольватированного ПК с катализатором и образования твердых олигомеров [olig₁] (также эквивалентна k₁^{*} (уравнение 21), как и k₁),

Отличие k_1 от k'_1 заключается в том, что k_1 характеризует одновременное взаимодействие ПК с катализатором и сольвентом. В обоих случаях продуктом реакций является [olig₁].

Далее твердый олигомер [olig₁] каталитически превращается в жидкий олигомер [olig₂], а изменение концентрации жидкого олигомера выражается уравнением (25):

$$\frac{d[olig_2]}{dt} = k_2[olig_1] - k_3[olig_2]$$
(25)

где k₃ – константа скорости реакция расходования жидких олигомеров и образования мономера (БФА), мин⁻¹;

[olig₂] – концентрация жидкого олигомера в момент времени t.

При описании процесса деполимеризации ПК изменения концентраций образующихся продуктов будут выражаться уравнениями (26-28).

Изменение концентрации БФА будет выражаться уравнением (26):

$$\frac{d[\mathbf{E}\Phi\mathbf{A}]}{dt} = k_3[\operatorname{olig}_2] - k_4[\mathbf{E}\Phi\mathbf{A}] + k_{-4}[\mathbf{M}\Gamma\mathbf{\Theta} - \mathbf{E}\Phi\mathbf{A}]$$
(26)

где k_4 – константа скорости реакция образования БФА, мин⁻¹;

где k_{-4}^7 – константа скорости обратной реакции образования БФА из МГЭ-БФА, мин⁻¹;

[БФА] – концентрация БФА, образовавшегося в момент времени t;

[МГЭ – БФА] – концентрация МГЭ-БФА, образовавшегося в момент времени t.

Изменение концентрации МГЭ-БФА будет выражаться уравнением (27):

$$\frac{d[M\Gamma\Im - D\Phi A]}{dt} = k_4[D\Phi A] - k_5[M\Gamma\Im - D\Phi A] + k_{-5}[D\Gamma\Im - D\Phi A]$$
(27)

где k_5 – константа скорости реакция образования МГЭ-БФА, мин⁻¹;

где k_{-5}^7 – константа скорости обратной реакции образования МГЭ-БФА из БГЭ-БФА, мин⁻¹;

[БГЭ – БФА] – концентрация БГЭ-БФА, образовавшегося в момент времени t.

Изменение концентрации БГЭ-БФА будет выражаться уравнением (28): $\frac{d[БГЭ - БФА]}{dt} = k_5[MГЭ - БФА] - k_{-5}[БГЭ - БФА]$ (28)

Константы скорости k₋₄ и k₋₅ были введены в математическое модель гликолиза ПК с целью точного описания «плато» образования продуктов реакции.

⁷Константы скорости k-4 и k-5 были введены в математическое модель гликолиза ПК с целью точного описания «плато» образования продуктов реакции.

В виду того, что в случае гликолиза ПК, катализируемого ZnCl₂, в составе продуктов реакции не было обнаружено МГЭ-БФА, изменение концентрации БГЭ-БФА будет выражаться через уравнение 29. Константы k₄ и k₋₄ будут равны 0. $\frac{d[БГЭ - БФА]}{dt} = k_5[БФА] - k_{-5}[БГЭ - БФА]$ (29)

3.9.2 Математическое описание экспериментальных данных гликолиза ПК в присутствии ZnCl₂

С помощью уравнений 21-24, 29 с применение метода наименьших квадратов было получено математическое описание, характеризующее зависимость конверсии ПК и образование продуктов кислотного гликолиза от времени (рисунки 48 и 49). Также были подобраны константы скорости реакций (k_{наб}, k'₁, k₂, k₃, k₅, k₋₅).

Значения эффективных констант скоростей реакций представлены в таблицах 20-23. Стандартное отклонение кинетических констант не превышает 5%. Параметры кинетической модели были найдены по методу наименьших квадратов.

Таблица 20 - Значения констант скоростей расходования ПК и образования

продуктов реакции при T=170°C, C(ZnCl₂)=0,2%_{масс.}, ПК/ЭГ=16,5_{мол.},

k _{наб}	$\mathbf{k_1'}$	k ₂	k ₃	k 5	k
0,018	0,09	0,035	0,25	0,0005	0,00025

```
ПК 24 мм<sup>3</sup>
```

Данный набор констант скоростей реакции позволяет с высокой точностью описать экспериментальные данные (рисунки 105 и 106).



Рисунок 105 – Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) концентрации ПК и образующихся продуктов при 170°С, С(ZnCl₂) = 0,2%_{масс.}, ПК 24 мм³ начальном мольном соотношении ЭГ/ПК – 16,5_{мол.}; концентрации ПК, ПК(наб), olig 1 рассчитаны по математической модели



Рисунок 106 – Зависимость экспериментальных от расчетных данных гликолиза ПК 24 мм³ при 170°С, С(ZnCl₂) = $0,2\%_{\text{масс.}}$, ЭГ/ПК = $16,5_{\text{мол.}}$

Анализируя значения констант скорости расходования ПК в таблице 21, можно сделать вывод, что скорость распада твердых олигомеров на компоненты

с меньшей молекулярной массой увеличивается по мере увеличения концентрации ПК в реакционной смеси. Следует отметить, что при увеличении концентрации ПК в реакционной смеси, возрастает концентрация пластификаторов и стабилизаторов, содержащихся в пластике, которые могут ускорять реакцию (процесс автокатализа). Константы скорости реакции в серии опытов при молярном соотношении $\Im \Gamma / \Pi K = 11$ свидетельствуют в пользу этой гипотезы. В свою очередь, увеличение скорости процесса может быть связано с увеличением количества исходного сырья – ПК. Концентрация ЭГ при соотношении ЭГ/ПК = 11 является минимально-возможным для проведения реакции, так как одним из главных условий гетерофазной реакции, в которой участвуют твердые и жидкие реагенты, чтобы твердый исходный продукт полностью находился в объеме жидкого исходного продукта.

Таблица 21 - Значения констант скоростей при варьировании соотношения ЭГ/ПК

	ЭГ/ПК = 33 мол	ЭГ/ПК = 16,5 мол	ЭГ/ПК = 11 мол
k _{наб}	0,03	0,03	0,03
k' ₁	0,045	0,09	0,095
k2	0,03	0,045	0,065

при 180°С, С(ZnCl₂) = 0,2% масс.

Таблица 22 -	Значения констант скоростей при варьировании концентрации
	катализатора при 180°С, ЭГ/ПК = 16.5 _{мол} .

	С(ZnCl ₂)=0,12%масс.	$C(ZnCl_2) = 0,2\%_{Macc.}$	С(ZnCl ₂)=0,4%
k _{наб}	0,03	0,03	0,03
k ' ₁	0,045	0,09	0,1
k ₂	0,045	0,045	0,05

Согласно таблице 22 можно судить о том, что концентрация катализатора не оказывает влияние на скорость набухания ПК, но при этом влияет на скорость образования твердых олигомеров (с увеличением концентрации катализатора от 0,12%_{масс.} до 0,2%_{масс.} скорость деструкции ПК_{наб} до твердых олигомеров увеличивается).

	Т=190°С	Т=180°С	Т=170°С
k _{Haõ}	0,06	0,03	0,018
k' ₁	0,09	0,09	0,09
k2	0,055	0,045	0,035

Таблица 23 - Значения констант скоростей при варьировании температуры гликолиза при ЭГ/ПК = 16,5_{мол.}, C(ZnCl₂) = 0,2%_{масс.}

При повышении температуры реакции происходит увеличение скорости первой и третьей стадии процесса гликолиза, об этом говорят константы скорости представленные в таблице 23.

Оценивая графики на рисунках 107-109, прийти к выводу данная модель позволяет с высокой точностью описать экспериментальные данные гликолиза ПК при катализе ZnCl₂. Величина достоверности аппроксимации составляет 0,985 (рисунок 110).



Рисунок 107 – Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) количества ПК 24 мм³ при C(ZnCl₂) = 0,2 _{масс.}%; ЭГ/ПК = 16,5мол.; T= 170°C, 180°C, 190°C.



Рисунок 108 – Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) количества ПК 24 мм³ при 180°С, содержании С(ZnCl₂) = 0,2 % _{масс.}, ЭГ/ПК = 11_{мол}, 16,5_{мол.}, 33_{мол}.



Рисунок 109 – Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) количества ПК 24 мм³ при 180°С, содержании ZnCl₂ – 0,12% масс.; 0,2% масс.; 0,4% масс., начальном

мольном соотношении ЭГ/ПК = 16,5мол.



Рисунок 110 – Зависимость экспериментальных от расчетных данных гликолиза



Рисунок 111 - График скорости набухания ПК (а) образования твердых олигомеров (б) и жидких олигомеров (в) в координатах Аррениуса

С помощью графиков, представленных на рисунке 111, были определены

энергии активации процессов «набухания» ПК, образования твердых олигомеров и жидких олигомеров. Энергии активации составили 102 кДж/моль (24,4 ккал/моль) (рисунок 111 а), 9 кДж/моль (2 ккал/моль) (рисунок 111 б)

и 38 кДж/моль (9 ккал/моль) (рисунок 111 в), соответственно. Зависимость констант скорости от температуры в координатах Аррениуса показана на рисунке 111. В работе [95] средняя энергия активации гликолиза ПК при катализе ацетатом цинка в ближайшем сорастворителе 1,4-диоксане достигает 36 кДж/моль. Это значение отражает активацию образования БФА и ЭК из жидких олигомеров. Энергия активации образования БФА при некаталитическом гликолизе, которая была определена в [83], составила 355,8 кДж/моль. Значительное значение энергии активации для образования твердых олигомеров может быть связано с включением в это значение энергии перехода ПК из одного фазового состояния в другое.

3.9.3 Математическое описание экспериментальных данных гликолиза ПК, катализируемого основными агентами

Используя уравнения 21-23, 25-28 и метода наименьших квадратов была составлена математическая модель, характеризующая зависимость конверсии ПК и образование продуктов осно́вно-каталитического гликолиза от времени (рисунки 112-113, 116-119). Также были подобраны константы скорости реакций (k₁-k₅, k₋₄, k₋₅). Значения констант представлены в таблице 24-25.



Рисунок 112 – 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



Рисунок 113 – Описание кинетических закономерностей процесса гликолиза ПК 24 мм³ C(K₂CO₃)=0,2% _{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}, 170°С; пунктиром показаны кривые математической модели; концентрации ПК, olig 1 рассчитаны по математической

Для оценки качества работы математической модели строилась зависимость расчетных значений от экспериментальных (рисунки 114 и 115).



Рисунок 114 – Зависимость экспериментальных от расчетных данных гликолиза



Рисунок 115 – Зависимость экспериментальных от расчетных данных гликолиза

при К2СО3

Таблица 24 - Значения констант скоростей процесса основно-каталитического гликолиза при 170°С, ПК 24 мм³ С(КОН / К₂СО₃)=0,2% _{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}

	k1	k ₂	k3	k4	k5	k-4	k-5
КОН	0,095	0,07	0,5	0,075	0,015	0,048	0,032
K ₂ CO ₃	0,095	0,07	0,5	0,075	0,015	0,038	0,028

Исходя из данных о константах скоростей реакций можно сделать вывод, что скорость расходования ПК и образования продуктов при катализе гидроксидом и поташом одинакова. Также следует отметить, что процесс деструкции ПК до твердых олигомеров и образование БГЭ-БФА протекает с наименьшей скоростью, а образование мономера с наибольшей.

Отличие между двумя гидроксидом и карбонатом заключается в том, что при КОН скорость обратных реакций больше.

Далее производилось математическое описание скорости расходования ПК и образования продуктов гликолиза во времени при использовании карбонатов щелочных металлов, обладающих разной химической активностью, а также имеющих разный радиус иона (Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Cs₂CO₃).



Рисунок 116 – Описание кинетических закономерностей процесса гликолиза ПК 15 мм³ C(Li₂CO₃)=0,1‰_{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.} 170°С; пунктиром показаны кривые математической модели; концентрации ПК, olig 1 рассчитаны по математической модели



Рисунок 117 – Описание кинетических закономерностей процесса гликолиза ПК 15 мм³ С(Na₂CO₃)=0,14‰_{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}, 170°С; пунктиром показаны кривые математической модели; концентрации ПК, olig 1 рассчитаны по математической



Рисунок 118 – Описание кинетических закономерностей процесса гликолиза ПК 15 мм³ C(K₂CO₃)=0,2‰_{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}, 170°С; пунктиром показаны кривые математической модели; концентрации ПК, olig 1 рассчитаны по математической



Рисунок 119 – Описание кинетических закономерностей процесса гликолиза ПК 15 мм³ C(Cs₂CO₃)=0,4% масс., ЭГ/ПК=16,5 мол., Т=170°С; пунктиром показаны кривые математической модели; концентрации ПК, olig 1 рассчитаны

по математической модели



Рисунок 120 – Зависимость экспериментальных от расчетных данных гликолиза, представленных на рисунках 116-119

	С, %масс.	k 1	k ₂	k3	k 4	k 5	k-4	k-5
Li ₂ CO ₃	0,1	0,95	0,075	0,55	0,065	0,0085	0,055	0,035
Na ₂ CO ₃	0,14	0,6	0,08	0,65	0,07	0,007	0,05	0,035
K ₂ CO ₃	0,2	0,2	0,085	0,75	0,075	0,003	0,055	0,03
Cs ₂ CO ₃	0,4	0,12	0,095	0,85	0,087	0,0225	0,055	0,065

Таблица 25 - Значения констант скоростей процесса гликолиза ПК 15 мм³ карбонатами щелочных металлов при 170 °C, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}

Величина достоверности аппроксимации составляет 0,9625 (рисунок 120).

Уменьшение константы скорости образования твердых олигомеров и жидких олигомеров с уменьшением радиуса катиона катализатора свидетельствует о том, что лимитирующий стадией процесса гликолиза осно́вными агентами является диффузия иона металла в слоистую структуру ПК. Следует отметить, что разница между константами образования жидких олигомеров не слишком велика, но увеличивается при росте основно́сти катализатора, следовательно, в k₂ отражается влияние активности иона щелочного металла. Константа k₃, характеризующая образование БФА, а также k₄ (константа скорости образования МГЭ-БФА), растут с увеличение активности иона щелочного металла. Максимальная скорость образования БГЭ-БФА наблюдается при использовании в качестве катализатора Сs₂CO₃.

Для подтверждения теория влияния катиона металла, входящего в состав катализатора, а также его активности, на скорость процесса деполимеризации (пункт 3.6.3) были проведены серии экспериментов при разной температуре процесса. Полученные результаты были математически обработаны с помощью уравнений 20-23, 25. Результаты представлены на рисунках 121-124. Полученные в результате обработке константы скорости указаны в таблицах 26-29.



Рисунок 121 – Описание кинетических закономерностей процесса деструкции ПК 15 мм³ С(Li₂CO₃)=0,2% _{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; пунктиром показаны кривые



Рисунок 122 – Описание кинетических закономерностей процесса деструкции ПК 15 мм³ С(Na₂CO₃)=0,2‰_{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; пунктиром показаны кривые

математической модели



Рисунок 123 – Описание кинетических закономерностей процесса деструкции ПК 15 мм³ С(K₂CO₃)=0,2.‰_{масс}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; пунктиром показаны кривые

математической модели



Рисунок 124 – Описание кинетических закономерностей процесса деструкции ПК 15 мм3 С(Cs₂CO₃)=0,2%_{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; пунктиром показаны кривые

математической модели

Таблица 26 - Значения констант скоростей процесса гликолиза ПК 15 мм³ С(Li₂CO₃)=0,2% _{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.} при разной температуре процесса

Li ₂ CO ₃	140 °C	150 °С	160 °C	170 °C
k ₁	0,015	0,04	0,105	0,23
k ₂	0,01	0,032	0,09	0,2

Таблица 27 - Значения констант скоростей процесса гликолиза ПК 15 мм³ С(Na₂CO₃)=0,2‰_{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.} при разной температуре процесса

Na ₂ CO ₃	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C
k 1	0,022	0,075	0,2	0,55
k ₂	0,02	0,05	0,12	0,25

Таблица 28 - Значения констант скоростей процесса гликолиза ПК 15 мм³ С(K₂CO₃)=0,2‰_{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.} при разной температуре процесса

K ₂ CO ₃	150 °С	160 °C	170 °С	180 °C
k ₁	0,022	0,07	0,2	0,65
k ₂	0,02	0,04	0,085	0,14

Таблица 29 - Значения констант скоростей процесса гликолиза ПК 15 мм³ С(Cs₂CO₃)=0,2% _{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.} при разной температуре процесса

Cs ₂ CO ₃	160 °C	165 ℃	170 °C	180 °C
k ₁	0,043	0,075	0,135	0,45
k ₂	0,025	0,035	0,045	0,07

Для доказательства отсутствия влияния аниона осно́вного катализатора на процесс деструкции ПК была произведена оценка энергий активаций образования твердых и жидких олигомеров при катализе K₂CO₃ и KOH (пункт 3.6.4). Для этого были проведены серии экспериментов при разной температуре при использовании KOH в качестве осно́вного агента, которые затем были обработаны с помощью математической модели. Результаты представлен на рисунке 125 и в таблице 30. Константы скорости образования твердых и жидких олигомеров при использовании K₂CO₃ и KOH относительно совпадают при соответствии температур процесса (таблицы 28 и 30).



Рисунок 125 – Описание кинетических закономерностей процесса деструкции ПК 15 мм³ С(КОН)=0,2% _{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; пунктиром показаны кривые

математической модели

Таблица 30 - Значения констант скоростей процесса гликолиза ПК 15 мм³ С(КОН)=0,2% масс., ЭГ/ПК=16,5мол. при разной температуре процесса

КОН	150 °С	160 °C	170 °C	180 °C
k ₁	0,019	0,065	0,18	0,6
k ₂	0,0185	0,04	0,075	0,16

Величина достоверности аппроксимации составляет 0,9607 (рисунок 126).



Рисунок 126 – Зависимость экспериментальных от расчетных данных гликолиза, представленных на рисунках 121-125

По результатам математической обработки экспериментальных данных, представленных в таблицах 26-30, строились графики зависимостей образования твердых и жидких олигомеров в процесс основного гликолиза ПК в Аррениусовских координатах (рисунок 127).



Рисунок 127 - График образования твердых олигомеров (k₁) и жидких олигомеров (k₂) в координатах Аррениуса при условиях ПК 15 мм³

С(катализатора)=0,2 %_{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}

Используя результаты обработки данных, полученных с помощью графиков на рисунок 127, были определены энергии активации процессов образования твердых олигомеров и жидких олигомеров. Энергии активации гликолиза при различных основных катализаторах представлены на рисунке 128.



Рисунок 128 – Энергии активации гликолиза ПК основными агентами при условиях ПК 15 мм³ С(катализатора)=0,2% _{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}

Энергия активации образования твердых олигомеров возрастает с увеличением радиуса катиона металла катализатора, так при катализе Li₂CO₃ E_a составляет 33,2 ккал/моль, а при Cs₂CO₃ – 45,8 ккал/моль. Полученные 3.6.3) вышеописанную результаты подтверждают теорию (пункт о том, что на скорость деструкции ПК влияет диффузионный фактор, обусловленный внедрением иона металла в слоистую структуру ПК.

В случае образования жидких олигомеров энергия активация уменьшается с увеличением радиуса щелочного металла, входящего в состав катализатора, что говорит о большем влиянии активности металла на скорость – чем активнее металл, чем меньше энергии затрачивает система на образование жидких олигомеров (Li₂CO₃ – 36,4 ккал/моль; Cs₂CO₃ – 19,7 ккал/моль). Результаты математической обработки экспериментальных данных подтверждают теорию о влиянии как радиуса катиона щелочного металла, так и его активности на скорость процесса гликолиза ПК (пункт 3.6.3).

Также результаты математической обработки подтверждают отсутствие влияния аниона катализатора на гликолиз ПК – при катализе КОН и К₂CO₃ энергия активации образования твердых олигомеров и жидких олигомеров практически совпадают (рисунок 128).

Для подтверждения влияния размера сырья на скорость гликолиза были проведены серии экспериментов при разной температуре с использованием в качестве катализатора процесса Cs₂CO₃ и гранул ПК размером 24 мм³. Результаты математической обработки, полученных экспериментальных данных представлены на рисунке 129 и в таблице 31.



Рисунок 129 – Описание кинетических закономерностей процесса деструкции ПК 24 мм³ С(Cs₂CO₃)=0,2% _{масс.}, ЭГ/ПК=16,5_{мол.}; пунктиром показаны кривые

математической модели

Таблица 31 - Значения констант скоростей процесса гликолиза ПК 24 мм³

$\alpha(\alpha, \alpha \alpha) = \alpha \alpha \alpha$	DD/DIC 1 C =	U	
(1)(2)(1)(2)(1)(2)(2)(2)(2)(2)(2)(2)(2)(2)(2)(2)(2)(2)	(-1)/(1)K = (6)	πημ ησομομ τεмπ	enatune finaliecca
C(CS/CO) = 0.270 Macc.		при разпои темп	
	,	1 1	

Cs ₂ CO ₃	160 °C	170 °C	180 °C	187 °C
k ₁	0,0135	0,045	0,14	0,35
k ₂	0,0125	0,04	0,12	0,25

По результатам обработки графиков зависимостей констант скорости от температуры процесса, построенных в Аррениусовских координатах

(рисунок 130), были найдены энергии активации образования твердых и жидких олигомеров при гликолизе ПК 24мм³. Е_а твердых олигомеров составила 47,1 ккал/моль, Еа жидких олигомеров – 44 ккал/моль. В случае ПК 15мм³ Е_а твердых олигомеров – 45,8 ккал/моль, Е_а жидких олигомеров – 19,7 ккал/моль. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что с увеличением размера сырья, возрастает энергия активация процесса.





ЭГ/ПК=16,5мол.

Величина достоверности аппроксимации данных, представленных на рисунке 129 и в таблице 31 составляет 0,9702 (приложение №7).

ГЛАВА 4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА

4.1 Описание принципиальной технологической схема гликолиза ПК



Рисунок 131 – Принципиальная схема гликолиза ПК основными агентами (1,2 – реактора периодического действия; 3, 5 – смесители;

4, 10 – теплообменники; 6-9 – вакуумные ректификационные колонны)

Так как наибольшую практическую значимость имеет процесс гликолиза ПК осно́вными агентами для масштабирования процесса была предложена принципиальная технологическая схема, представленная на рисунке 131. Процесс проводят в реакторах периодического действия, работающих гликолиза попеременно. Нагретая смесь в теплообменнике 4 до 170°С ЭГ и катализатора (ЭГ и катализатор предварительно смешивают в смесителе) поступают в реактор смешения 1 или 2, в который подается измельченный пластик. Температура в реакторе поддерживается с помощью высококипящего теплоносителя, который циркулирует В рубашке реактора. Далее реакционная смесь поступает в ректификационную колонну, работающую под вакуумом, в которой отгоняется при 145 °С при 120 мм рт. ст. отгоняются ЭГ и вода. Из куба колонны выходят продукты реакции, которые затем поступают на разделения в вакуумные колонны. В колонне 7 отгоняется продукты деструкции БФА (фенол-производные различного строения). Куб колонны 7 содержит БФА, МГЭ-БФА, БГЭ-БФА.

В колоннах 8-9 происходит регенерация ЭГ при добавлении щелочи и его возвращение на рецикл.

В разделах 4.2-4.3 представлены материальные балансы процесса гликолиза ПК ZnCl₂ и K₂CO₃.

4.2 Материальный баланс гликолиза кислотой Льюиса

По результатам исследований был сведен материальный баланс гликолиза ПК 24 мм³ кислотой Льюиса в течение 4 часов при 170°С, соотношении ЭГ/ПК=16,5_{мол.} и C(ZnCl₂)=0,2% _{масс.}. Материальный баланс представлен в таблице 32.

Вещества	Приход, г	Расход, г	
ПК	10,0592	0,0000	
ЭГ	40,023	36,9465	
ZnCl ₂	0,1087		
ЭГ реакционный*	0	1,2735	
ЭК	0	1,6503	
БФА	0	8,8876	
CO ₂	0	0,9056	
Потери	0	0,5274	
Сумма	50,1909	50,1909	

Таблица 32 - Материальный баланс процесса гликолиза ПК ZnCl₂

ЭГ_{расход} – оставшегося после реакции (содержит в себе примеси ДЭГ и ТЭГ, образовавшихся в ходе реакции), г. Определен по методике, описанной в пункте 2.4.

БФА – масса БФА, отделенного по методике п.2.2.3.

* ЭГ образовавшийся в ходе гидролиза этиленкарбоната.

Количество СО2 выделившегося при реакции оценивали по разницы масс загрузки

и реакционной массы после реакции.

При 100% конверсии ПК выходы продуктов составили БФА – 90%, ЭК – 70%. Из 10 г ПК можно получить 8 г. БФА и 2,4 г. ЭК.

4.3 Материальный баланс основно-каталитического гликолиза

По результатам исследований был сведен материальный баланс основнокаталитического гликолиза ПК в течение 75 мин при 170°С, ПК 24 мм³, соотношении $\Im \Gamma/\Pi K=16,5\%_{MOJ}$ и $\omega(K_2CO_3)=0,2\%_{Mac}$. Материальный баланс представлен в таблице 33.

Таблиц	a 33	- Мате	риальный	баланс п	роцесса	основно	-каталит	гического	гликолиза
IGOMIN	<i>a 55</i>	111010		Castante II	роцесси	o en o bito	ICG I GOILI I		1 2111100211120

Вещества	Приход, г	Расход, г
ПК	10,017	0,0000
ЭГ	40,0408	36,9200
K ₂ CO ₃	0,1018	0,1018
CO ₂	0	1,7217
БФА	0	3,0114
МГЭ-БФА	0	5,3401
БГЭ-БФА	0	2,4012
H ₂ O	0	0,1937
Потери	0	0,4698
Сумма	50,1596	50,1596

ΠК

ЭГ_{расход} – оставшегося после реакции (содержит в себе примеси ДЭГ и ТЭГ, образовавшихся в ходе реакции), г. Определен по методике, описанной в пункте 2.2.4.

Масса продуктов БФА, МГЭ-БФА, БГЭ-БФА оценивалась по ВЭЖХ.

* ЭГ образовавшийся в ходе гидролиза этиленкарбоната.

Количество CO₂ выделившегося при реакции оценивали по разницы масс загрузки и реакционной массы после реакции.

Количество K₂CO₃ в реакционной массе после реакции оценивали по методике пункта 2.7.6.

При 100% конверсии ПК выходы продуктов составили БФА – 33%, МГЭ-БФА – 50%, БГЭ-БФА – 17%.
ГЛАВА 5 ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ГЛИКОЛИЗА

Было установлено, что полученные продукты гликолиза основными агентами можно применять в качестве сырья для синтеза эпоксидных смол (рисунок 132).



Рисунок 132 – Общая схема получения эпоксидно-диановых смол

Синтез эпоксидных смол проводили на двух образцах продуктов реакции: светлый (№1) – образец получен по методике, описанной в пункте 2.2.3, и темный (№2) – образец получен по методике 2.2.4 (кубовый остаток после отгонки ЭГ).

Синтез эпоксидной смолы из обоих образцов исходного сырья проводили в избытке эпихлоргидрина с целью получить как можно более высокую концентрацию эпоксидных групп (метод 2.2.8).

В таблице 34 представлены данные по массовому выходу полученной эпоксидной смолы.

Массовый выход рассчитывали по формуле (30):

$$B_{M} = \frac{m_{\rm CMOJBI}}{m_{\rm CBIPBR}}$$
(30)

Таблица 34 - Данные о загрузках сырья и выходах смол

	т сырья, г	т смолы, г	Вм, доли
Смола №1	180	136	0,756
Смола №2	170	169	0,994

Смола №1 получена из светлого сырья, смола №2 – из темного сырья.

Полученные смолы сравнивали с требованиями к эпоксидно-диановым смолам в соответствии с ГОСТ Р 56211-2014.

Более светлое сырье (№1) позволило получить жидкую эпоксидную смолу.

Основные показатели качества эпоксидных смол оценивали по методике, описанной в пункте 2.3.10. Результаты представлены в таблицах 35-36.

Показатель	Смола	ГОСТ Р 56211-2014	
	№ 1	ЭД-16	ЭД-20
Концентрация	16,5	16,0-18,0	20,0-22,5
эпоксидных групп, % масс			
Динамическая при 25°С	12,9	-	12-25
вязкость, Па·с при 50°С	-	5-18	-
Гидролизуемый хлор, %	0,078	0,3	0,3
масс			

Таблица 35 - Характеристики Смолы №1

Таблица 36 - Характеристики Смолы №2

Показатель		Смола	ГОСТ Р 56211-2014	
		N <u>∘</u> 2	ЭД-16	ЭД-14
Концентрация		13,3	16,0-18,0	13,9-15,9
эпоксидных групп, % масс				
Динамическая	при 25°С	-	-	-
вязкость, Па·с	при 50°С	15,7	5-18	20-40
Гидролизуемый хлор, %		0,018	0,3	0,6
масс				

По концентрации эпоксидных групп смола №1 соответствует эпоксиднодиановой смоле ЭД-16. Однако по сравнению с ЭД-16 смола №1 гораздо менее вязкая и по этому показателю соответствует смоле ЭД-20. Аналогичная ситуация наблюдается со смолой №2, полученной из темного сырья. В этом случает смола №2 по концентрации эпоксидных групп соответствует марке ЭД-14, но по динамической вязкости – ЭД-16. Кроме того, снижение вязкости всегда делает работу со смолой более удобной (в стандартных случаях для этого используются разбавители).

Существует вероятность наличия в смеси продуктов реакции гликолиза поликарбоната ЭГ, который также содержит гидроксильные группы. Любые соединения с гидроксильными группами могут вступать реакцию В с эпихлоргидрином с образованием глицидиловых эфиров – низкомолекулярных (по сравнению с эпоксидно-диановыми смолами) соединений, содержащих эпоксидную группу. Такие соединения являются активными разбавителями, поскольку точно также, как и эпоксидная смола могут отверждаться, но при этом они заметно снижают вязкость смолы (при добавлении к ней). Таким образом, полученные из продуктов гликолиза ПК эпоксидные смолы (смола №1 и смола №2) с высокой долей вероятности представляет собой смесь диглицидиловых эфиров БФА, МГЭ-БФА и БГЭ-БФА с активными разбавителями, полученными из ЭГ (содержащимся в исходном сырье).

В обоих случаях смола имеет коричневый цвет, из-за окраса сырья (рисунок 133). Тем не менее полученные смолы могут быть использованы для технических нужд в том случае, где цветность не имеет существенного значения.



Рисунок 133 – Образцы эпоксидной смолы: а – слома №1, б – смола №2 Таким образом, пониженная вязкость полученных смол при той же концентрации эпоксидных групп может рассматриваться как преимущество.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что каталитическая деструкции 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, которая 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 осно́вными агентами являются эфиры БФА и ЭК (МГЭ-БФА и БГЭ-БФА), а также БФА. При данном виде катализа продукты реакции являются стабильными: не вступают 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 осно́вными 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 концентрация металла в соединении катализатора. Анион, входящий в состав соли осно́вного катализатора, не влияет на процесс деструкции ПК.

7. Разработана принципиальная технологическая схема гликолиза отходов ПК и сведен материальный баланс. 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 эпоксидно-диановых 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.

Фотография «сотового» поликарбоната, подвергшегося деструкции под действием УФ излучению (солнечный свет) (справа); ПК, не подвергшийся действию УФ излучению (слева).



ПРИЛОЖЕНИЕ № 2

ГХ-МС хроматограмма БФА, выделенного по методике 2.2.3 (пик на 21,37 – БФА, пик на 6,93 мин – фенол).





ГХ-хроматограмма чистого БФА, полученный по методике 2.3.7.

ПРИЛОЖЕНИЕ № 4

ГХ-хроматограмма чистого ЭК, полученный по методике 2.3.7.



187

ГХ-хроматограмма чистого ТЭГ (триэтиленгликоль), полученный по методике 2.3.7.



ПРИЛОЖЕНИЕ № 6

ГХ-хроматограмма чистого ДЭГ (диэтиленгликоль), полученный по методике 2.3.7.



Зависимость расчетных от экспериментальных данных гликолиза ПК, полученных при условии ПК 24 мм³ С(Cs₂CO₃)=0,2_{мас.}%, ЭГ/ПК=16,5 мол.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jang, B.N. A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate / Jang, B.N., Wilkie, C.A. // Polymer Degradation and Stability – 2004. – Vol. 86. – No. 3. – P. 419–430.

2. Brunelle D.J. Advances in Polycarbonates / Brunelle D.J., Korn. M.R. // American Chemical Society Symposium Series – 2005. – Vol. 898. – P. 281.

3. Chandrasekaran, S. From Waste to Resources: How to Integrate Recycling Into the Production Cycle of Plastics / Chandrasekaran, S., Sharma, B. // Plastics to Energy – 2019. – Vol. 20. P. 345-364.

4. Meshalkin, V.P. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering / Meshalkin, V.P., Dovì, V.G., Bobkov V.I., Belyakov, A.V., Butusov, O.B., Garabadzhiu, A.V., Burukhina, T.F., Khodchenko, S.M. // Mendeleev Communications – 2021. - Vol. 31. - No. 5. – P. 593-604.

5. GlobalData. Polycarbonate Industry Outlook by Capacity and Capital Expenditure Forecasts with Details of All Active and Planned Plants to 2028. – 2025. - <u>https://www.globaldata.com/store/report/polycarbonate-market-analysis/</u> [дата обращения 05.02.2025]

6. Мировое производство и рынок поликарбоната (часть I). Журнал «Евразийский Химический рынок» - 2021. - №4 (199). – С. 2-15.

7. Мировое производство и рынок поликарбоната (часть II). Журнал «Евразийский Химический рынок» - 2021. - №5 (200). – С. 2-17.

8. Siddiqui, M.N. Pyrolysis mechanism and thermal degradation kinetics of poly(bisphenol A carbonate)-based polymers originating in waste electric and electronic equipment / Siddiqui, M.N., Redhwi, H.H., Antonakou, E.V., Achilias, D.S. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis – 2018. – Vol. 132. – No. 3. – P. 1-39.

9. Antonakou, E.V. Catalytic and thermal pyrolysis of polycarbonate in a fixedbedreactor: The effect of catalysts on products yields and composition. / Antonakou, E.V., Kalogiannis, K.G., Stefanidis, S.D., Karakoulia, S.A., Triantafyllidis, K.S., Lappas, A.A., Achilias, D.S. // Polymer Degradation and Stability. – 2014. – Vol. 110. – P. 482-491.

10. Vokhobov, R. Ecology in the production of polymer materials problems and solutions / Vokhobov, R., Aminboev, A. // The scientific heritage. – 2021. – No. 68. – P. 31-34.

11. Зубкова О.А. Повышение устойчивости поликарбонатных изделий к действию ультрафиолетового излучения / Зубкова О.А., Лапова Т.В., Горленко Н.П. // Вестник ТГАСУ. – 2015. - № 6. - С.135-140.

Шнел, Г. Химия и физика поликарбонатов // Москва: Химия. - 1967. – С.
 232

13. Argon, A.S. Molecular Structure of Amorphous Bisphenol-A Polycarbonate / Argon, A.S., Suter, U.W., Hutnik, M. // Polymer Chemistry. – 1989. – No. 15. – P. 2.

14. Смирнова О.В. Поликарбонаты / Смирнова О.В., Ерофеева С.Б. // Москва, изд. «Химия». – 1975.

15. Минигулов Ф.А. Сравнительный анализ существующих промышленных технологий производства поликарбонатов / Минигулов Ф.А., Сафин Д.Х., Пресняков А.В. // Химическая промышленность сегодня. – 2020. - №3. - С.22-27.

16. Запорников В.А. Вторичная переработка отходов производства поликарбонатных изделий / Запорников В.А., Осипчик В.С., Редькина А.А., Водовозов Г.А. // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. - Том XXVII. - №3. - С. 64-68.

17. И.С. Глушанкова. Термохимическая утилизация отходов потребления поликарбоната с получением сорбционных материалов с заданными свойствами // Теоретическая и прикладная экология. – 2013. - №1. - С.67-71.

18. PCYCLE.NET. Что делать с отходами поликарбоната: сдать в пункт приема, создать поделки или утилизировать в домашних условиях. - 2015-2025. - <u>https://rcycle.net/plastmassy/utilizatsiya-othodov-polikarbonata</u> [дата обращения 06.02.2025]

19. Hong, Y. Synthesis of bis(hydroxyethyl ether) of bisphenol A by reacting bisphenol A with ethylene carbonate / Hong, Y., Su, G., Shen-feng, Y., Zhi-rong, C. // Journal of Zhejiang University. – 2014. - Vol.48. – No. 3. - P. 521-526.

20. Diawara B. Polycarbonate/mica extrusion using mixing elements: Improvement of transparency and thermal, mechanical and water and gas barrier properties / Diawara, B., Fatyeyeva, K., Ortiz, J., Marais, S. // Polymer. – 2021. - Vol. 230. - P. 1-17.

21. Mariano, M. Melt processing of cellulose nanocrystal reinforced polycarbonate from a masterbatch process / Mariano, M., Kissi, N.E., Dufresne, A. // European Polymer Journal. – 2015. - Vol.69. - P. 208-223.

22. Jang, B.N. The thermal degradation of bisphenol A polycarbonate in air. / Jang,B.N., Wilkie C.A. // Thermochimica Acta. - 2004. - Vol. 426. - P. 73-84.

23. Jang, B.N. A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate. / Jang, B.N., Wilkie, C.A. // Polymer Degradation and Stability. – 2004. – Vol. 86. – P. 419-430.

24. Huang, J. Theoretical studies on thermal degradation reaction mechanism of model compound of bisphenol A polycarbonate / Huang, J., He, C., Li, X., Pan, G., Tong, H. // Waste Management. – 2017. – Vol. 71. – P. 181-191.

25. Liu, Q. Atomic-scale insight into the pyrolysis of polycarbonate by ReaxFFbased reactive molecular dynamics simulation / Liu, Q., Liu, S., Lv, Y., Hu, P., Huang, Y., Kong, M., Li, G. // Fuel. – 2021. – Vol. 287. - P. 1-17.

26. Chiu, S. Effect of metal chlorides on thermal degradation of (waste) polycarbonate / Chiu, S., Chen, S., Tsai, C. // Waste Management. – 2005. - Vol. 26. – P. 252–259.

27. Alberti, C. Ruthenium-Catalyzed Hydrogenative Depolymerization of End-of-Life Poly(bisphenol A carbonate) / Alberti, C., Eckelt, S., Enthaler, S. // Chemistry Select. - 2019. – Vol. 4. – P. 12268-12271.

28. Kindler, T. Hydrogenative Depolymerization of End-of-Life Poly-(Bisphenol A Carbonate) Catalyzed by a Ruthenium-MACHO-Complex / Kindler, T., Alberti, C.,

Sundermeier, J., Enthaler, S. // Chemistry Open. – 2021. – Vol. 8. – No. 12. – P. 1410– 1412.

29. Alberti, C. Hydrogenative Depolymerization of End-of-Life Polycarbonates by an Iron Pincer Complex / Alberti, C., Fedorenko, E., Enthaler, S. // Chemistry Open. – 2020. – Vol. 9. – P. 818–821.

30. Westhues, S. Molecular catalyst systems as key enablers for tailored polyesters and polycarbonate recycling concepts / Westhues, S., Idel J., Klankermayer, J. // Science Advances. – 2018. – Vol. 4. – No. 8. – P. 1-8.

31. Monsigny, L. Depolymerization of Waste Plastics to Monomers and Chemicals
Using a Hydrosilylation Strategy Facilitated by Brookhart's Iridium(III) Catalyst. /
Monsigny, L., Berthet, J., Cantat, T. // ACS Sustainable Chemistry Engineering. – 2018.
Vol. 6. – No. 8.– P. 10481-10488.

32. Bozzano, G. Poly(bisphenol A carbonate) Recycling: High Pressure Hydrolysis Can Be a Convenient Way / Bozzano, G., Dente, M., Rosso, R.D. // Material Recycling – Trends and Perspectives. – 2012. – Vol. 4. – P. 116-134.

33. Huang, Y. Effects of plastic additives on depolymerization of polycarbonate in sub-critical water / Huang, Y., Liu, S., Pan, Z. // Polymer Degradation and Stability. – 2011. – Vol. 96. – P. 1405-1410.

34. Li, K. Decomposition of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends in e-waste packaging resin and recovery of debrominated carbon materials by supercritical water oxidation process / Li, K., Xu, Z. // Journal of Hazardous Materials. – 2021. – Vol. 404. – P. 1-10.

35. Motta, A. Theoretical study on the decomposition mechanism of bisphenol A polycarbonate induced by the combined effect of humidity and UV irradiation / Motta, A., La mantia, F., Laura, A., Mistretta, M.C. // Journal of Molecular Graphics and Modelling. – 2020. – Vol. 99. – P. 1-4.

36. Diepens, M. Photodegradation of bisphenol A polycarbonate with different types of stabilizers / Diepens, M., Gijsman P. // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – Vol. 95. – P. 811-817.

37. Liu, F. Methanolysis and Hydrolysis of Polycarbonate Under Moderate Conditions / Liu, F., Li, Z., Yu S., Cui, X. // Journal of Environmental Polymer Degradation. – 2009. – Vol. 17. – P. 208-211.

38. Rosia, L. Synthesis of dianols or BPA through catalytic hydrolyisis/glycolysis of waste polycarbonates using a microwave heating. / Rosia, L., Bartoli, M., Undri, A., Frediani, M., Frediani, P. // Journal of Molecular Catalysis A Chemical. – 2015. – Vol. 408. – P. 278–286.

39. Deirram, N. Hydrolysis degradation of polycarbonate under microwave irradiation by using design of experiment software / Deirram, N., Rahmat, A.R., Rashidi, S., Ghanbari, T., Moradpour, M. // Scientific Research and Essays. – 2012. – Vol. 7. – No. 40. – P. 3399-3405.

40. Ikeda, A. Monomer recovery of waste plastics by liquid phase decomposition and polymer synthesis / Ikeda, A., Katoh, K., Tagaya, H. // Journal of Materials Science. - 2008. - Vol. 43. - P. 2437-2441.

41. Tsintzou, G.P. Environmentally friendly chemical recycling of poly(bisphenol-A carbonate) through phase transfer-catalysed alkaline hydrolysis under microwave irradiation / Tsintzou, G.P., Antonakou, E.V., Achilias, D.S. // Journal of Hazardous Materials. – 2012. – Vol. 241. – P. 137–145.

42. Tsintzou, G.P. Chemical Recycling of Polycarbonate Based Wastes Using Alkaline Hydrolysis Under Microwave Irradiation. / Tsintzou, G.P., Achilias, D.S. // Waste Biomass Valor. – 2013. – Vol. 4. – P. 3–7.

43. Deirrama, N. Hydrolysis Degradation of Polycarbonate Using Different Cosolvent Under Microwave Irradiation / Deirrama, N., Rahmatb, A.R. // APCBEE Procedia. – 2012. – Vol. 3. – P. 172 – 176.

44. Song, X. Hydrolysis of polycarbonate catalyzed by ionic liquid [Bmim][Ac] / Song, X., Liu, F., Li, L., Yang, X., Yu, S., Ge, X. // Journal of Hazardous Materials. – 2013. – Vol. 244–245. – P. 204–208.

45. 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 / Liu, M., Guo, J., Gu, Y., Gao, J., Liu, F. // Polymer Degradation and Stability. – 2013. – Vol. 157. – P. 9-14.

46. Li, L. Hydrolysis of Polycarbonate Using Ionic Liquid [Bmim][Cl] as Solvent and Catalyst / Li, L., Liu, F., Li, Z., Song, X., Yu, S., Liu, S. // Fibers and Polymers. – 2013. – Vol. 14. – No. 3. – P. 365-368.

47. Iannone, F. Ionic liquids/ZnO nanoparticles as recyclable catalyst for polycarbonate depolymerization / Iannone, F., Casiello, M., Monopoli, A., Cotugno, P., Sportelli, M.C., Picca, R.A., Cioffi, N., Dell'Anna, M.M., Nacci, A. // Journal of Molecular Catalysis A Chemical. – 2017. – Vol. 426. P. 107-116.

48. Pan, Z. Depolymerization of polycarbonate with catalyst in hot compressed water in fused silica capillary and autoclave reactors / Pan, Z., Hu, Z., Shi, Y., Shen, Y., Wang, J., Chou, I-Ming. // RSC Advances. – 2014. - Vol. 4. – P. 19992-19998.

49. Grause, G. Pyrolytic hydrolysis of polycarbonate in the presence of earth-alkali oxides and hydroxides / Grause, G., Sugawara, K., Mizoguchi, T., Yoshioka, T. // Polymer Degradation and Stability. – 2009. - Vol. 94. – P. 1119–1124.

50. Taguchi, M. CeO2 nanocatalysts for the chemical recycling of polycarbonate / Taguchi, M., Ishikawa, Y., Kataoka, S., Naka, T., Funazukuri, T. // Catalysis Communications. – 2016. – Vol. 84. – P. 93–97.

51. Quaranta, E. Rare Earth metal triflates M(O3SCF3)3(M = Sc, Yb, La) as Lewis acidcatalysts of depolymerization of poly-(bisphenol A carbonate) viahydrolytic cleavage of carbonate moiety: Catalytic activity of La(O3SCF3)3 // Applied Catalysis B Environmental. – 2017. – Vol. 206. – P. 233–241.

52. Коршунов М.В. (2019) Исследование алкоголиза и гидролиза поликарбоната / Коршунов М.В., Саляхова Э.Р. // Вестник технологического университета. – 2019. - № 22 (2). – С. 69-74.

53. Quaranta, E. Using a natural chlorite as catalyst in chemical recycling of waste plastics: Hydrolytic depolymerization of poly-[bisphenol A carbonate] promoted by clinochlore / Quaranta, E., Mesto, E., Lacalamita, M., Malitesta, C., Mazzotta, E., Scelsi, E., Schingaro, E. // Waste Management. – 2020. – Vol. 120. – P. 642-649.

54. Mormann, W. Ammonolysis of Polycarbonates with (Supercritical) Ammonia: An alternative for Chemical Recycling / Mormann, W., Spitzer, D.// Advances in Polycarbonates ACS Symposium Series. – 2005. – Vol. 898. – P. 243-261.

55. Hatakeyama, K. Chemical recycling of polycarbonate in dilute aqueous ammonia solution under hydrothermal conditions / Hatakeyama, K., Kojima, T., Funazukuri, T. // Journal of Material Cycles and Waste Management. – 2013. – Vol. 16. – P. 124-130.

56. Funazukuri, T. Hydrothermal Depolymerization of Polyesters and Polycarbonate in the Presence of Ammonia and Amines // INTECH. Recycling Materials Based on Environmentally Friendly Techniques. – 2015. – Vol. 2. – P. 17-36.

57. Arai, R. Reaction kinetics of hydrothermal depolymerization of poly(ethylenenaphthalate), poly(ethylene terephthalate), and polycarbonate with aqueous ammonia solution / Arai, R., Zenda, K., Hatakeyama, K., Yui, K., Funazukuri, T. // Chemical Engineering Science. – 2010. – Vol. 65. – P. 36-41.

58. Wu, C.H. 100% Atom-economy Efficiency of Recycling Polycarbonate into Versatile Intermediates / Wu, C.H., Chen, L.Y., Jeng, R.J., Dai S. // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. – 2018.- Vol. 6. – P. 1-36.

59. Wang, Z. Chemical Upcycling of Poly(Bisphenol A Carbonate) Plastic Catalyzed by ZnX₂ via Amino-Alcoholysis Strategy / Wang, Z., Yang, R., Xu, G., Liu, T. // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. – 2022. – Vol. 10. – No. 14. – P. 4529-4537.

60. Jung, H.J. Chemical Upcycling of Waste Poly(bisphenol A carbonate) to 1,4,2-Dioxazol-5-ones and One-pot C–H Amidation / Jung, H.J., Park, S., Lee, H.S., Shin, H.G. // ChemSusChem. – 2021. – Vol. 14. – P. 1-7.

61. Jie, H. Study on depolymerization of polycarbonate insupercritical ethanol / Jie, H., Ke, H., Qing, Z., Lei, C., Yongqiang, W., Zibin, Z. // Polymer Degradation and Stability. – 2006. – Vol. 91. – P. 2307-2314.

62. Kim, D. Kinetics of Polycarbonate Methanolysis by a Consecutive Reaction Model / Kim, D., Kim, B., Cho, Y., Han, M., Kim, B.S. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009. – Vol. 48. – P. 6591–6599. 63. Chiu, S. Monomer recovery from polycarbonate by methanolysis / Chiu, S., Tsai, C., Chang, Y.K. // e-Polymers. – 2009. – Vol. 132. – P. 1-13.

64. Ikenaga, K. Depolymerization of polycarbonate by methanol under pressurized microwave irradiation. / Ikenaga, K., Higuchi, K., Kohri, S., Kusakabe, K. // Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 458. – P. 1-5.

65. Samuilova, A.Ya. Methanolysis of Polycarbonate Waste as a Method of Regenerating Monomers for Polycarbonate Synthesis / Samuilova, A.Ya., Korshunova, M.V., Samuilov, Ya.D. // Polymer Science. – 2020. – Vol. 62. – No. 4. – P. 411-415.

66. Pinero-Hernanz, R. Nonstationary Model of the Semicontinuous Depolymerization of Polycarbonate. / Pinero-Hernanz, R., Garcıa-Serna, J., Cocero, M.J. // American Institute of Chemical Engineers. – 2006. – Vol. 52. – No. 12. – P. 4186-4199.

67. Bhogle, C.S. Ultrasound assisted methanolysis of polycarbonate at room temperature. / Bhogle, C.S., Pandit, A.B. // Ultrasonics – Sonochemistry. – 2019. – Vol. 58. – P. 1-9.

68. Hernanz, R.P. Chemical recycling of polycarbonate in a semi-continuous labplant. A green route with methanol and methanol–water mixtures / Hernanz, R.P., Cocero, M.J., Serna, J.G. // Green Chem. – 2005. – Vol. 5. – P. 380–387.

69. Guo, J. Efficient Alcoholysis of Polycarbonate Catalyzed by Recyclable Lewis Acidic Ionic Liquids / Guo, J., Liu, M., Gu, Y., Wang, Y., Gao, J., Liu, F. // Industrial & Engineering Chemistry. – 2018. – Vol. 57. P. 10915-10921.

70. 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 / Quaranta, E., Sgherza, D., Tartaro G. // Green Chemistry. – 2017. – Vol. 22. – P. 1-13.

71. Liu, M. Pushing the Limits in Alcoholysis of Waste Polycarbonate with DBU-Based Ionic Liquids under Metal- and Solvent-Free Conditions / Liu, M., Guo, J., Gu, Y., Gao, J., Liu, F., Yu, S. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2018. – Vol. 6. – No. 10.

72. 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 / Do, T., Baral, E.R., Kim, J.G. // Polymer. – 2017. – Vol. 143. – P. 106-114.

73. Liu, F. Methanolysis of polycarbonate catalysed by ionic liquid [Bmim][Ac] / Liu, F., Li, L., Yu, S., Lv, Z., Ge, X. // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 189. -P. 249-254.

74. Liu, F. Environmentally benign methanolysis of polycarbonate to recover bisphenol A and dimethyl carbonate in ionic liquids / Liu, F., Li, Z., Yu, S., Cui, X., Ge, X. // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 174. – P. 872-875.

75. Liu, F. Novel succinimide-based ionic liquids as efficient and sustainable media for methanolysis of polycarbonate to recover bisphenol A (BPA) under mild conditions / Liu, F., Guo, J., Zhao, P., Jia, M., Liu, M., Gao, J. // Polymer Degradation and Stability. – 2019. – Vol. 169.

76. Huang, W. Degradation of polycarbonate to produce bisphenol A catalyzed by imidazolium-based DESs under metal-and solvent-free conditions / Huang, W., Wang, H., Hu, W., Yang, D., Yu, S., Yu, S., Liu, F., Song X. // RSC Advances. – 2020. – Vol. 11. – P. 1595-1604.

77. Song, X. Methanolysis of polycarbonate into valuable product bisphenol A using choline chloride-based deep eutectic solvents as highly active catalysts / Song, X., Hu, W., Huang, W., Wang, H., Yan, S., Yu, S., Liu, F. // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 388.

78. Alberti, C. Depolymerization of End-of-Life Poly(bisphenol A carbonate) via
4-Dimethylaminopyridine-Catalyzed Methanolysis / Alberti, C., Enthaler, S. // Waste and
Biomass Valorization. – 2019. – Vol. 11. – No. 9.

79. Liu, Y.Y. Mesoporous alumina modified calcium catalyst for alcoholysis of polycarbonate. / Liu, Y.Y., Qin, G.H., Song, X.Y., Ding, J.W., Liu, F.S., Yu, S.T., Ge X.P. // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2018. – Vol. 86. – P. 222-229.

80. Liu, F. Synergistic catalysis over hollow CeO₂-CaO-ZrO₂ nanostructure for polycarbonate methanolysis with methanol / Liu, F., Xiao, Y., Sun, X., Qin, G., Xiuyang, S., Liu, Y. // Chemical Engineering Journal. – 2019. – Vol. 369. – P. 205–214.

81. Yang, Y. Mesoporous electronegative nanocomposites of SBA-15 with CaO-CeO₂ for polycarbonate depolymerization / Yang, Y., Wang, C., Liu, F., Sun, X., Qin, G., Liu, Y., Gao, J. // Journal of Materials Science. – 2019. – Vol. 54. – P. 9442–9455.

82. Huang, W. Highly efficient application of Mg/Al layered double oxides catalysts in the methanolysis of polycarbonate / Huang, W., Wang, H., Zhu, X., Yang, D., Yu, S., Liu, F., Song, X. // Applied Clay Science. – 2021. – Vol. 202.

83. Kim, D. Kinetics of Polycarbonate Glycolysis in Ethylene Glycol / Kim, D.,
Kim, B., Cho, Y., Han, M., Kim, B.S. // Industrial & Engineering Chemistry. – 2009. –
Vol. 48. – P. 685–691.

84. Quaranta, E. Chemical Recycling of Poly(bisphenol A carbonate) by Glycolysis under 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene Catalysis / Quaranta, E., Minischetti, C.C., Tartaro, G. // ACS Omega. – 2018. – Vol. 3. – P. 7261–7268.

85. Emami, S. Benign and ecofriendly depolymerization of polycarbonate wastes into valuable diols using micro- and nano-TiO2 as the solid supports / Emami, S., Alavi Nikje, M.M. // Iranian Polymer Journal. – 2018. – Vol. 27. – P. 275-286.

86. Emami, S. Environmentally benign chemical recycling of polycarbonate wastes: comparison of microandnano-TiO2 solid support efficiencies / Emami, S., Alavi Nikje, M.M. // Green Process Synth. – 2018. – Vol. – P. 11.

87. Lin, C. (2006) Novel chemical recycling of polycarbonate (PC) waste into bishydroxyalkyl ethers of bisphenol A for use as PU raw materials / Lin, C., Lin, H., Liao, W.Z., Dai, S. // Green Chem. – 2006. – Vol. 9. – P. 38–43.

88. 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 / Oku, A., Tanaka, S., Hata, S. // Polymer. – 2000. – Vol. 41. – P. 6749–6753.

89. Коршунов М.В. Химический рециклинг поликарбонатов в среде двухатомных спиртов. / Коршунов М.В., Самуилов Я.Д., Самуилов А.Я. // Вестник технологического университета. – 2017. - № 20, 21. – С. 48-52.

90. 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.

91. Kurneshova, T.A. Kinetic regularities of Lewis Acid-catalysed glycolysis of polycarbonate. / 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. – 2023. – P. 10.

92. Sardon, H. Selective chemical upcycling of mixed plastics guided by a thermally stable organocatalyst / Sardon, H., Jehanno, C., Demarteau, J., Mantione, D., Arno, C., Ruipérez, F., Hedrick, J.L., Dove, A.P. // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – Vol. 133. – P. 10.

93. Jehanno, C. Synthesis of Functionalized Cyclic Carbonates through Commodity Polymer Upcycling / Jehanno, C., Demarteau, J., Mantione, D., Arno, M.C., Ruipérez, F., Hedrick, J.L., Dove, A.P., Sardon, H. // ACS Macro Lett. – 2020. – Vol. 9. – P. 443–447.

94. Saito, K. From Plastic Waste to Polymer Electrolytes for Batteries through Chemical Upcycling of Polycarbonate / Saito, K., Jehanno, C., Meabe, L., Olmedo-Martínez J.L., Mecerreyes D., Fukushima K., Sardon H. // Journal of Materials Chemistry A. – 2020. – Vol. 8. – P. 7.

95. Li, B. Process Analysis of Controllable Polycarbonate Depolymerization in Ethylene Glycol / Li, B., Xue, F., Wang, J., Ding, E., Li, Z. // Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology. – 2014. – Vol. 33. – P. 39-50.

96. Nifant'ev, I.E. Chemical recycling and upcycling of poly (Bisphenol A carbonate) via metal acetate catalyzed glycolysis / Nifant'ev, I.E., Tavtorkin, A.N., Tavtorkin, A.N., Ivchenko, P.V. // Polymer Degradation and Stability. – 2023. – Vol. 207. – P. 39-50.

97. Pant, D. Polycarbonate Waste Management using Glycerol. Process Safety and Environmental Protection. – 2016. – Vol. 100. – P. 281–287.

98. Beneš, H. Medium chain glycerides of coconut oil for microwave enhanced conversion of polycarbonate into polyols / Beneš, H., Paruzel, A.; Trhlíková, O., Paruzel, B. // European Polymer Journal. – 2017. – Vol. 86. – P. 173–187.

99. CHEMPOINT. Sokalan CP 9. – 2005-2025. - <u>https://www.chempoint.com/en-</u> <u>ca/products/basf/sokalan-acrylic-polymers/sokalan-acrylic-polymers/sokalan-cp-9</u> [дата обращения 05.12.2024]

100. Староверов Д.В. Промышленная органическая химия. Лабораторный практикум / Староверов Д.В., Козловский Р.А., Козловский И.А. // РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2013. - С. 68.

101. Джабаров Г.В. Научные основы переработки твердых отходов полиэфиров. - Диссертация на соискание степени кандидата химических наук. – Москва, 2022.

102. Анисимов В.В. Синтез и особенности спекания порошков в системе ZnO-SnO₂, полученных золь-гель методом. - Диссертация на соискание степени кандидата технических наук. – Москва, 2022.

103. Ю.Г. Фролов. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперстные системы // ООО ТИД «Алянс». - 2004. – С. 464.

104. А.В. Протопопов. Лекции по коллоидной химии // Кафедра ТППиЭ. - 2013. – С.104.

105. АЛХИМИК. Химическая связь. Глава 7. Ионная связь. – 2004. - <u>http://www.alhimik.ru/stroenie/gl_7.html</u> [дата обращения 10.12.2024]

106. Е.В. Ушакова. Введение в физику твердого тела: конспекты лекций. Учебное пособие // СПб: Университет ИТМО. - 2015. – С. 97.

107. Kamprad, N. Adhesion strategies of Dictyostelium discoideum – a force spectroscopy study/ Kamprad, N., Witt, H., Schröder, M., Kreis, C.T., Bäumchen, O., Janshoff, A., Tarantola, M. // Nanoscale. – 2018. – Vol.10. – P. 22504-22519.

108. ChemSpider. Search and chemistry. – 2025. - <u>https://www.chemspider.com/</u> [дата обращения 06.08.2024]

109. Schmid, R., A new table of the thermodynamic quantities of ionic hydration: values and some applications (enthalpy-entropy compensation and Born radii) / Schmid, R., Miah, M.A., Sapunov, V.N. // Chem. Phys. – 2000 – Vol. 2 – P. 97-102.

110. Акимова Т. И. Основы супрамолекулярной химии: учебное пособие. В двух частях. Часть 1 // Владивосток: Издательство Дальневосточного федерального университета. - 2021. – С. 147.

111. Formo, M.W. Ester Reaction of Fatty Materials // The journal of the american oil chemists' society. - 1957 – Vol. 31. – P. 548-559.

112. Kinage, A.K. Highly selective synthesis of mono-ethylene glycol phenyl ethers via hydroxyalkoxylation of phenols by cyclic carbonates using large pore zeolites / Kinage, A.K., Gupte, S.P., Chaturvedi, R.K., Chaudhari R.V. // Catalysis Communications. – 2008. - Vol. 9. – P. 1649–1655.

113. Carlson, W.W. Hydroxyalkylation with Cyclic Alkylene Esters. I. Synthesis of Hydroxyethylapocupreine / Carlson, W.W., Cretcher L.H. // J. Am. Chem. Soc. – 1947. - Vol. 69. – P. 1952-1955.

114. Pearson, R.G. Hard and Soft Acids and Bases // J. Am. Chem. Soc. - 1963. - Vol. 85 (3533).

115. P. Tundo, L. Rossi, A. Loris, J. Org. Chem. – 2005. – Vol. 70 (2219).