

## ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 547.261:541.64

### МЕТАНОЛИЗ ОТХОДОВ ПОЛИКАРБОНАТОВ КАК МЕТОД РЕГЕНЕРАЦИИ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

© 2020 г. А. Я. Самуилов<sup>а</sup>, М. В. Коршунов<sup>а</sup>, Я. Д. Самуилов<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015 Казань, К. Маркса, 68, Россия

\*e-mail: ysamuilov@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.10.2019 г.

После доработки 10.01.2020 г.

Принята к публикации 20.01.2020 г.

Изучены факторы, влияющие на метанолиз поликарбонатов при катализе метилатом натрия. Скорость превращений возрастает с увеличением основных свойств растворителей, скорость метанолиза в зависимости от количества растворителя (тетрагидрофурана) описывается экстремальной зависимостью. Изменение концентрации метилата натрия и температуры мало влияет на метанолиз поликарбонатов.

DOI: 10.31857/S2308113920030134

#### ВВЕДЕНИЕ

Масса полимерных отходов в мире в настоящее время достигает 300 млн т в год [1]. Среди них немаловажное значение имеют отходы поликарбонатов. Мировое производство ПК в 2016 г. достигло почти 5 млн т [2] и объемы его производства возрастают из года в год. Получаемые на основе 2,2-бис-(4-гидроксифенил)пропана (**бисфенол А**) ПК представляют особую опасность для окружающей среды [3], что обусловлено высокой токсичностью бисфенола А [4, 5], образующегося при гидролизе ПК. В связи с этим утилизация отходов ПК методом захоронения, который пока широко используют в разных странах для утилизации полимерных отходов [6], является совершенно неприемлемым. Предложен ряд других методов утилизации отходов ПК: механический [7–10], некаталитический [11–14] и каталитический пиролиз [15, 16]. Механические методы переработки отходов ПК сопровождаются существенным понижением их физико-механических показателей. Пиролитические методы приводят к образованию сложной смеси продуктов деструкции ПК и мало применимы для переработки отходов ПК.

Гидролиз ПК на основе бисфенола А принципиально должен приводить к образованию бисфенола А и углекислого газа. Данный подход усложняется тем, что ПК совершенно не растворимы в воде, поэтому реакции необходимо проводить при повышенных температурах, когда ПК находятся в жидком состоянии. Многие реакции в воде протекают более эффективно, когда она

находится в сверхкритическом состоянии [17, 18]. Сверхкритическая вода была использована для осуществления гидролиза ПК. В работе [19] исследован гидролиз ПК при 430°C и показано, что через 1 ч с выходом 88.9% образуется смесь, состоящая из *n*-изопропилфенола, *n*-изопропенилфенола, фенола и бисфенола А. При изучении гидролиза ПК в субкритической воде [20] было обнаружено, что при 300°C образуется смесь продуктов, состоящая из бисфенола А, фенола, *n*-*трет*-бутилфенола, *n*-изопропенилфенола, 1,2,4,5-тетраметилбензола, 1,2,4-триметил-5-изопропилбензола. Максимальный выход бисфенола А (40%) достигается через 30 мин. Увеличение продолжительности и температуры реакции приводит к резкому снижению выхода бисфенола А [20]. Представленные данные указывают на то, что гидролиз ПК протекает неселективно, и он осложняется побочными процессами, обусловленными термической нестабильностью бисфенола А.

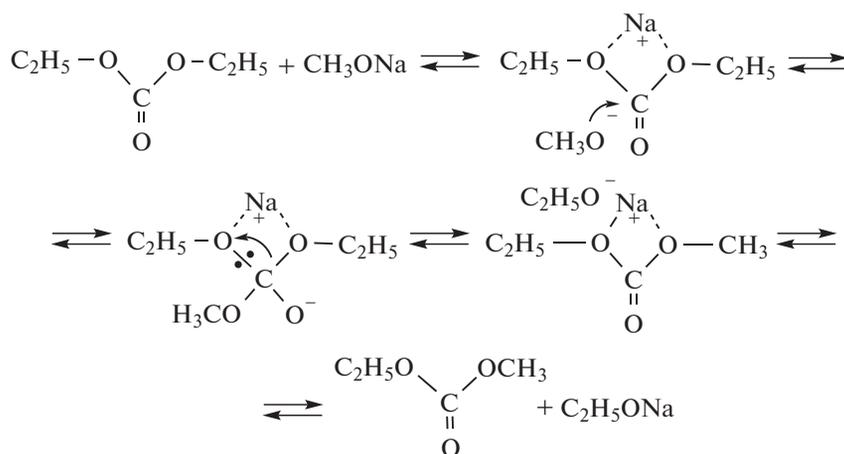
Использование ионных жидкостей как растворителей в ряде случаев позволяет проводить химические превращения в мягких условиях [21, 22]. Ионные жидкости как среды были использованы и при гидролизе ПК [23, 24]. В работе [23] изучен гидролиз ПК в присутствии ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия. При 140°C и массовом соотношении H<sub>2</sub>O : ПК = 0.70 : 1.00 и конверсии ПК 95.4% за 3 ч выход бисфенола А составил 91.8%. Гидролиз описывается кинетическим уравнением первого порядка по ПК. Авторы работы [23] полагают, что стадией, определяющей скорость

превращения, является не акт взаимодействия молекул воды с карбонатными фрагментами, а переход ПК в раствор. Ионные жидкости имеют высокую стоимость, поэтому их использование для утилизации отходов ПК проблематично.

Другим методом утилизации отходов ПК является их алкоголиз, приводящий к образованию бисфенола А и диалкилкарбонатов. Эти реакции проводят в присутствии кислот и оснований Льюиса как катализаторов [25–28]. Ионные жидкости способствуют алкоголизу ПК [25, 26]. В работе [29] изучен катализируемый едким натром метанолиз ПК. В чистом метаноле при 60°C через 330 мин выход бисфенола А составил 7%. При использовании смеси метанол : толуол (1:1) через 70 мин при этой же температуре выход бисфенола А достигал 96% [29]. Некаталитический метанолиз ПК протекает медленнее. В работе [30] показано, что при мольном соотношении метанол : элементарное звено ПК, равном 7:1, при 160°C через 180 мин образуется бисфенол А с выходом 60%. В реакции наблюдается индукционный период. Проведенное рассмотрение показывает, что раз-

рабатываются различные подходы к утилизации отходов ПК. Наибольший интерес с практической точки зрения представляет метанолиз ПК, поскольку он позволяет получать бисфенол А и диметилкарбонат, которые являются мономерами для получения ПК. Из анализа литературных данных неясно, какие условия, какой катализатор являются лучшими для проведения указанного процесса.

В связи с этим представляют интерес данные работы [31], в которой методом функционала плотности V3LYP/6-311++G(df, p) рассмотрены механизмы модельной реакции переэтерификации диэтилкарбоната метанолом. Полученные данные указывают на то, что некаталитические превращения с участием ассоциатов метанола, катализируемые ацетатом цинка, характеризуются высокими барьерами свободной энергии и могут протекать только при повышенных температурах. Стадии метанолиза, катализируемых метилатом натрия, включают образование пред- и послереакционных комплексов [31]:



Элементарные стадии имеют малые барьеры свободной энергии, что является причиной быстрого протекания превращения [31]. Цель настоящей работы – выявление факторов, влияющих на скорость метанолиза ПК в присутствии метилата натрия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПК на основе бисфенола А производства Публичного акционерного общества “Казаньоргсинтез” марки РС-003 (ТУ 2226-173-00203335-2007). Гранулы ПК предварительно механически измельчали.

Метанол кипятили над гидридом кальция и перегоняли при атмосферном давлении в атмосфере аргона. Едкий натр (“Sigma-Aldrich”) с со-

держанием основного вещества 97% применяли без дополнительной очистки. Метилат натрия генерировали в реакционной среде взаимодействием едкого натра с метанолом [32, 33]. Растворители очищали известными методами, они имели константы, совпадающие с литературными.

### Метанолиз поликарбонатов в ТГФ

В двугорлую колбу объемом 50 мл, снабженную магнитной мешалкой, термометром, обратным холодильником добавляли 5 г (0.02 моля в расчете на элементарное звено) ПК, 0.1 г (0.0025 моля) гидроксида натрия, 4.8 г (6 мл, 0.15 моля) метанола и 10 г (11 мл, 0.14 моля) ТГФ. Реакционную массу перемешивали при 40°C в течение 10 мин. Колбу охлаждали до комнатной температуры и в нее вводили 25 мл дистиллиро-

ванной воды. Выпавший твердый осадок фильтровали, промывали водой и сушили. Высушенный продукт экстрагировали метанолом (3 раза по 10 мл). Нерастворимую часть отделяли. Метанол удаляли упариванием. Полученное твердое вещество высушивали до постоянного веса.

#### Установление структуры полученных веществ

Строение полученного вещества устанавливали методом элементного анализа (элементный анализатор "Vario El cube"), спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  (спектрометр "Bruker Avance 400 MHz") и хромато-масс-спектроскопии (газовый хроматограф с масс-селективным детектором "Маэстро GX 7820"). По данным этих методов, полученное вещество является бисфенолом А. Выход 3.6 г (80%).  $T_{\text{пл}} = 158-159^\circ\text{C}$  (по лит. данным [34])  $T_{\text{пл}} = 160^\circ\text{C}$ .

Найдено, %: С 78.82; Н 7.10  
Вычислено, %: С 78.95; Н 7.02.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , дейтерохлороформ,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.: 1.80 с (6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.95 с (2H, OH), 6.80–7.60 м (8 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 228 (18) [ $M$ ] $^+$ , 213 (100), 197 (4), 119 (4), 91 (21), 65 (7). Эти же методы использовали для установления структуры всех полученных в настоящей работе соединений.

Для доказательства образования в ходе метанолиза ПК диметилкарбоната летучую часть реакционной смеси после проведения процесса отгоняли; методом газовой хроматографии (хроматограф "КристалЛюкс-4000М") обнаруживали метанол, диметилкарбонат и ТГФ.

Метанолиз ПК в других растворителях проводили по описанному выше методу. Кинетические эксперименты при разной температуре выполняли в закрытых колбах, помещенных в термостат. Периодически колбы извлекали, и реакционную смесь обрабатывали, как указано выше.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Влияние природы растворителей на метанолиз ПК

Необходимость изучения влияния природы растворителей на метанолиз ПК вызвана тем, что стадией, лимитирующей скорость реакции, в процессах гидролиза [23], метанолиза [35, 36] ПК является переход макромолекул в раствор. Переход макромолекул ПК в раствор затруднен тем, что между ними существуют межмолекулярные взаимодействия различной природы. Концевые гидроксильные группы в ароматических ядрах ПК образуют водородные связи [37]. Рассмотрение кристаллической структуры модельного соединения (дифенилкарбоната) указывает на существование между ароматическими ядрами  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий [38]. Кристаллическая

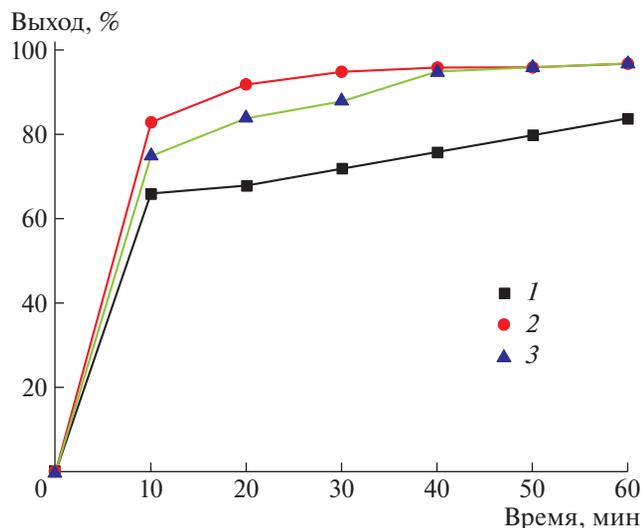
**Таблица 1.** Выход бисфенола А при метанолизе поликарбоната в различных растворителях (время реакции 10 мин, температура  $40^\circ\text{C}$ , масса поликарбоната 5 г (0.02 моля в расчете на элементарное звено), NaOH 0.15 г ( $3.7 \times 10^{-3}$  моля),  $\text{CH}_3\text{OH}$  5 г (0.16 моля), масса растворителя 10 г)

Растворитель	Выход бисфенола А, %	Сродство к протону растворителя, кДж/моль [43]
Метанол	0	754.3
Толуол	30	784.0
1,4-Диоксан	75	797.4
ТГФ	80	822.1

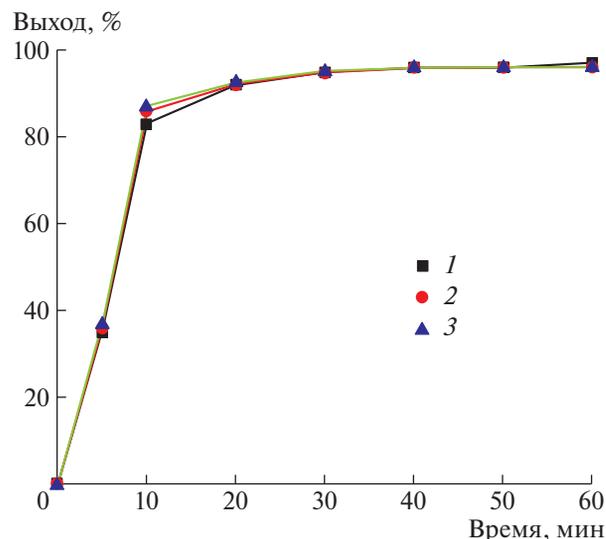
структура другого модельного соединения 1,3-фенилен-бис-фенилкарбоната имеет слоистую структуру [39]. Отдельные слои связаны друг с другом за счет  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий ароматических ядер. Полагают, что эти взаимодействия в основном являются дисперсионными [40, 41]. По данным работы [42], элементарные ячейки ПК на основе бисфенола А содержат цепи макромолекул, связанные друг с другом  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействиями ароматических ядер и водородными связями за счет взаимодействия связей С-Н в метильных фрагментах с неподеленными парами электронов атомов кислорода карбонатной группы.

Систему водородных связей в ПК на основе бисфенола А можно было бы разрушить, используя  $\pi$ - и  $n$ -донорные растворители. Можно было ожидать, что с повышением их основности реакции метанолиза будут протекать быстрее. В табл. 1 приведены полученные нами данные по выходу бисфенола А в метанолизе ПК в различных растворителях.

В качестве меры основности растворителей использованы величины их сродства к протону [43]. Из табл. 1 следует, что основность растворителей оказывает сильное влияние на метанолиз ПК. В метаноле, растворителе с пониженной основностью, алкоголиз практически не протекает. В ТГФ, растворителе с наибольшей основностью среди использованных, реакция протекает наиболее полно. Имеются указания на то [44], что в толуольных растворах ПК (0.5–4.0 мас. %) сохраняется существенная агрегация. Полученные данные свидетельствуют о возможности успешного проведения алкоголиза ПК при значительном разрушении ассоциированной структуры ПК. Если она мало разрушена, то реакционные центры ПК остаются мало доступными для атаки алкоголят-ионами. Следствием является медленное протекание реакции.



**Рис. 1.** Зависимость выхода бисфенола А от продолжительности метанолиза ПК при 40°C и количестве NaOH 10 г. Количество ТГФ 5 (1), 10 (2) и 15 г (3). Здесь и на рис. 2 и 3 масса ПК и метанола 5 г.



**Рис. 2.** Зависимость выхода бисфенола А от времени метанолиза ПК. Количество NaOH 0.10 (1), 0.20 (2) и 0.25 г (3). Количество ТГФ 10 г,  $T = 40^\circ\text{C}$ .

#### *Зависимость скорости метанолиза ПК от их концентрации в ТГФ*

В соответствии с законом действующих масс скорость химических реакций прямо пропорциональна произведению текущих концентраций реагирующих веществ. Можно было предполагать, что в изучаемом метанолизе ПК возможны отклонения от этого закона. При высоких концентрациях ПК в растворе может происходить неполное разрушение ассоциированной структуры ПК. Следствием этого должно являться понижение скорости алкоголиза с повышением концентрации ПК в растворе. При малых концентрациях ПК в растворе скорости реакций должны понижаться из-за уменьшения концентрации карбонатных центров. На рис. 1 приведены кинетические кривые метанолиза ПК в ТГФ при разной концентрации полимера в растворе. Как видно, наибольшая степень превращения при метанолизе наблюдается при массовом соотношении ТГФ : ПК, равным 2 : 1. И увеличение, и уменьшение концентрации ПК приводит к уменьшению выхода бисфенола А.

#### *Зависимость скорости метанолиза ПК от концентрации NaOH*

Скорость каталитических реакций прямо пропорциональна концентрации катализаторов [45]. Вопреки ожиданиям, в катализируемом метилатом натрия метанолизе ПК выход бисфенола А практически не зависит от концентрации NaOH (рис. 2).

Полученный результат указывает на то, что лимитирующей в метанолизе ПК является не ста-

дия взаимодействия метилата натрия с карбонатными фрагментами, а какая-то другая, в которой метилат натрия участия не принимает. На наш взгляд, такой стадией может быть разрушение ассоциированной структуры ПК. Данные работы [31] свидетельствуют о том, что катализируемый метилатом натрия алкоголиз органических карбонатов должен протекать быстро. Результаты, приведенные на рис. 2, указывают на то, что в растворе ПК в ТГФ значительная часть карбонатных фрагментов, видимо, существует в виде ассоциатов, которые находятся в равновесии с неассоциированными формами.

#### *Влияние температуры на метанолиз ПК в ТГФ*

В работе [31] установлено, что элементарные стадии метанолиза диэтилкарбоната в присутствии метилата натрия характеризуются малыми величинами энтальпий активации. Скорость подобных реакций слабо меняется при изменении температуры. Мы изучили влияние температуры на метанолиз ПК в присутствии метилата натрия в среде тетрагидрофурана (рис. 3).

Полученные результаты указывают на действительно незначительное влияние температуры на метанолиз ПК в присутствии оснований. Наблюдается лишь небольшое возрастание выхода бисфенола А с повышением температуры. Это согласуется с тем, что энтальпии активации элементарных стадий метанолиза ПК малы. Если в ПК ассоциированная структура разрушена, то его метанолиз в присутствии алкоголятов как катализаторов мало чувствителен к температуре реакции.

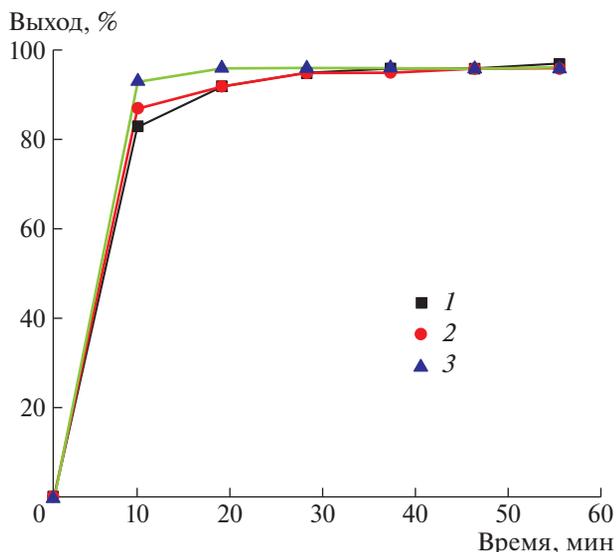


Рис. 3. Зависимость выхода бисфенола А от времени метанолиза ПК в ТГФ. Количество NaOH и ТГФ 10 г; T = 40 (1), 50 (2) и 60°C (3).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение метанолиза ПК в условиях катализа алкоголятом натрия приводит к выводам, имеющим важное прикладное значение.

Успешное проведение процесса возможно тогда, когда принимаются меры по предварительному разрушению ассоциированной структуры ПК. Для их разрушения необходимо использовать растворители с повышенной основностью.

Существуют оптимальные концентрации ПК в растворителях с повышенной основностью. В концентрированных растворах доля разрушенных ассоциатов ПК мала, что приводит к понижению степени метанолиза.

Образование доступных для метанолиза центров в ПК может оказаться стадией, определяющей скорость реакции. В данном случае исчезает чувствительность превращений к изменению концентрации катализатора.

Энтальпии активации метанолиза малы, что приводит к малой зависимости скоростей метанолиза ПК от температуры.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fink J.K. Polymer Waste Management. Hoboken: Wiley, 2018.
2. Fukuoka Sh., Fukawa I.T., Fujita H., Sugiyama N., Sawa T. // Org. Process Res. Dev. 2019. V. 23. № 2. P. 145.
3. Kumar A., Gupta K., Tomer V., Kaur A., Kumar V. // Toxicol. Int. 2018. V. 25. № 1. P. 78.
4. Singh Sh., Li S.Sh.-L. // Int. J. Mol. Sci. 2012. V. 13. № 8. P. 10143.

5. Ullah A., Pirzada M., Jahan S., Ullah H., Khan M.J. // Toxicol. Ind. Health. 2019. V. 35. № 4. P. 78.
6. Okan M., Aydin H.M., Barsbay M. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2018. V. 94. № 1. P. 8.
7. Pérez J.M., Vilas J.L., Lazaa J.M., Arnáizb S., Mijangosa F., Bilbao E., Rodríguez M., León L. M. // J. Mater. Proc. Techn. 2010. V. 210. № 5. P. 727.
8. Ronkay F. // Acta Polytech. Hung. 2013. V. 10. № 1. P. 209.
9. Zhang J., Panwar A., Bello D., Isaacs J.A., Jozokos T., Mead J. // Polym. Eng. Sci. 2018. V. 29. № 6. P. 1547.
10. Delva L., Hubo S., Cardon L., Ragaert K. // Waste Manag. 2018. V. 82. P. 198.
11. Montaudo G., Carroccio S., Puglisi C. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2002. V. 64. № 2. P. 229.
12. Jang B.N., Wilkie C.A. // Thermochim Acta. 2005. V. 426. № 1–2. P. 73.
13. Siddiqui N.M., Halim S., Redhwi H.H., Antonakou E.V., Achilias D.S. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2018. V. 132. P. 123.
14. Feng Y., Li Z., Wang Y., Chen W., Wang B., Liu Ch., Shen Ch. // Macromol. Mater. Eng. 2019. V. 304. № 4. P. 1800667-1-8.
15. Chiu S.T., Chen S.H., Tsai C.T. // Waste Manag. 2006. V. 26. № 3. P. 252.
16. Siddiqui N.M., Antonakou E.V., Redhwi H.H., Achilias D.S. // Thermochim. Acta. 2019. V. 675. P. 69.
17. Akiya N., Savage Ph.E. // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 8. P. 2725.
18. Brunner G. Hydrothermal and Supercritical Water Processes. Amsterdam: Elsevier, 2014.
19. Tagaya H., Katoh K., Kadokawa J., Chiba K. // Polym. Degrad. Stab. 1999. V. 64. № 2. P. 289.
20. Huang Y., Liu Sh., Pan Z. // Polym. Degrad. Stab. 2011. V. 96. № 8. P. 1405.
21. Environmentally Friendly Syntheses Using Ionic Liquids / Ed. by J. Dupont, T. Itoh, P. Lozano, S.V. Malhotra. Boca Raton: CRC Press, 2015.
22. MacFarlane D.R., Kar M., Pringle J.M. Fundamentals of Ionic Liquids. From Chemistry to Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2017.
23. Song X., Liu F., Li L., Yang X., Yu Sh., Ge X. // J. Hazar. Mater. 2013. V. 244–245. P. 204.
24. Liu M., Guo J., Gu Y., Gao J., Liu F. // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 157. P. 9.
25. Guo J., Liu M., Gu Y., Wang Y., Gao J., Liu F. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 57. № 32. P. 10915.
26. Liu M., Guo J., Gu Y., Gao J., Liu F., Yu Sh. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. V. 6. № 10. P. 13114.
27. Taguchi M., Ishikawa Y., Kataoka Sh., Naka T., Funazukuri T. // Catal. Commun. 2016. V. 84. P. 93.
28. Liu F., Xiao Y., Sun X., Qin G., Song X., Liu Y. // Chem. Eng. J. 2019. V. 369. P. 205.
29. Hu L., Oku A., Yamada E. // Polymer. 1998. V. 39. № 16. P. 3841.
30. Kim D., Kim B., Cho Y., Han M., Kim B.-S. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 14. P. 6591.
31. Samuilov A.Y., Samuilov Y.D. // Theor. Chem. Acc. 2019. V. 138. № 2. P. 24.

32. The Chemistry of the Hydroxyl Group / Ed. by *S. Patai*. London: Wiley, 1971.
33. *Granjo J., Oliveira N.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. № 1. P. 156.
34. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by *W.H. Haynes*. Boca Raton: CRC Press, 2017.
35. *Liu F., Li L., Yu S., Li Z., Ge X.* // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 189. № 1–2. P. 249.
36. *Liu F., Li Z., Yu S., Ge X.* // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 174. № 1–3. P. 872.
37. *Puglisi C., Samperi F., Carroccio S., Montaudo G.* // *Rapid Commun. Mass Spectr.* 1999. V. 13. № 22. P. 2268.
38. *King J.A., Bryant G.L.* // *Acta Crystal., C: Struct. Chem.* 1993. V. 49. № 3. P. 550.
39. *Solomos M.A., Bertke J.A., Swift J.A.* // *Acta Crystal., Crystal. Commun.* 2017. V. 73. № 12. P. 1942.
40. *Cabaleiro-Lago E.M., Rodríguez-Otero J.* // *ACS Omega.* 2018. V. 3. № 8. P. 9348.
41. *Podeszwa R., Bukowski R., Szalewic K.* // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. № 34. P. 10345.
42. *Gilbert M.* *Brydson's Plastic Materials*. Amsterdam: Elsevier, 2017.
43. *Hunter E.P., Lias S.G.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1998. V. 27. № 3. P. 413.
44. *Dybal J., Schmidt P., Baldrian J., Kratochví J.* // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 19. P. 6611.
45. *Murzin D.Yu., Salmi T.* *Catalytic Kinetics. Chemistry and Engineering*, Amsterdam: Elsevier, 2016.