ОТЗЫВ

официального оппонента Степачёвой Антонины Анатольевны
о диссертационной работе Курнешовой Татьяны Андреевны «Разработка каталитического процесса переработки поликарбонатов»
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 2.6.10 – Технология органических веществ

Проблема переработки полимерных отходов становится все более острой в современном мире. Масштабное накопление пластиков наносит вред окружающей среде, загрязняя почву, воздух- и воду. Поликарбонат – термопластичный полимер с уникальными физико-химическими свойствами, который широко используется в различных областях жизни человека. Особое внимание поликарбонаты получили из-за высокой прочности, устойчивости к температурным воздействиям, а также прозрачности. Тем не менее повсеместное использование поликарбонатов ведет к накоплению полимерных отходов. Несмотря на тенденцию вторичного применения пластиков и включения отходов в производственный цикл, темпы переработки и накопления отходов сильно разнятся. Кроме того, при физической (механической) переработке (через литье под давлением, экструзию или термоформование) поликарбонат может терять свои свойства, в частности, прозрачность, что сужает возможности его использования. Также поликарбонат может подвергаться частичной деградации при воздействии УФ-излучения. Химическая переработка с возможностью получения из полимерных отходов мономеров или других продуктов с высокой добавленной стоимостью, несмотря на высокие капитальные затраты, может стать отличной альтернативой механической переработке. В условиях растущего экологического кризиса внедрение химических методов переработки пластиков становится необходимым шагом к устойчивому развитию, сохранению природных ресурсов и переходу к экономике замкнутого цикла. Вышеизложенное позволяет утверждать, что диссертационная работа Курнешовой Татьяны Андреевны, выполнена на **актуальную** тематику.

Целью диссертационного исследования является установление закономерностей кислотного- и основно-каталитических процессов гликолиза бисфенольного поликарбоната. **Задачи**, поставленные в работе:

1. разработка методов анализа реакционной массы, полученной при гликолизе поликарбоната;

2. установление закономерностей образования бисфенола А, этиленкарбоната и их эфиров;

3. установление механизмов действия кислотных (кислоты Льюиса) и основных каталитических систем гликолиза вторичных поликарбонатов;

4. разработка математической модели процесса гликолиза поликарбоната;

5. оптимизация условий растворения (гликолиза) поликарбоната под действием кислотных и основных катализаторов;

6. оценка возможности использования продуктов гликолиза поликарбоната в синтезе новых соединений (эпоксидных смол).

Цель и задачи, сформулированные автором диссертационной работы, а также положения, выносимые на защиту, **соответствуют** паспорту специальности 2.6.10 Технология органических веществ в пунктах: 4. Разработка технологий получения мономеров и иных органических полупродуктов для получения полимерных продуктов; 5. Разработка, исследование и создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их основе. Исследование механизмов, кинетики и термодинамики химических процессов для разработки новых технологий. Разработка сопряженных химических технологий получения органических веществ; 6. Математическое моделирование и оптимизация процессов химической технологии органических веществ, протекающих в отдельных аппаратах, технологических подсистемах и технологии в целом; 11. Разработка химических технологий переработки некондиционных и/или запрещенных к использованию органических веществ, а также их смесей в соответствии с принципами «зеленой химии».

Представленная диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, приложений, списка использованных источников, включающего 115 наименований. Работа изложена на 202 страницах, содержит 133 рисунка, 36 таблиц, 7 приложений.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определена степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены методология и методы исследования, обозначены основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна, степень достоверности, научная и практическая значимость полученных результатов, дана общая характеристика структуры работы.

В первой главе приведен обзор литературных источников, в которых рассмотрены методы получения поликарбонатов и объемы их производства в мире, основные методы вторичного использования поликарбонатных отходов. Приведено сравнение механической и химической переработки поликарбонатных отходов, а также основных методов термохимической и химической переработки. Особое внимание уделяется процессам химической деградации поликарбонатов (гидролизу, аминолизу, алкоголизу, гликолизу).

Дана оценка влияния условий и катализаторов химической деструкции поликарбонатов. Рассмотрены основные механизмы указанных процессов и математические модели, описывающие декомпозицию поликарбонатов с использованием различных деполимеризующих агентов. В конце главы приведено сравнение методов химической декомпозиции поликарбонатов и определена перспективность исследования процессов гликолиза.

Во второй главе диссертации описаны методики исследования, в том числе методики проведения гликолиза поликарбоната на основе бисфенола А, методики разделения и исследования качественного и количественного состава реакционной смеси, методика синтеза эпоксидно-диановых смол из продуктов гликолиза.

В третьей главе приводятся результаты экспериментальных исследований гликолиза поликарбонатов на основе бисфенола А, установлены закономерности гликолиза поликарбоната в присутствии кислот Льюиса и основных катализаторов. Изучено влияние условий проведения процесса (температуры, соотношения этиленгликоль/поликарбонат) на скорость гликолиза поликарбоната. Проведена оценка влияния катионов и анионов, присутствия сокатализатора, деполимеризующих агентов и антикоагулянтов на скорость кислотно- и основно-каталитического гликолиза поликарбоната и выход продуктов. Описан эффект структуры и предварительной деградации сырья на процесс деполимеризации поликарбоната. Проведено исследование твердых образцов поликарбонатов, подвергшихся гликолизу при различном времени обработки и типе катализатора. Предложены вероятные механизмы процессов гликолиза поликарбоната на основе бисфенола А в присутствии кислотных и основных катализаторов. Приведено описание математической модели гликолиза в присутствии кислотных и основных катализаторов, оценена сходимость модели с экспериментальными данными и рассчитаны основные параметры процесса.

В четвертой главе приведены технологическая схема основно-катализируемого гликолиза поликарбонатов и ее описание, а также расчет материальных балансов кислотно- и основно-катализируемых процессов.

Пятая глава посвящена описанию синтеза эпоксидно-диановых смол из продуктов гликолиза поликарбонатов, а также исследованию их физико-химических свойств.

В заключении приводятся основные выводы по работе.

Новизна работы определяется следующими полученными результатами:

1. Впервые проведена систематизация процессов кислотно-основного каталитического гликолиза поликарбоната на основе бисфенола А и установлены схожие механизмы действия кислотных и основных катализаторов на процесс деполимеризации.

2. Разработана новая универсальная математическая модель гликолиза поликарбонатов, позволяющая с высокой сходимостью описывать как кислотный, так и основный гликолиз.

3. Предложен новый способ химической переработки отходов поликарбонатов на основе бисфенола А, позволяющий регулировать состав продуктов деполимеризации, которые в дальнейшем могут быть использованы для синтеза эпоксидно-диановых смол.

Все указанные результаты являются новыми, а их **достоверность** подтверждается использованием современных физических и физико-химических методов анализа, применением поверенного оборудования, а также согласованностью. Результаты диссертационной работы прошли апробацию на значимых международных и всероссийских научных конференциях, таких как Международный молодежный научный форум «Ломоносов», Международная молодежная научная конференция «Нефть и газ», Международная конференция по химическим реакторам «ХИМРЕАКТОР», Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК и приравненных к ним, 14 тезисов докладов на конференциях.

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в установлении зависимостей получения продуктов деполимеризации поликарбонатов и их дальнейших превращений от катализатора, установлении влияния ионов металлов на скорость деполимеризации, а также в разработке универсальной математической модели деполимеризации поликарбонатов. **Практическая значимость** работы состоит в создании способа переработки поликарбонатных отходов, позволяющего регулировать состав продуктов с дальнейшим их использованием для получения полимеров и смол.

По диссертационной работе имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. Текст диссертации содержит большое количество опечаток и несогласованных предложений: стр. 8 «…все ведущие экономики мира уже сейчас начали переходить от линейной экономики к экономике замкнутого цикла, направленной *ни* на постоянное потребление природных ресурсов…», стр. 15 «…На полигонах ТКО отходы ПК крайне медленно *подвергается* биодеструкции…», там же «Наиболее распространённый из способов утилизации пластиковых отходов и позволяющий минимизировать их объем – термическое разложения (*сжигания*)», там же «…кроме того, безвозвратно теряется ресурсный и *энергетических* потенциал…», стр. 16 «…в связи с этим, *физико-механических* свойства получаемого вторичного пластика», стр. 38 «Также в статье описан процесс амминолиза композитных материалов, *содержащие* ПК», стр. 42 «Учеными в разное время проводились исследования как некаталического, так и *не каталитического* алкоголиза»

(вероятно, имеется в виду каталитического), стр. 47 «Было установлена, что с повышением в составе катализатора концентрации $FeCl_3$ положительно влияет на скорость конверсии ПК и выход БФА» (предложение не согласовано), стр. 48 «Реакция метанолиза протекала *по первому порядка*…», стр. 49 «…связывание *эфирные* группы ПК оксианионами…», стр. 55. «*Слоистые двойные гидроксидов и оксидов* Mg и Al…», стр. 62 «Для получения ПУ проводили реакцию с очищенным БГЭ-БФА (БГПБФА) и *метилендифенилендиизоцианат* (МДИ) и *диметилформамид* (ДМФА)…», стр. 63 «…с использованием в качестве деполимеризующих агента диолов с различной *длинной* углеродной цели…», стр. 64 «Контроль реакции можно осуществлять с помощью температуры, чем она выше, тем меньшей молекулярной массы *образуется олигомеров*», стр. 65 «Цель данного метода переработки ПК заключалась в получении *полиольный продуктов*, *пригодены* для замены нефтехимических полиолов в полиуретановых составах», стр. 67 «ЭГ или метанол проникает в частицу ПК (набухание) и *случайное расщепление* до растворимого твердого олигомера», стр. 71 «Отвечает принципам *экономике* замкнутого цикла», стр. 88 «Затем полученный раствор фильтруем с помощью *обогреваем* воронки…», там же «Затем полученные кристаллы промывали дистиллированной водой при 50°С *и затем так отфильтровывать кристаллы* БФА не остужая раствор» (предложение не согласовано), стр. 89 «…полученного по *методики* 2.2.6…», стр. 101 «…без визуальной химической *деструкцией*…»,там же «…об свидетельствует пик..» (об этом?), стр. 120 «Скорость *расходование* ПК…», стр. 125 «Также было установлено, что *третьем* продуктом…», стр. 147 «Усиление скорости процесса может быть связано с *оттягивание* электронной плотности…», стр. 148 «Пики на 5,9 мин *соответствует* ЭК…», стр. 149 «…скорость деполимеризации ПК определяется диффузионным фактором … и химической *активность* катиона металла», там же «Электрофильная активность атомов углерода в ЭК зависит от *гибритизации* атома углерода», стр. 151 «…скорость которой возрастает при *щелочного* гликолизе ПК», стр. 167 «Для подтверждения *теория* влияния…», стр. 183 «Рисунок 133 – Образцы эпоксидной смолы: а – *слома* №1» (вероятно, смола).

2. В литературном обзоре есть путаница в процессах гидролиза и гликолиза. Например, на странице 29 написано «Как было отмечено в случае некаталитического *гликолиза*…», хотя параграф посвящен гидролизу. Аналогично на стр. 55 «*Гидролиз* – процесс разрушения полимерной цепи ПК…», но в параграфе рассматривается гликолиз. На стр. 64 «Частным случаем *гидролиза* является глицеролиз…», опять же обсуждается гликолиз.

3. Приведенное в пункте 3.1 исследование ИК-спектров вторичных поликарбонатов само по себе не является обоснованием преимущества химической

переработки полимера перед механической, а лишь подтверждает химическую деградацию пластика под действием УФ излучения и обосновывает ограничения его вторичного использования.

4. В пункте 3.2 практически не обсуждается влияние катализаторов на процесс гликолиза поликарбоната. Чем был обусловлен выбор катализаторов? Почти все исследуемые катализаторы, кроме КОН, являются кислотами Льюиса. Как сила кислот Льюиса влияет на выход БФА и конверсию поликарбоната? Не обсуждается использование ацетатов цинка, кобальта и марганца, хотя выход БФА в их присутствии тоже довольно высокий. Почему для дальнейших исследований были выбраны хлориды цинка и железа? Какое влияние оказывает катион металла в кислотных катализаторах на скорость деградации поликарбоната? Так же не понятно, чем обусловлен выбор концентрации катализатора 0,2 масс. %?

5. В пункте 3.3 не обсуждается, почему сотовый поликарбонат деградирует с такой высокой скоростью по сравнению с другими образцами? Почему при кислотном катализе для сотового поликарбоната наблюдается увеличение массы на начальном этапе гликолиза?

6. При анализе твердых образцов поликарбонатов после гликолиза методом МАЛДИ-МС наблюдаются явные отличия в масс-спектрах (в интенсивности пиков) при кислотном и основном катализе. Эти различия говорят о разных механизмах деструкции поликарбоната (в особенности при образовании нерастворимых и растворимых олигомеров). Данный аспект не затрагивается при обсуждении результатов.

7. При обсуждении рисунка 71, что понимается под индукционным периодом? При 165 и 190 ºС периода индукции практически не наблюдается, при 170 и 180 ºС он ярко выражен. С чем это может быть связано? С чем связана такая низкая скорость растворения полимера при 170 ºС? На этом же рисунке сравнивать ход кинетических кривых при высоких конверсиях практически не имеет смысла, особенно говоря о скорости, так как для всех случаях видно замедление реакции. Причем при низких температурах это замедление больше, чем при высоких, что вполне закономерно.

8. Почему при изучении основно-катализируемого гликолиза были подробно рассмотрены карбонаты и КОН? Фосфат калия также показал высокий выход БФА. Если анион не оказывает влияния на скорость деградации поликарбоната, то каково его влияние на соотношение образующихся продуктов?

9. Верно ли обозначены константы k_4 и k_5? На мой взгляд, это должны быть константы образования МГЭ-БФА и БГЭ-БФА, а не константы образования БФА и МГЭ-БФА.

10. Указано, что для математического описания использовалась модель сжимающегося ядра. Однако, как таковой этой модели не наблюдается. В этом случае в расчет должен был включаться радиус частицы поликарбоната.

Приведенные замечания **не влияют** на положительную оценку работы, а вопросы носят дискуссионный характер. Автореферат и публикации, полностью **отражают** содержание, основные результаты и выводы диссертационного исследования.

Считаю, что диссертация Курнешовой Татьяны Андреевны на тему «Разработка каталитического процесса переработки поликарбонатов» представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную самостоятельно на высоком научном уровне на актуальную тему.

Диссертация **соответствует** требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом и.о. ректора №103 ОД от 14.09.2023 г. (в текущей редакции), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Курнешова Татьяна Андреевна **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10 Технология органических веществ.

Официальный оппонент:
кандидат химических наук (02.00.15-Кинетика и катализ),
доцент, доцент кафедры биотехнологии,
химии и стандартизации
ФГБОУ ВО «Тверской государственный
технический университет» Степачёва Антонина Анатольевна

«4» июня 2025 г.

Почтовый адрес – 170026, г. Тверь, наб. А.Никитина, 22
E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru
Тел.: +7(4822)789348

Подпись к.х.н., доцента А.А. Степачёвой заверяю,
Ученый секретарь ученого совета ФГБОУ ТвГТУ
Доктор технических наук, профессор _____ / А.Н. Болотов /
М.П.