На правах рукописи

КОРШУНОВ МАКСИМ ВИТАЛИЕВИЧ

ХИМИЧЕСКИЙ РЕЦИКЛИНГ ПОЛИКАРБОНАТОВ ПУТЕМ ГИДРОЛИЗА И АЛКОГОЛИЗА В ОДНО- И ДВУХАТОМНЫХ СПИРТАХ

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань - 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор, Самуилов Яков Дмитриевич

Официальные оппоненты:

Семенычева Людмила Леонидовна, доктор химических наук, научно-исследовательский институт химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», заведующая лабораторией нефтехимии;

Данилов Владимир Александрович, кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова», доцент кафедры физической химии и высокомолекулярных соединений;

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва.

Защита диссертации состоится «25» сентября 2019 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета, А–330.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, ауд. А-330, ученый совет. В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), представившего отзыв (п.28 положения о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте http://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=287879

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук Елена Николаевна Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Предотвращение загрязнения окружающей среды отходами полимерных материалов является одной из актуальных задач современности. Ежегодно количество полимерных отходов увеличивается на миллионы тонн. Накопление полимерных отходов в окружающей среде приводят к изменениям в атмосфере, гидросфере, литосфере. Все это вызывает тяжелый стресс мировой экосистемы. Негативные явления, связанные с изменениями в окружающей среде под действием полимерных отходов, отрицательно влияют на жизнедеятельность всех живых организмов.

Среди различных полимерных материалов важное значение приобрели поликарбонаты, производство которых возрастает из года в год. Количество отходов поликарбонатов сегодня исчисляется сотнями тысяч тонн в год.

Предложены различные подходы к утилизации отходов поликарбонатов. Метод захоронения можно считать крайне неудачным. В окружающей среде поликарбонаты медленно гидролизуются с образованием бисфенола А. Ввиду его высокой токсичности, попадание его в живые организмы считается недопустимым.

Сжигание поликарбонатов приводит к потере потенциального химического сырья, которое может быть получено из него. Пиролиз пирокарбонатов приводит к сложной смеси соединений, которая не находит квалифицированного применения.

Предложен ряд химических методов переработки поликарбонатов, таких как гидролиз, алкоголиз. Эти реакции проводились в широких температурных интервалах, с использованием катализаторов различных классов. В одних случаях они проводили к получению олигомеров. В ряде других - к продуктам глубокой деструкции. Разработка методов переработки поликарбонатов велась без учета конкретных механизмов превращений, их кинетических параметров активации и термодинамических параметров реакций. В этих работах не учитывалось также влияние ассоциированной структуры поликарбонатов на возможность проведения химических превращений с их участием. Поэтому разработка опирающихся на научно обоснованную базу методов химической переработки отходов поликарбонатов с образованием соединений, исключающих их попадание в окружающую среду, и которые могут быть повторно использованы в химической промышленности, является важной и актуальной.

Целью настоящей работы явилось разработка научно обоснованных методов алкоголиза поликарбонатов, позволяющих получить продукты, которые могут быть повторно использованы для получения полимерных материалов.

Для достижения этой цели было необходимо решить следующие задачи:

- На основе квантово-химического изучения метанолиза модельного соединения – диэтилкарбоната – выяснить механизм превращений в некаталитических условиях, при катализе основанием Льюиса - метилатом натрия, и кислотой Льюиса - ацетатом цинка. На основе полученных данных выбрать наиболее пригодный для практических целей вариант алкоголиза;
- Экспериментально изучить метанолиз и гидролиз поликарбонатов и выявить различия в их протекании;

- Экспериментально установить возможные различия в метанолизе и гликолизе поликарбонатов;

- При обнаружении низкой селективности гликолиза поликарбонатов, разработать методы ее повышения.

Научная новизна. Квантово-химическими расчетами установлены механизмы некаталитического, катализируемого кислотой Льюиса – ацетатом цинка, катализируемого основанием Льюиса – метилатом натрия - метанолиза модельного соединения – диэтилкарбоната. Установлено, что некаталитические и катализируемые ацетатом цинка превращения требуют преодоления высоких энергетических барьеров и могут протекать только при повышенных температурах. Катализируемый метилатом натрия метанолиз протекает через низкий энергетический барьер, и не требует использования высоких температур.

Установлено, что реакции с участием поликарбонатов требуют предварительного разрушения их ассоциированной структуры, что достигается использованием растворителей с повышенной основностью.

Выявлено, что метанолиз поликарбонатов в присутствии метилата натрия, приводящий образованию с высоким выходом бисфенола А и диметилкарбоната, мало чувствителен к изменению температуры, концентрации катализатора.

Показано, что щелочной гидролиз поликарбонатов приводит к образованию с высокой селективностью бисфенола А. Скорость гидролиза возрастает с увеличением концентрации катализатора и температуры.

Установлено, что гликолиз поликарбонатов в условиях основного катализа в среде этиленгликоля, 1,2-пропиленгликоля протекает неселективно, и приводит к образованию смеси, состоящей из бисфенола А и его моно- и бис-эфиров с гликолями. Эти реакции ускоряются микроволновым излучением.

Обнаружено, что гликолиз поликарбонатов в условиях основного катализа в среде этиленгликоля в присутствии мочевины протекает селективно. В этих условиях с высоким выходом образуется бис-(2-гидроксиэтиловый эфир) бисфенола А.

Теоретическая и практическая значимость.

Выявлены закономерности метанолиза поликарбонатов в условиях катализа метилатом натрия, позволяющие получать с высоким выходом бисфенол А и диметилкарбонат.

Выявлены закономерности гидролиза поликарбонатов в условиях катализа гидроксидом натрия, позволяющие получать с высоким выходом бисфенол А.

Разработан высокоселективный метод трансформации поликарботанов в бис-(2-гидроксиэтиловый эфир) бисфенола А.

Положения, выносимые на защиту:

Механизмы, кинетические и термодинамические параметры метанолиза модельного соединения – диэтилкарбоната – в некаталитических условиях и при катализе кислотой Льюиса – ацетатом цинка, и основанием Льюиса – метилатом натрия.

Разрушение ассоциированной структуры поликарбонатов как фактор, определяющий возможность протекания реакций с их участием.

Различия в протекании метанолиза и гидролиза поликарбонатов в условиях основного катализа.

Различия в протекании метанолиза и гликолиза поликарбонатов в условиях основного катализа.

Высокоселективный метод гликолиза поликарбонатов, приводящий к образованию бис-(2-гидроксиэтиловый эфира) бисфенола А.

Методология и методы исследования. Методология работы включала теоретическое исследование алкоголиза органических карбонатов в различных условиях, выборе наиболее приемлемого для практических целей варианта, экспериментальное подтверждение полученных заключений и экспериментальное выявление факторов, влияющих на метанолиз и гидролиз поликарбонатов.

Для изучения механизмов и термодинамических параметров активации и реакции модельных превращений использовался квантово-химический метод функционала плотности B3LYP. Для определения состава и идентификации полученных соединений использовались элементный анализ, газожидкостная хроматография, ИК-, ^{1}H ЯМР, хромато-масс спектроскопия.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных в работе результатов обеспечено использованием современных методов исследования структуры химических соединений, таких как хромато-масс-, ИК-, ^{1}H-ЯМР- спектроскопия, элементный анализ, воспроизводимость результатов.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на конференциях: V Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2017); Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединения и полимеров (Москва, 2017); IX Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2018); Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы науки о полимерах- 2018» (Казань, 2018); IV Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемерово, 2018).

Публикации. По результатам исследований, изложенных в диссертации, опубликовано 9 работ, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 5 тезисов докладов на конференциях различных уровней.

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментов, обработке и анализе полученных результатов, подготовке к публикации текстов статей и тезисов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 166 страницах и включает введение, обзор отечественной и зарубежной литературы, экспериментальную часть, результаты экспериментов и их обсуждение, список литературы. Работа содержит 23 таблицы и 56 рисунков. Список использованной литературы включает 184 наименования.

В руководстве диссертационной работой принимал участие к.х.н., доц. Самуилов А.Я.

Работа выполнена на кафедре технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Работа выполнена в рамках государственного задания 2017-2019 г.г. (Инициативный научный проект №10.4763.2017/8.9) «Структурированные полимер-полимерные и метаполимерные композиционные материалы: исследование свойств и прогнозирование их адгезионных характеристик».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Литературный обзор

Представлен аналитический обзор зарубежной и отечественной литературы относительно объемов производства поликарбонатов, методов их получения, современных данных и прогнозов по количеству отходов поликарбонатов, описаны основные методы рециклинга.

Глава 2. Экспериментальная часть

Описаны характеристики основных веществ, методики квантово-химических расчетов, методики синтеза и идентификации полученных продуктов.

Глава 3. Обсуждение результатов

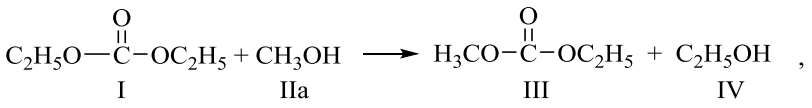
С точки зрения химизма процесс алкоголиза поликарбонатов (ПК) представляет собой разрушение карбонатной группы при воздействии спиртов. Некаталитический алкоголиз ПК с позиций промышленной органической химии является более привлекательным, чем каталитический, поскольку при его использовании исчезают проблемы с отделением катализатора от продуктов реакции, его нейтрализации.

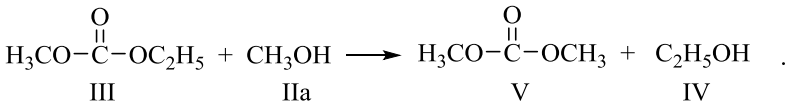
До настоящего времени в литературе не описан ни механизм, ни термодинамические параметры данных процессов. Термодинамическое описание этих реакций приобретает особую важность для целенаправленного управления процессом. Интерпретация механизма этих реакций осложняется тем, что спирты представляют собой сильно ассоциированные соединения, в которых доля мономерных спиртов мала. Поэтому возникает необходимость выяснения вопроса о возможности участия ассоциатов спиртов в алкоголизе поликарбонатов.

С целью изучения механизма и термодинамических параметров некаталитического алкоголиза ПК нами с помощью квантово-химического метода B3LYP/6-311++G(df,p) была изучена модельная реакция - переэтерификация диэтилкарбоната метанолом.

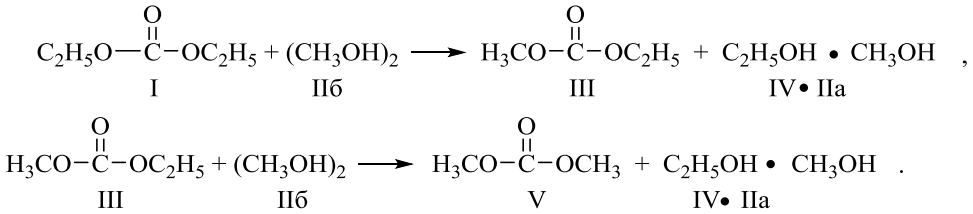
Некаталитическое взаимодействие диэтилкарбоната с метанолом по механизму нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода

Проведенное квантово-химическое изучение некаталитической реакции диэтилкарбоната с мономером метанола показало, что взаимодействие включает следующие стадии:





Спирты в жидкой фазе представляют собой сильно ассоциированные соединения. Было показано, что ассоциаты метанола по сравнению с мономером проявляют повышенные донорно-акцепторные и кислотно-основные свойства. Это давало основание предполагать, что димер метанола будет проявлять в изучаемом превращении повышенную активность. С целью проверки этого положения была изучена реакция переэтерификации диэтилкарбоната с участием димера метанола. Реакция протекает через те же самые стадии что и с мономером метанола, а продуктом является водородносвязанный комплекс метанола и этанола:



В таблице 1 приведены термодинамические параметры активации и реакции рассматриваемых превращений.

Таблица 1. Термодинамические параметры активации и реакций переэтерификации диэтилкарбоната мономером и димером метанола, протекающих по механизму нуклеофильного замещения

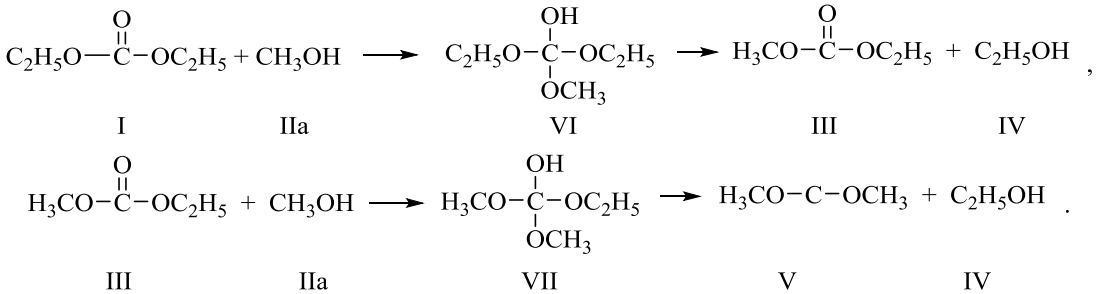
Реакция	$\Delta G^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль·К)	ΔG, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль·К)
I+IIа→ III+IV	251.2	202.9	-161.6	12.5	11.8	-2.0
III+IIа→V+IV	237.8	190.9	-157.2	-11.8	-12.7	-2.8
I+IIб→ III+VI	233.6	163.2	-236.5	8.3	1.5	-22.9
III+IIб→V+VI	229.9	161.7	-228.9	-2.4	0.1	8.3

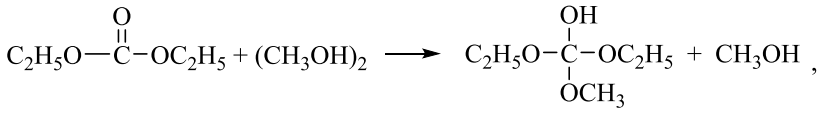
Как видно из таблицы 1, кинетически во всех случаях реакции с участием димера метанола являются более предпочтительными, чем реакции с мономером.

Процесс переэтерификации диэтилкарбоната может протекать и по другому механизму – «присоединения-отщепления». Дальнейшие исследования были направлены на изучение данного механизма.

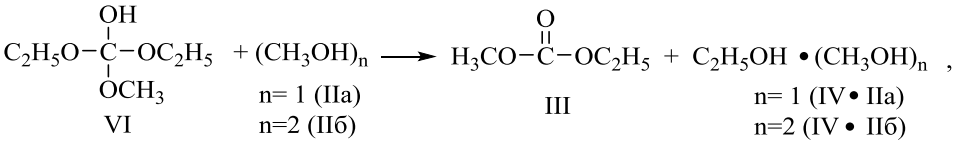
Переэтерификации диэтилкарбоната метанолом по механизму «присоединения-отщепления»

Переэтерификация диэтилкарбоната мономером и димером метанола по механизму «присоединения-отщепления» протекает по следующим схемам:

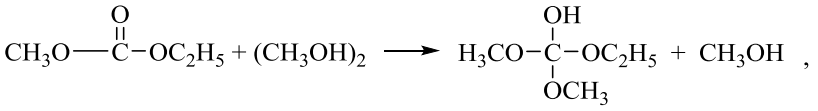




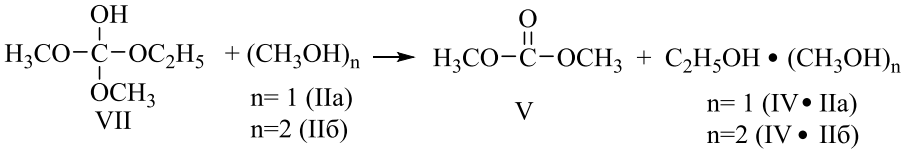
I IIб VI IIa



VI n= 1 (IIa) n=2 (IIб) III n= 1 (IV• IIa) n=2 (IV • IIб)



III IIб VII IIa



VII n= 1 (IIa) n=2 (IIб) V n= 1 (IV• IIa) n=2 (IV • IIб)

В таблице 2 приведены термодинамические параметры активации и реакции рассматриваемых превращений.

Таблица 2. Термодинамические параметры активации и реакций переэтерификации диэтилкарбоната, протекающей по механизму «присоединения – отщепления» с участием мономера и димера метанола

Реакция	$\Delta G^{\neq}$, кДж/ моль	$\Delta H^{\neq}$, кДж/ моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/ (моль·К)	ΔG, кДж/ моль	ΔH, кДж/ моль	ΔS, Дж/ (моль·К)
I+IIa→VI	223	171.7	-171.9	112.8	61.1	-173.3
I+IIб→VI+IIa	180.6	108.7	-241.2	100.9	78.3	-75.6
VI→III+IV	115.7	113.3	-8.0	-100.3	-49.2	171.2
VI+IIa→III+IV·IIa	95.6	48.5	-157.8	-85.7	-65.3	68.8
VI+IIб→III+IV·IIб	72.9	9.9	-211.3	-92.3	-87.5	16.4
III+IIa→VII	220.1	169.8	-168.8	91.6	37.9	-179.9
III+IIб→VII+IIa	177.1	106	-238.7	79.7	55.5	-82.4
VII→V+IV	122.2	123.7	5.0	-103.4	-50.6	177.1
VII+IIa→V+IV·IIa	95.5	48.3	-158.8	-89	-66.6	74.7
VII+IIб→V+IV·IIб	113.9	53.9	-201	-95.4	-88.8	22.3

Как видно из таблицы 2, образование соединений (VI) и (VII) сопровождается достаточно высоким активационным барьером, который обусловлен, в основном, энтальпийной составляющей. Превращение соединений (VI) и (VII) в соединения (III) и (V) протекают через меньший свободно энергетический барьер, обусловленный, главным образом, энропийным фактором, причем в обоих случаях высота свободно энергетического барьера уменьшается по мере увеличения степени ассоциации метанола, вовлекаемому в реакцию.

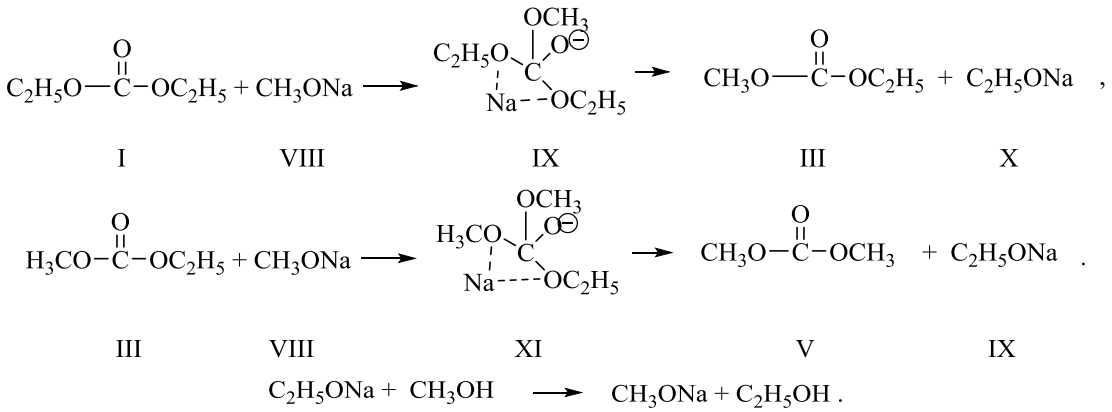
Образование соединений (VI) и (VII) протекает с повышением свободной энергии, которая уменьшается по мере увеличения степени ассоциированности метанола. Таким образом, данная стадия будет являться лимитирующей, а

равновесие будет смещено в сторону исходных компонентов. Превращение соединений (VI) и (VII) в соединения (III) и (V) протекают с понижением свободной энергии, причем наиболее выгодным является превращение, протекающее без участия спирта.

Таким образом, при взаимодействие диэтилкарбоната с метанолом по механизму нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода и по механизму «присоединения-отщепления» наблюдается кинетическая предпочтительность реакций с участием ассоциатов метанола. Следующим этапом являлось изучение влияния основного и кислотного катализа на механизм и термодинамические параметры рассматриваемых превращений.

Взаимодействие диэтилкарбоната с метанолом при катализе основанием Льюиса - метилатом натрия

Проведенное нами квантово-химическое изучение реакции показало, что реакции с участием метилата натрия протекают по механизму «присоединения-отщепления» с образованием тетраэдрических интермедиатов и включает следующие стадии:



Взаимодействие карбоната (I) с метилатом (VIII) приводит к предреакционному комплексу (IX), который претерпевает β-распад с разрывом связи *C-O* и превращается в метилэтилкарбонат (III) и этилат натрия (X).

Метилэтилкарбонат (III) взаимодействует с метилатом натрия с образованием интермедиата (XI), который превращается в диметилкарбонат (V) и этилат натрия (X). Регенерация катализатора – метилата натрия – происходит при взаимодействии этилата натрия с метанолом.

В таблице 3 приведены термодинамические параметры активации и реакций обсуждаемых превращений.

Таблица 3. Термодинамические параметры активации и реакций диэтилкарбоната с метилатом натрия

Реакция	$\Delta G^{\neq}$, кДж/ моль	$\Delta H^{\neq}$, кДж/ моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/ (моль·К)	ΔG, кДж/ моль	ΔH, кДж/ моль	ΔS, Дж/ (моль·К)
I+ VIII→IX	30.9	-26.4	-191.7	20.3	-35.5	-186.7
IX→ III+X	12.3	9.5	-9.6	-21.8	33.1	183.9
III+VIII→XI	24.8	-32.3	-191.5	20.5	-30.4	-170.9
XI→V+IX	3.9	-1.8	-18.9	-23.0	28.3	172.2

Как следует из данных таблицы 3, стадией, лимитирующей скорость реакции, является стадия образования биполярного интермедиата (IX). Эта стадия характеризуется отрицательной энтальпией активации. Положительная величина свободной энергии активации полностью обусловлена большой отрицательной величиной энтропии активации. Это обусловлено тем, что при образовании переходного состояния на пути к интермедиату (IX) теряются 3 поступательные и 3 вращательные степени свободы движения.

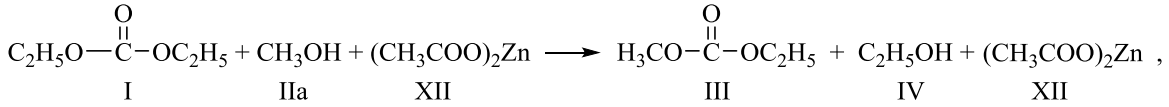
Стадия β-распада интермедиата (IX) характеризуется небольшими энтальпиями и энтропиями активации, что обуславливает незначительный барьер свободной энергии на пути ее протекания. Кинетически эта стадия является быстрой.

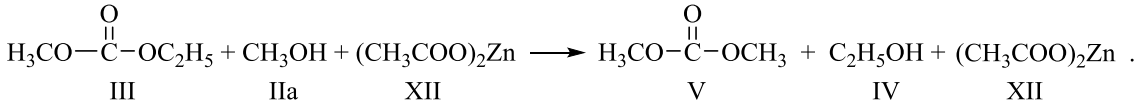
Термодинамические параметры активации стадий превращения метилэтилкарбоната (III) в диметилкарбонат (V) имеют подобные же закономерности.

Переэтерификации органических карбонатов катализируются также кислотами Льюиса. Среди них частое применение находят применение соединения цинка, как дешевых, доступных катализаторов. Поэтому следующим этапом являлось изучение реакции переэтерификации диэтилкарбоната метанолом при катализе кислотой Льюиса – ацетатом цинка.

Взаимодействие диэтилкарбоната с метанолом при катализе ацетатом цинка

Проведенное нами квантово-химическое изучение реакции диэтилкарбоната (I) с метанолом (IIa) при катализе ацетатом цинка (XII) показало, что взаимодействие протекает по типу нуклеофильного замещения S_N2 у sp^2-гибридного атома углерода карбоната (I) и протекает по следующим схемам:





В таблице 4 приведены термодинамические параметры активации и реакций обсуждаемых превращений.

Таблица 4. Термодинамические параметры активации и реакций превращений диэтилкарбоната с метанолом при катализе ацетатом цинка в газовой фазе при 298К

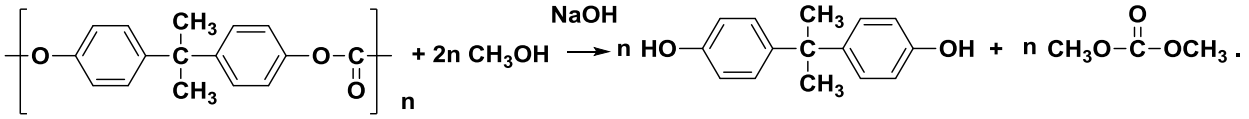
Реакция	$\Delta G^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль·К)	ΔG, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль·К)
I+IIa+XII→ III+IV+XII	235.8	138	-328	0.8	-0.5	-4.5
III+IIa+XII→ V+IV+XII	250	153.9	-322.4	-0.3	-0.3	-0.4

Термодинамические параметры реакций с участием ацетата цинка характеризуются небольшими энтальпиями и энтропии, что обуславливает малые величины свободных энергий.

Таким образом, реакция переэтерификации диэтилкарбоната метанолом в присутствии метилата натрия имеют более низкий активационный барьер и термодинамически являются более выгодными. Этот факт был использован нами в дальнейших экспериментальных исследованиях.

Экспериментальное исследование процесса алкоголиза поликарбонатов

На первом этапе нашей работы мы изучили влияние растворителей на метанолиз ПК, который протекает в соответствии со схемой:



Продуктами этого превращения являются 2,2-дифенилолпропан (БФА) и диметилкарбонат. В качестве катализатора использовали едкий натр, который при взаимодействии со спиртами способен образовывать алкоголяты. В таблице 5 приведены выходы БФА в зависимости от использованного растворителя.

Таблица 5. Выход БФА в зависимости от использованного растворителя при метанолизе поликарбоната. Время реакции 10 минут, температура 40°С, масса поликарбоната (0.02 моль в расчете на элементарное звено), NaOH ($3.7\cdot10^{-3}$ моль), CH_3OH (0.16 моль). Концентрация ПК во всех средах 24.8% масс.

№	Растворитель	Концентрация метанола, % масс.	Выход БФА, %	Сродство к протону растворителя, кДж/моль
1	Метанол	74.4	0	754.3
2	Толуол	24.8	30	784.0
3	1,4-Диоксан	24.8	75	797.4
4	Тетрагидрофуран	24.8	80	822.1

Из данных таблицы 5 и следует, что растворители оказывают очень сильное влияние на метанолиз ПК. Выход БФА возрастает с увеличением основности растворителей, количественной мерой которого является их сродство к протону. Чем выше сродство к протону (основность) растворителя, тем и больше выход БФА. ПК структурированы за счет водородных связей и π-π-взаимодействий. Чем выше основность растворителя, тем в большей мере разрушаются эти структуры.

Полученные данные свидетельствуют о том, что успех алкоголиза ПК в значительной степени зависит от того, насколько разрушена ассоциированная структура ПК. Если эта структура не разрушена, реакционные центры макромолекул ПК остаются недоступными для химических превращений, и протекание становится невозможным.

Образование БФА в процессе метанолиза ПК было доказано методами ИК-, ^{1}H-ЯМР-, масс-спектрометрии и на основании элементного анализа, диметилкарбоната – методом газовой хроматографии.

Далее мы кинетически изучили метанолиз ПК при разных температурах. Полученные нами данные приведены на рис. 1.

Данные рис. 1 указывают на то, что влияние температуры на метанолиз ПК в присутствии едкого натра как катализатора незначительно. Наблюдается лишь небольшое возрастание выхода БФА с увеличением температуры. Это согласуется с данными квантово-химических расчетов, которые показали, что энтальпии активации этих реакций малы.

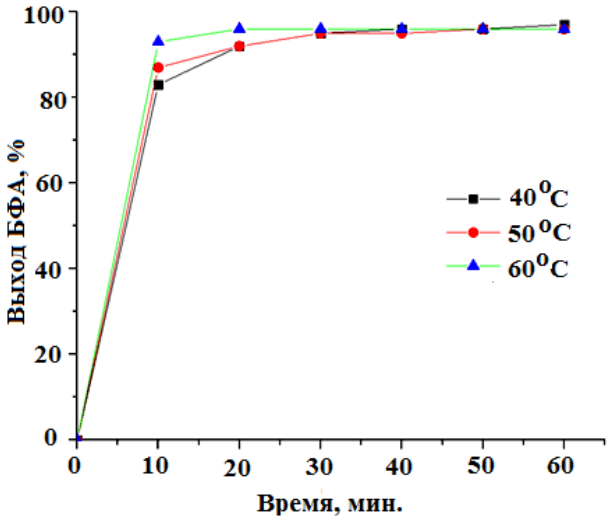


Рис. 1. Зависимость выхода БФА от времени метанолиза и температуры в ТГФ. Условия: масса поликарбоната - (0.02 моль в расчете на элементарное звено), NaOH - (0.50% масс., $2.5\cdot10^{-3}$ моль), CH_3OH - (0.16 моль), ТГФ - 10 г. Концентрация ПК 24.9%.

Изучение влияния концентрации ПК в тетрагидрофуране на скорость метанолиза в присутствии метилата натрия показало на существование экстремальной зависимости (рис. 2).

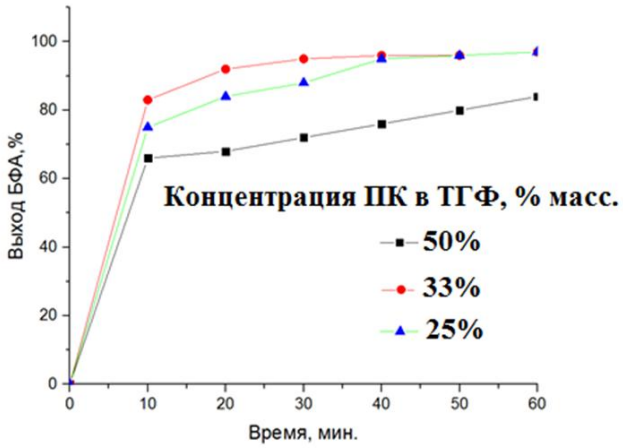


Рис. 2. Зависимость выхода БФА от времени метанолиза ПК при различных концентрациях ПК в ТГФ. Условия: NaOH - ($2.5\cdot10^{-3}$ моль), CH_3OH - (0.16 моль). 40°C.

Из данных рис. 2 видно, что для концентрированного раствора ПК в тетрагидрофуране (50%) наблюдаются самые низкие скорости накопления БФА. Это соответствует предположению, что в высококонцентрированных растворах

тетрагидрофурана происходит неполное разрушение ассоциированных структур ПК.

Понижение концентрации ПК приводит к ускорению накопления БФА. Наибольшие скорости накопления БФА происходят в 33% растворе ПК в тетрагидрофуране. Дальнейшее уменьшение концентрации ПК в тетрагидрофуране приводит, в соответствии с законом действующих масс, к понижению скорости накопления БФА. Таким образом, концентрация ПК в растворах является фактором, который влияет на скорость его алкоголиза.

Далее нами кинетически было изучено влияние концентрации катализатора – едкого натра – на выход БФА, продукта метанолиза ПК (рис. 3).

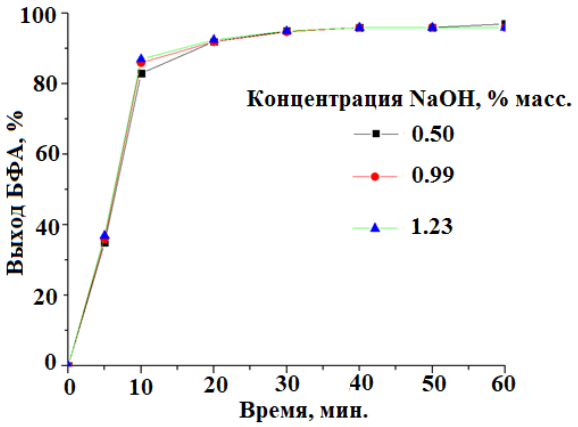
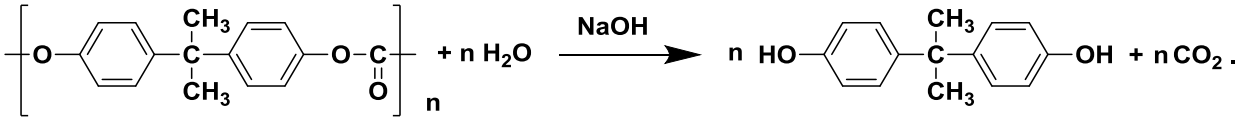


Рис. 3. Кинетические кривые накопления БФА в метанолизе ПК при разных концентрациях NaOH. Условия: масса поликарбоната - (0.02 моль в расчете на элементарное звено), CH_3OH - (0.16 моль), ТГФ - 10 г. 40ºС.

Из данных рис. 3 следует, что кинетические кривые накопления БФА, полученные при разных концентрациях катализатора практически совпадают друг с другом. Полученные результаты укакзывают на то, что в исследуемой реакции существует предварительная стадия, которая лимитирует скорость превращений, и она не связана с концентрацией катализатора. На наш взгляд, такой стадией может быть разрушение асоциированной структуры ПК.

Закономерности гидролиза поликарбоната

Суммарно процесс гидролиза ПК описывается уравнением:



Продуктами реакции являются только БФА и углекислый газ. Процесс является привлекательным с точки зрения регенерации БФА из отходов ПК. Нами было исследовано влияние различных факторов на катализируемый едким натром гидролиз ПК.

Щелочной гидролиз ПК (рис.4) протекает намного медленнее, чем катализируемый метилатом натрия метанолиз ПК. Даже через 8 часов при 80°С выход БФА не превышает 20%, в то время, как при щелочном метанолизе при 40°С за 10 минут выход БФА составляет 80%.

В отличие от метанолиза, щелочной гидролиз оказался чувствительным к температуре: с увеличением температуры выход БФА заметно увеличивается.

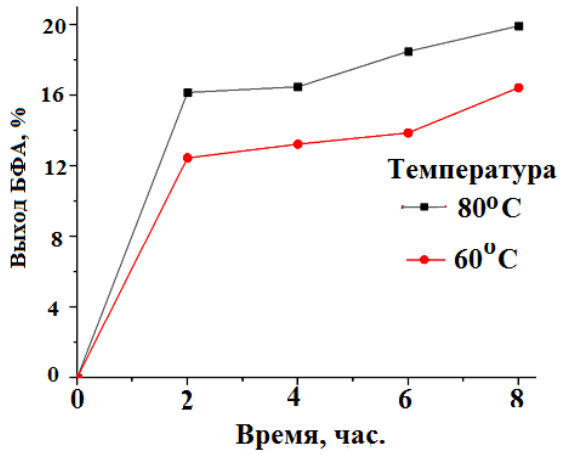


Рис. 4. Влияние времени и температуры на выход БФА при щелочном гидролизе ПК. Условия: масса поликарбоната - 5г (0.02 моль в расчете на элементарное звено), вода – 5 г (0.28 моль), едкий натр – 0.5 г (0.0125моль), ТГФ – 20 г. Концентрации: ПК – 16.4%, воды – 16.4%, NaOH -1.6% масс.

Этот результат указывает на то, что меньшая нуклеофильность гидроксил-аниона по сравнению с метоксид-анионом приводит к тому, что стадией, лимитирующей скорость реакции становится взаимодействие гидроксил-аниона с карбонатными фрагментами.

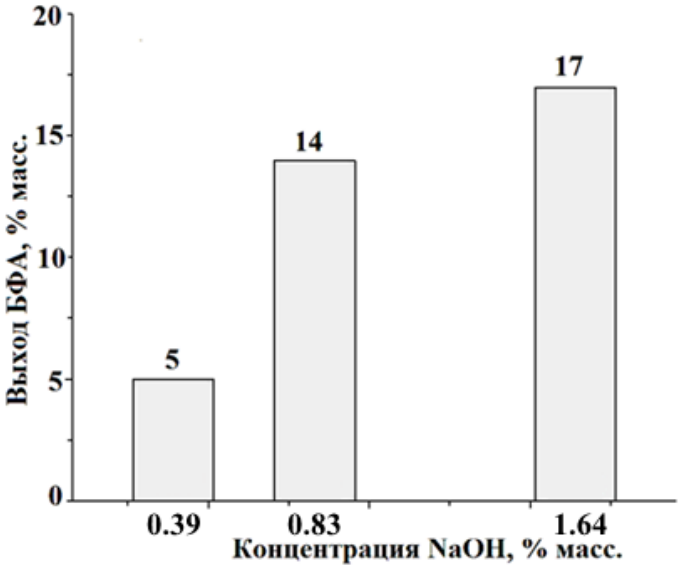


Рис. 5. Влияние количества едкого натра на выход БФА при щелочном гидролизе ПК от в реакционной смеси. Условия: масса поликарбоната - 5г (0.02 моль в расчете на элементарное звено), вода – 5 г (0.28 моль), ТГФ – 20 г. 80°C. Время реакции – 2 часа.

Катализируемый метилатом натрия метанолиз ПК был мало чувствителен к концентрации катализатора в реакционной смеси. В щелочном гидролизе наблюдается иная картина (рис. 5). Здесь проявляется увеличение выхода БФА за один и тот же промежуток времени при постоянной температуре. Эти данные подтверждают то, что при понижении нуклеофильности гидроксил-аниона по сравнению с метоксид-анионом лимитирующей стала не стадия разрушения ассоциатов ПК, а сам гидролиз фрагментов ПК.

На рис. 6 приведены экспериментальные данные по влиянию количества воды в реакционной массе на щелочной гидролиз ПК.

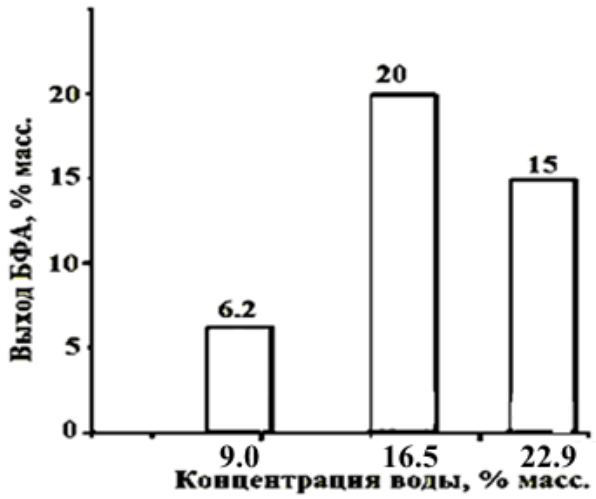


Рис. 6. Влияние количества воды в реакционной массе на выход БФА при щелочном гидролизе ПК. Условия: масса поликарбоната - 5г (0.02 моль в расчете на элементарное звено), NaOH - 0.5 г (0.0125 моль), ТГФ – 20 г. 80°С. Время реакции – 8 часов.

Как следует из рис. 6, наблюдается куполообразная зависимость выхода БФА от количества воды в реакционной массе при щелочном гидролизе ПК. Количество воды в реакционной массе на щелочной гидролиз ПК оказывает двоякое действие. С одной стороны, вода является реагентом, и с увеличением ее концентрации в реакционной массе при низких ее концентрациях наблюдается увеличение выхода БФА – продукта гидролиза ПК. С другой стороны, вода обладает меньшей основностью (PA 691.0 кДж/моль) по сравнению с метанолом (PA 754.3 кДж/моль). При больших концентрациях вода препятствует разрушению ассоциатов ПК.

Изучение количества ТГФ в реакционной среде на выход БФА при щелочном гидролизе ПК показало наличие куполообразной зависимости выхода БФА в зависимости от количества ТГФ в реакционной среде (рис.7).

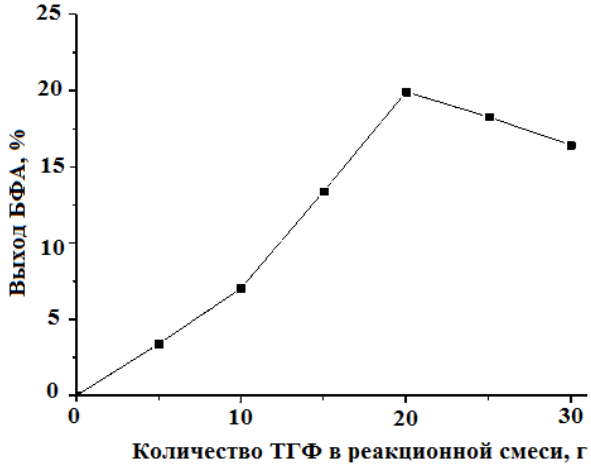


Рис. 7. Влияние количества ТГФ на выход БФА в щелочном гидролизе ПК. Условия: масса поликарбоната - 5г (0.02 моль в расчете на элементарное звено), воды – 5 г (0.28 моль), NaOH - 0.5 г (0.0125 моль). 80°С. Время реакции – 8 часов.

При низких концентрациях ТГФ в реакционной среде с увеличением количества ТГФ возрастает выход БФА. Это связано с увеличением степени разрушения ассоциированной структуры ПК. С увеличением концентрации ТГФ увеличивается количество центров ПК, которые могут подвергаться атаке гидроксил-анионов. Дальнейшее увеличение количества ТГФ в реакционной массе приводит к уменьшению скорости гидролиза из-за уменьшения концентрации реагента – воды.

Сопоставленние данных по метанолизу и гидролизу ПК показывет, что утилизация отходов ПК методом метанолиза является намного более привлекательным, чем гидролиз ПК.

В рамках дальнейшего исследования алкоголиза ПК мы исследовали гликолиз ПК.

Алкоголиз поликарбонатов в среде этилен- и пропиленгликоля

Результаты предыдущих экспериментов показали, что непременным условием для успешного проведения алкоголиза ПК является использование таких растворителей, которые приводят к разрушению ассоциированной структуры ПК, что возможно при использовании высокоосновных растворителей. Возникало предположение, что роль высокоосновного растворителя могут выполнять сами гликоли. Мы вычислили параметры газофазной кислотности и основности этиленгликоля, 1,2-пропиленгликоля и метанола (табл.6).

Таблица 6. Свободные энергии (ΔG_{acid}, кДж/моль), энтальпии (ΔH_{acid}, кДж/моль) кислотной диссоциации, газофазная основность (GB, кДж/моль), сродство к протону (PA, кДж/моль) метанола и гликолей в газовой фазе. Данные расчета методом B3LYP/6-311++G(df,p)

Спирт	ΔG_{acid}	ΔH_{acid}	GB	PA
Метанол	1543	1575	712	743
Этиленгликоль	1489	1513	760	793
1,2-Пропиленгликоль	1475	1504	770	802

Как следует из таблицы 6, этиленгликоль и пропиленгликоль являются намного более основными, чем метанол и находятся на уровне 1,4-диоксана, в котором процесс алкоголиза успешно протекал. Таким образом гликолиз в среде этиленгликоля, пропиленгликоля по сравнению с метанолизом обладает тем преимуществом, что исчезает необходимость использования растворителей с повышенной основностью.

С целью определения сравнительной активности этилен- и 1,2-пропиленгликоля в деструкции ПК была изучена кинетика данных превращений. На рис. 8 приведена зависимость степени конверсии ПК в превращениях с участием этиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля от времени в термическом превращении.

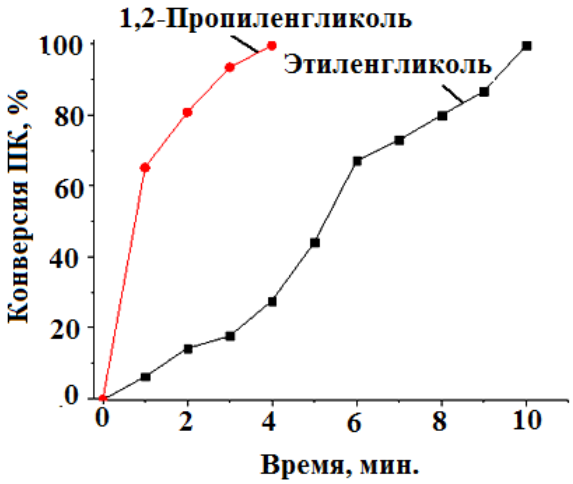
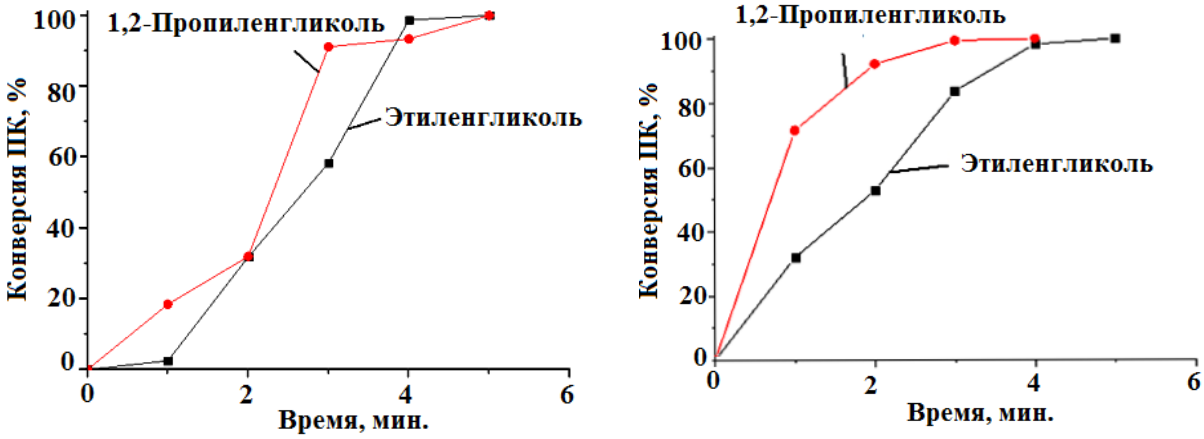


Рис. 8. Зависимость конверсии ПК в реакции с этиленгликолем и 1,2-пропиленгликолем от времени в термическом превращении. Условия: ПК (0.02 моль в расчете на элементарное звено), этиленгликоля (0.2 моль), 1,2-пропиленгликоля (0.2 моль). Катализатор - Na_2CO_3 ($3.8 \cdot 10^{-4}$ моль). 180°C.

Как видно из рис.8, 1,2-пропиленгликоль в термической реакции с ПК намного более активен, чем этиленгликоль. Химические реакции с участием

гидроксилсодержащих соединений часто интенсифицируют микроволновым излучением.

На рис. 9 приведена зависимость степени конверсии ПК в превращениях с участием этиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля от времени при микроволновом облучении.



а б

Рис. 9. Зависимость конверсии ПК в реакции с этиленгликолем и 1,2-пропиленгликолем от времени при микроволновом облучении. Условия: ПК (0.02 моль в расчете на элементарное звено), этиленгликоля (0.2 моль), 1,2-пропиленгликоля (0.2 моль), Na_2CO_3 ($3.8 \cdot 10^{-4}$ моль). 180°С. а – Одновременная загрузка всех реагентов; б – предварительное растворение Na_2CO_3 в гликолях.

Эксперименты проводились в двух вариантах. – с одновременной загрузкой реагентов и с предварительным растворением карбоната натрия в гликоле.

Как следует из рис. 9а одновременное введение всех реагентов в реакционную массу всех реагентов без предварительного растворения катализатора – карбоната натрия – нивелирует различие между используемыми двумя гликолями.

Предварительное растворение карбоната натрия (рис. 9б) приводит к появлению различий в поведении рассматриваемых двух гликолей. Полная деструкция ПК в 1.2-пропиленгликоле достигается быстрее чем в этиленгликоле. Полученные продукты были проанализированы с помощью хромато-масс спектроскопии. Результаты данного исследования представлены в таблице 7.

Таблица 7. Состав продуктов деструкции поликарбоната на основе БФА при термическом воздействии и под действием микроволнового излучения

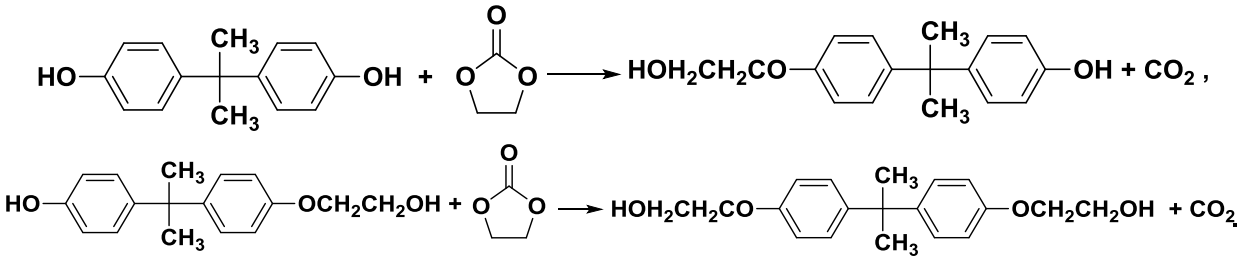
Гликоль	БФА, %	МЭ, %	БЭ, %
Термическое воздействие			
ЭГ	89	9,8	1,2
ПГ	31,0	49,0	20
Микроволновое излучение			
ЭГ	-	3	97
ПГ	54	40	6

Как видно из таблицы 7, практически во всех случаях, за исключением одного, продукты деструкции представляю собой смеси трех веществ – БФА и его моно- (МЭ) и бис-эфиров (БЭ) с этилен- и пропиленгликолем соответственно, соотношение между которыми меняется в зависимости от условий эксперимента. Тот факт, что одним из продуктов деструкции является бис-2-гидроксиэтиловый эфир 4,4`-диоксидифенил-2,2-пропана делает данное направление очень заманчивым для разработки методов получения данных эфиров химической деструкцией дифенилолпропана. Дальнейшая наша работа была направлена на разработку метода получения бис-2-гидроксиэтилового эфира 4,4`-диоксидифенил-2,2-пропана имической деструкцией поликарбоната.

Алкоголиз поликарбоната в среде этиленгликоля в присутствии мочевины

Получить бис-2-гидроксиэтиловый эфир 4,4`-диоксидифенил-2,2-пропана можно проведении гликолиза ПК в присутствии мочевины, которая при взаимодействии с гликолями образует циклокарбонаты.

Этиленкарбонат, образующийся при взаимодействии мочевины с этиленгликолем, далее реагирует с образовавшимися в результате деструкции дифенилолпропаном и его моногидроксиэтиловым эфиром в соответствии со схемой:



Катализатором алкоксилирования выступает карбонат натрия, который используется на стадии алкоголиза.

На рис. 10 приведена газожидкостная хроматограмма продукта взаимодействия ПК с этиленгликолем в присутствии мочевины. Как следует из приведенных данных, в ходе реакции образуются три продукта с временами выхода 26.26. 28.57 и 31.47 минут. Основную массу продукта составляет соединение со временем выхода 28.57 минут.

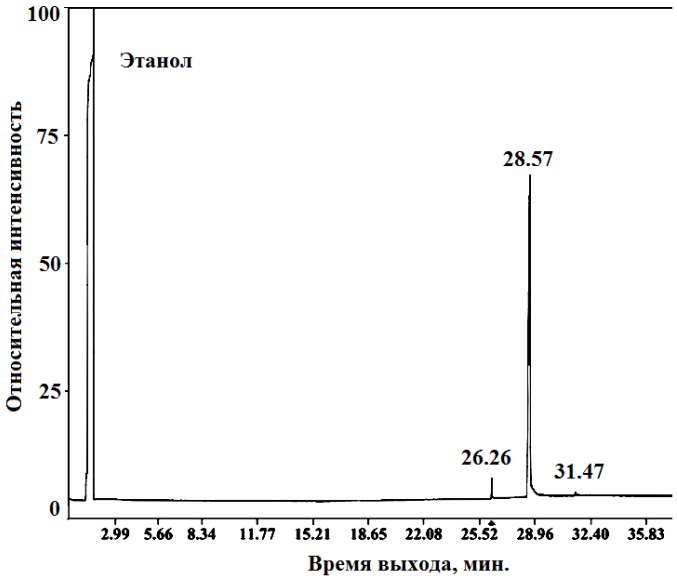


Рис. 10. Хроматограмма продукта взаимодействия ПК с этиленгликолем в присутствии мочевины. (газожидкостной хроматограф «Маэстро ГХ 7820»)

Анализ масс-спектров продукта реакции показал, что пик с временем выхода 26.26 минут соответствует моногидроксиэтиловому эфира БФА, 28.57 минут бис-2-гидроксиэтиловый эфир 4,4`-диоксидифенил-2,2-пропана, и 31.47 минут продукту с тремя оксиэтильными звеньями.

Таким образом нами показано, что при гликолизе ПК в присутствии дешевого продукта - мочевины, можно получать с высоким выходом бис-(2-гидроксиэтиловый эфир) БФА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Квантово-химическое изучение метанолиза модельного соединения – диэтилкарбоната – показало:

- некаталитический метанолиз органических карбонатов может протекать по пути нуклеофильного замещения S_N2 у карбонильного атома углерода и по пути «присоединения-отщепления». Более благоприятным является механизм нуклеофильного замещения. В обоих маршрутах реакций ассоциаты метанола являются более активными, чем мономер. Некаталитические превращения характеризуются большими энергетическими барьерами, и они могут протекать только при повышенных температурах;

- катализ метанолиза органических карбонатов кислотой Льюиса – ацетатом цинка –является малоэффективным;

- катализируемый метилатом натрия метанолиз характеризуется малыми величинами энтальпий и свободных энергий активации. Эти превращения протекают быстро и наиболее эффективны для химической переработки поликарбонатов.

2. Метанолиз поликарбонатов более быстро протекает в растворителях с повышенной основностью. Это связано с необходимостью предварительного разрушения ассоциированной структуры поликарбонатов при проведении химических превращений с их участием.

3. Катализируемый метилатом натрия метанолиз поликарбонатов позволяет получить с высоким выходом бисфенол А и диметилкарбонат. Скорость метанолиза поликарбонатов в этих условиях мало чувствительна к концентрации катализатора, температуре, и в этом процессе нет необходимости в использовании повышенных температур.

4. Щелочной гидролиз поликарбонатов приводит к получению из них с высоким выходом бисфенола А. Эти превращения протекают с меньшей скоростью чем метанолиз. Скорости превращений возрастают с увеличением температуры и концентрации основания.

5. Повышенная основность этиленгликоля, 1,2-пропиленгликоля позволяет проводить гликолиз поликарбонатов этими соединениями без использования растворителей с повышенным сродством к протону. Гликолиз поликарбонатов протекает значительно быстрее при микроволновом облучении реакционной смеси. Реакции гликолиза протекают неселективно и приводят к получению бисфенола А, моно- и бис-эфиров бисфенола А и гликолей.

6. Гликолиз поликарбонатов этиленгликолем в присутствии мочевины и оксида цинка, как катализатора, протекает с высокой селективностью, и позволяет получать с высоким выходом бис-(2-гидроксиэтиловый эфир) бисфенола А.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертации:

1. Коршунов, М.В. Химический рециклинг поликарбонатов в среде двухатомных спиртов / **М.В. Коршунов**, Я.Д. Самуилов, А.Я. Самуилов // Вестник технологического университета. -2017. –Т.20. -№21. –С. 48-52.
2. Самуилов, А.Я. Квантово-химическое исследование некаталитического метанолиза диэтилкарбоната при катализе основанием и кислотой Льюиса / А.Я. Самуилов, **М.В. Коршунов**, Н.И. Куршев, Я.Д. Самуилов, А.Я. Самуилов, А.Р. Аглиуллина // Бутлеровские сообщения. -2018. -Т.55. -№7. -С.1-12.
3. Коршунов, М.В. Квантово-химическое исследование некаталитического метанолиза диэтилкарбоната / **М.В. Коршунов**, Н.И. Куршев, Я.Д. Самуилов, А.Я. Самуилов // Бутлеровские сообщения. -2018. -Т.54. -№4. -С.1-12.
4. Коршунов, М.В. Исследование гидролиза и алкоголиза поликарбоната / **М.В. Коршунов**, Э.Р. Саляхова, А.Я. Самуилов, Я.Д. Самуилов // Вестник технологического университета. -2019. –Т.22. -№2. –С. 69-74.

Материалы конференций:

1. Коршунов, М.В. Химическая деструкция поликарбонатов в среде многоатомных спиртов / **М.В. Коршунов**, А.Я. Самуилов, Я.Д. Самуилов, Д.Р. Алекбаев // Тезисы докладов V Всероссийской научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». –Уфа, -2017. –С. 132.
2. Коршунов, М.В. Квантово-химическое исследование некаталитического и катализируемого основаниями процесса переэтерификации органических карбонатов / **М.В. Коршунов**, Н.И. Куршев, А.Я. Самуилов, Я.Д. Самуилов, А.Ф. Сафина // IX Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»: сборник научных статей. –Иваново, -2018. –С. 107.
3. Коршунов, М.В. Алкоголиз поликарбонатов в среде многоатомных спиртов / **М.В. Коршунов**, А.Я. Самуилов, Я.Д. Самуилов, Д.Р. Алекбаев, Н.И. Куршев // Тезисы докладов Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединения и полимеров. –Москва, -2017. –С. 175.
4. Коршунов, М.В. Получение дифенилолпропана гидролизом и алкоголизом поликарбонатов / **М.В. Коршунов**, А.Я. Самуилов, Я.Д. Самуилов, Э.Р. Саляхова // Сборник трудов: Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы науки о полимерах- 2018» посвященной 60-летниму юбилею кафедры технологии пластических масс. –Казань, -2018. –С. 62.
5. Коршунов, М.В. Теоретическое и практическое исследование процесса алкоголиза карбонатов / **М.В. Коршунов**, А.Я. Самуилов, Я.Д. Самуилов // Сборник материалов IV Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы». –Кемерово, -2018. –С. 515.