

КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИКАРБОНАТА В 2,2'-[ПРОПАН-2,2-ДИИЛБИС(4,1-ФЕНИЛЕНОКСИ)]ДИЭТАНОЛ

Б.Г. Садеков, И.Н. Бакирова

Булат Гумерович Садеков (ORCID 0009-0002-3242-4601)*, Индира Наилевна Бакирова (ORCID 0009-0006-7517-9641)

Кафедра синтетического каучука, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, Российская Федерация, Республика Татарстан, 420015

E-mail: sadekov4@mail.ru*, bakirova-in@mail.ru

Методами MALDI-TOF MS, ГПХ, ИК-спектроскопии и титриметрического анализа исследована кинетика химического превращения поликарбоната при 180 °С в системе этиленгликоль – этиленкарбонат – катализатор в ароматический диол – 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(4,1-фениленокси)]диэтанол. На кинетической кривой убывли концентрации этиленкарбоната выявлены четыре характерные зоны процесса: гетерогенная деполимеризация поликарбоната с доминированием процесса алкоголиза (I зона); плато концентрации этиленкарбоната за счет баланса между его регенерацией и расходом (II зона); линейное падение концентрации этиленкарбоната с высокой скоростью с последовательным превращением дифенилолпропана в оксиэтилированные моно- и бис-эфиры (III зона); линейное падение концентрации этиленкарбоната с низкой скоростью, обусловленное диффузионными ограничениями вследствие недостаточной концентрации этиленкарбоната (IV зона). Выявлен механизм ступенчатой деполимеризации поликарбоната, описываемый моделью «сужающегося ядра». Согласно модели, химическая деструкция протекает на границе раздела фаз: поверхность твердых гранул полимера – жидкая среда. Со временем граница раздела фаз продвигается вглубь гранул за счет перехода поверхностных фрагментов разложения полимера в жидкую среду. В результате происходит постепенное уменьшение размера непрореагировавшего «ядра». Масс-спектрометрический анализ обнаружил образование серии промежуточных соединений с молекулярными массами от 505 до 1118 Да. Проведена идентификация структур этих соединений, позволившая подтвердить предложенный механизм деструкции полимера. Достигнута высокая степень конверсии этиленкарбоната, близкая к теоретической. Результаты исследований расширяют представления о механизме каталитического превращения поликарбоната в ароматический диол под действием смеси этиленгликоля и этиленкарбоната, что дает возможность выбрать рациональный путь синтеза целевого продукта.

Ключевые слова: химический рециклинг, поликарбонат, этиленкарбонат, кинетика, 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(4,1-фениленокси)]диэтанол, MALDI-TOF MS

KINETICS OF THE TRANSFORMATION OF POLYCARBONATE INTO 2,2'-[PROPANE-2,2-DIYLBIS(4,1-PHENYLENEOXY)]DIETHANOL

B.G. Sadekov, I.N. Bakirova

Bulat G. Sadekov (ORCID 0009-0002-3242-4601)*, Indira N. Bakirova (ORCID 0009-0006-7517-9641)

Department of Synthetic Rubber, Kazan National Research Technological University, K. Marx st., 68, Kazan, Republic of Tatarstan, 420015, Russia

E-mail: sadekov4@mail.ru*, bakirova-in@mail.ru

The kinetics of chemical transformation of polycarbonate at 180 °C in the ethylene glycol – ethylene carbonate – catalyst system to yield the aromatic diol 2,2'-[propane-2,2-diylbis(4,1-phenyleneoxy)]diethanol has been investigated using MALDI-TOF MS, GPC, IR spectroscopy, and

titrimetric analysis. Four characteristic zones have been identified on the kinetic curve of ethylene carbonate concentration decrease: heterogeneous depolymerization of polycarbonate with predominant alcoholysis (Zone I); plateau of ethylene carbonate concentration resulting from balance between its regeneration and consumption (Zone II); rapid linear decrease in ethylene carbonate concentration with sequential conversion of bisphenol A into oxyethylated mono- and bis-ethers (Zone III); slow linear decrease in ethylene carbonate concentration limited by diffusion due to insufficient reactant concentration (Zone IV). The mechanism of stepwise polycarbonate depolymerization, described by the "shrinking core" model, has been elucidated. According to this model, chemical degradation proceeds at the solid – liquid interface, with the reaction front progressively advancing into the polymer granules as surface fragments transition into the liquid phase, thereby causing gradual reduction of the unreacted "core". Mass-spectrometric analysis revealed the formation of intermediate compounds with molecular masses ranging from 505 to 1118 Da. Structure identification of these intermediates confirmed the proposed polymer degradation mechanism. A high degree of ethylene carbonate conversion, approaching the theoretical value, was achieved. These findings enhance our understanding of the mechanism of catalytic transformation of polycarbonate into aromatic diols in the presence of ethylene glycol and ethylene carbonate mixtures, thereby enabling the selection of rational synthetic pathways for the target product.

Keywords: chemical recycling, polycarbonate, ethylene carbonate, kinetics, 2,2'-[propane-2,2-diylbis(4,1-phenyleneoxy)]diethanol, MALDI-TOF MS

Для цитирования:

Садеков Б.Г., Бакирова И.Н. Кинетика превращения поликарбоната в 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(4,1-фениленокси)]диэтанол. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2026. Т. 69. Вып. 8. С. 107–115. DOI: 10.6060/ivkkt.20266908.6868.

For citation:

Sadekov B.G., Bakirova I.N. Kinetics of the transformation of polycarbonate into 2,2'-[propane-2,2-diylbis(4,1-phenyleneoxy)]diethanol. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2026. V. 69. N 8. P. 107–115. DOI: 10.6060/ivkkt.20266908.6868.

ВВЕДЕНИЕ

Поликарбонат (ПК) на основе дифенилолпропана (ДФП) благодаря высокой прозрачности, механической прочности и химической стойкости является одним из наиболее широко применяемых инженерных пластиков [1]. Его широкое промышленное использование сопряжено с серьезными трудностями на этапе обращения с отходами [2]. Основная часть отходов ПК не подвергается переработке, а утилизируется на полигонах, где при разложении может высвобождаться ДФП, обладающий способностью мигрировать в окружающую среду и представлять опасность для здоровья [3]. Поэтому возникает острая необходимость разработки экологически безопасных и экономически обоснованных подходов к утилизации этого материала.

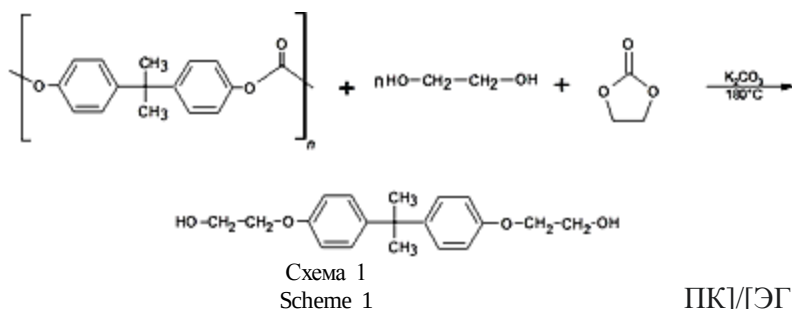
Существующие методы механической переработки, включающие измельчение и повторную экструзию, приводят к потере молекулярной массы полимерного материала, что ограничивает его дальнейшее применение в задачах, требующих высоких эксплуатационных характеристик. В отличие от этого, химическая переработка представляет со-

бой перспективное направление, поскольку позволяет селективно деполимеризовать полимерные цепи до исходных мономеров [4–10], а также получать новые продукты, представляющие интерес для полимерной химии [11, 12]. Это создает предпосылки для организации замкнутых технологических циклов рециклинга и сокращения накопления отходов [13].

Перспективным продуктом химического рециклинга ПК является ароматический диол 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(4,1-фениленокси)]диэтанол (ДФП-2), который может использоваться в качестве удлинителя цепи при синтезе термопластичных полиуретанов. Такие полимеры превосходят промышленные аналоги по механической прочности и термостабильности, а также характеризуются отсутствием остаточных деформаций [14, 15].

Ранее нами была разработана эффективная технология получения ДФП-2 (схема 1) из отходов ПК с использованием смеси этиленгликоля и этиленкарбоната и катализатора K_2CO_3 [16].

Ключевой особенностью разработанной технологии, в отличие от ранее известных [17, 18], является порционное введение гранулированного ПК в предварительно нагретую смесь реагентов, что



позволяет избежать использования избыточного количества этиленгликоля и достичь высокого выхода целевого продукта в расчете на загружаемое сырье [16]. Однако, несмотря на существование различных способов переработки ПК в ароматический диол, на сегодня практически отсутствует доказательная база на механизм протекания процесса деградации полимера. Между тем знание механизма позволяет выбрать оптимальные условия получения целевого продукта.

Целью настоящей работы является исследование кинетики и механизма превращения ПК вДФП-2 под действием смеси этиленгликоля и этиленкарбоната в присутствии каталитических количеств K_2CO_3 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реагенты

В работе использовали следующие реагенты: гранулированный линейный ПК марки ПК-ЭТ-7-УФ на основе ДФП, имитирующий технологически неизбежные отходы (ТУ 2226-009-38259290-2012, по данным ГПХ среднечисленная молекулярная масса (ММ) – $\overline{M}_n = 12900$, среднемассовая ММ – $\overline{M}_w = 42700$, коэффициент полидисперсности – $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3,3$); этиленгликоль (ЭГ, CAS 107-21-1, квалификация ХЧ); этиленкарбонат (ЭК, CAS 96-49-1, квалификация ХЧ); карбонат калия (K_2CO_3 , CAS 584-08-7, квалификация ХЧ, в виде порошка); этилацетат (квалификация ЧДА); дистиллированная вода; тетрагидрофуран (ТГФ, квалификация ЧДА); водный раствор гидроксида бария ($Ba(OH)_2$, 0,15 М); спиртовой раствор фенолфталеина (0,2%); водный раствор соляной кислоты (HCl, 0,1 М).

Методика синтеза ДФП-2

Синтез целевого продукта ДФП-2 (CAS 901-44-0) проводили в стеклянной четырехгорлой 2-литровой колбе, снабженной механической мешалкой (скорость вращения 60 ± 1 об/мин), и обратным холодильником. Температуру регулировали с помощью терморелес с точностью $0,1^\circ C$. Для предотвращения окисления и побочных реакций синтез осуществляли в атмосфере азота.

В реактор загружали 204,83 г ЭГ и 290,60 г ЭК. Смесь нагревали до $180^\circ C$ при постоянном перемешивании. После достижения заданной температуры, непосредственно перед добавлением ПК, вводили 0,622 г K_2CO_3 . Мольное соотношение реагентов составляло $[1 \text{ структурное звено ПК}]/[\text{ЭГ}]/[\text{ЭК}]/[K_2CO_3] = 1/1,1/1,1/0,0015$. Общая загрузка ПК составляла 762,81 г. Гранулы ПК вводили порциями. Общее время введения всего ПК составляло 5 мин. Каждая последующая порция добавлялась только после полного растворения и гомогенизации предыдущей. После введения всего ПК реакционную массу нагревали в течение 50-60 мин при $180^\circ C$ до прекращения выделения углекислого газа, регистрацию которого осуществляли с помощью барботирования через водный раствор гидроксида бария.

Мониторинг реакции и анализ промежуточных продуктов

Исследование кинетики превращения ПК вДФП-2 осуществляли по убыли концентрации ЭК. По ходу реакции отбирали пробы реакционной смеси, которые немедленно охлаждались и анализировались методами химического анализа, ИК-спектроскопии, MALDI-TOF MS и ГПХ. Отбор первой пробы для определения концентрации ЭК осуществляли с момента гомогенизации системы.

Для определения содержания ЭК использовали метод обратного титрования [19]. Навеску реакционной смеси массой 0,1-0,2 г помещали в коническую колбу с притертой пробкой, в которую последовательно вводили 10 см³ ТГФ и 5 см³ 0,15 М раствора $Ba(OH)_2$. Колбу плотно закрывали и встряхивали в течение 10 мин. А затем добавляли три-четыре капли 0,2% спиртового раствора фенолфталеина. Избыток $Ba(OH)_2$ титровали 0,1 М раствором HCl. Контрольный опыт готовили аналогичным образом. Содержание ЭК определяли по формуле:

$$p_{ЭК}(\%) = \frac{(V_0 - V_1) \cdot K}{m} \cdot 100\%,$$

где: V_0 – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольного опыта, в см³; V_1 – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование анализируемой пробы, в см³; K – коэффициент, равный 0,044 для ЭК, г/см³; m – масса анализируемой пробы, в г.

ИК спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Nicolet iS10 (Termo Fisher Scientific, США) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения с использованием кристалла ZnSe.

Масс-спектры MALDI-TOF получены на масс-спектрометре Ultraflex III TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Германия), оснащенном лазером Nd:YAG ($\lambda=355$ нм, частота 100 Гц), в линейном режиме с регистрацией положительно заряженных ионов в диапазоне m/z 300-3000. В качестве катионизирующего агента применяли трифторацетат натрия и иодид калия.

Параметры ММР: $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ определяли на хроматографе Agilent 1260 Infinity II с RID-10A (Agilent Technologies, США) при 30 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетический анализ расхода ЭК

Изменение концентрации ЭК от времени представляет собой картину с четырьмя характерными зонами (рис. 1), отражающими последовательные механизмы деполимеризации ПК и превращения образующихся промежуточных продуктов.

Исходная концентрация ЭК в системе ЭГ-ЭК-катализатор до введения ПК составляла 58,68 масс. %.

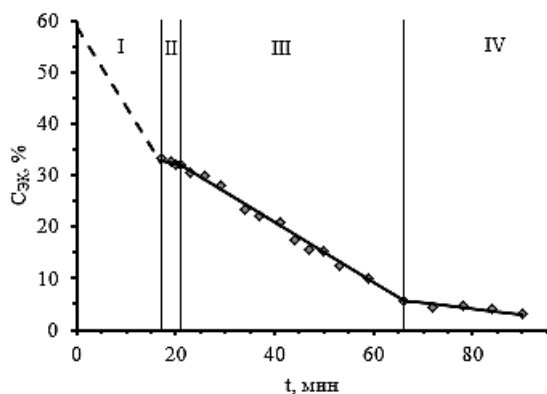


Рис. 1. Кинетическая кривая убывания концентрации ЭК ($C_{ЭК}$) при 180 °С в ходе получения ДФП-2

Fig. 1. Kinetic curve of the decrease in the concentration of EC (C_{EC}) at 180 °C during the production of DFP-2

Зона I (0-17 мин): гетерогенная деполимеризация

Зона I характеризует гетерогенную стадию процесса. В этой зоне происходит порционное введение гранулированного ПК в предварительно нагретую гомогенную смесь ЭГ, ЭК и катализатора. Значительное снижение концентрации ЭК с 58,68% до 33,29% обусловлено как изменением общей массы системы при введении ПК, так и расходом ЭК на алкоксилирование продуктов алкоголиза ПК. Последнее подтверждается выделением углекислого газа. Эта зона завершается полной гомогенизацией реакционной массы.

Химическая деструкция ПК может происходить, как за счет ЭГ, так и за счет ЭК. Предварительные исследования показали, что процесс алко-

голиза полимера значительно опережает деструкцию под действием ЭК. По этой причине первоначально происходит алкоголиз ПК с образованием продуктов с фенольными гидроксильными группами, подобно соединениям 1, 2 и ДФП (схема 2).

В свою очередь фенольный гидроксил в дальнейшем подвергается алкоксилированию с интенсивным выделением углекислого газа (схема 3).

Для подтверждения механизмов, предложенных на схемах 2 и 3, на 15 мин процесса рециклинга была отобрана проба, представляющая жидкую часть гетерогенной системы и проанализирована методом MALDI-TOF MS (рис. 2).

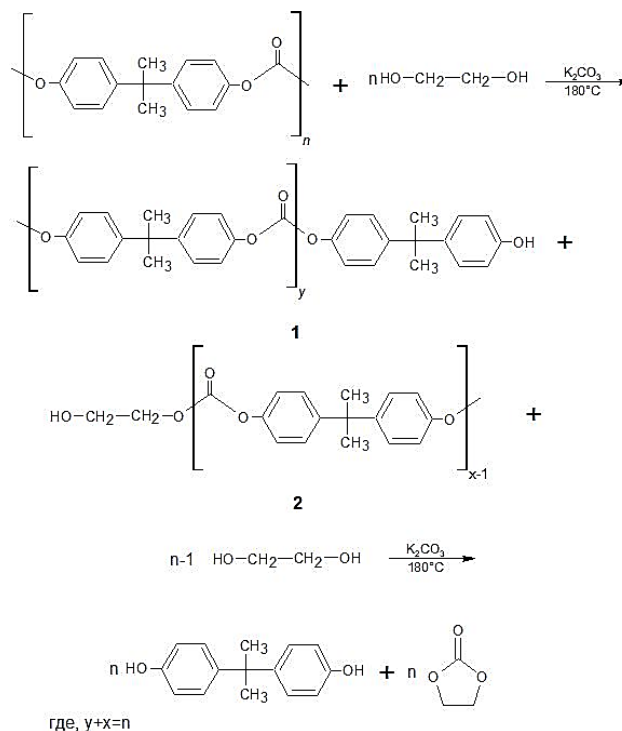


Схема 2
Scheme 2

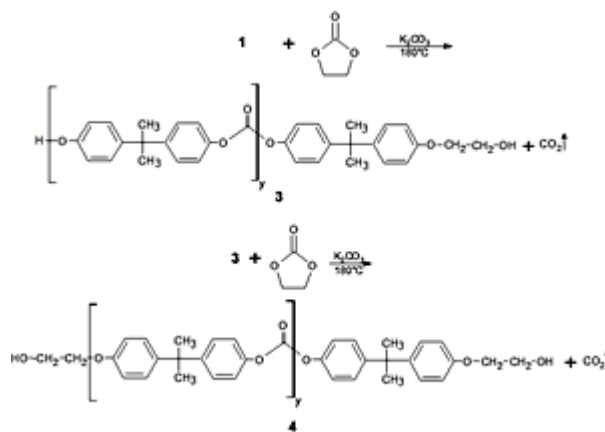


Схема 3
Scheme 3

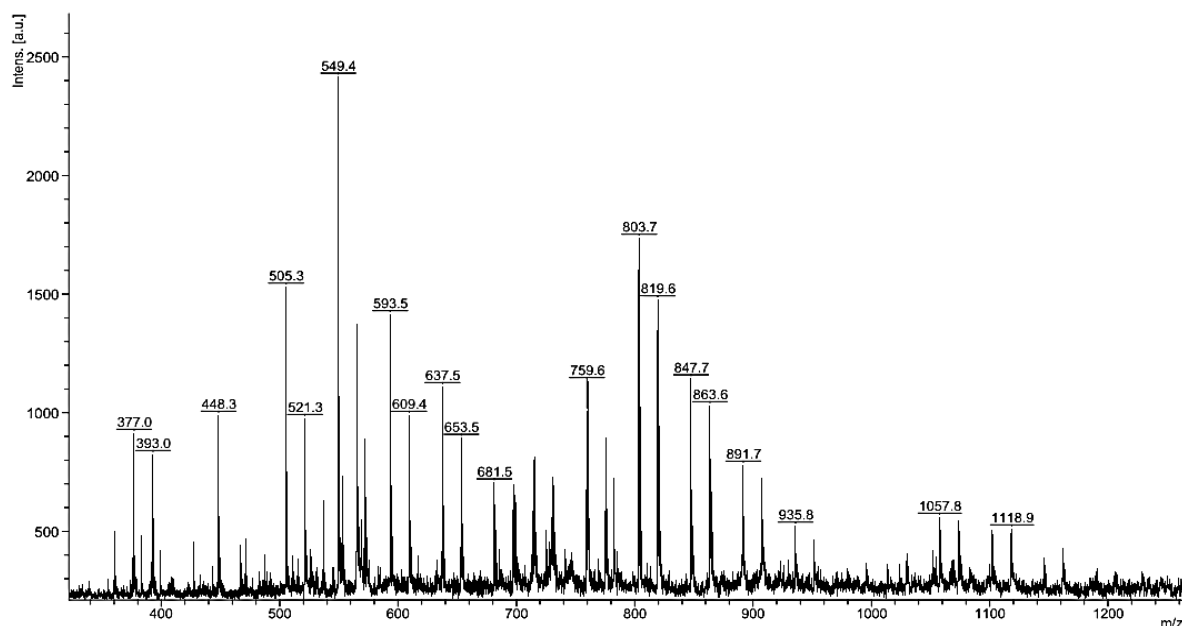


Рис. 2. MALDI-TOF MS пробы, отобранной на 15 мин
Fig. 2. MALDI-TOF MS of the sample corresponding to 15 min

Таблица 1

Идентификация структуры соединений по данным
MALDI-TOF MS пробы, отобранной на 15 мин
Table 1. Structure identification of compounds from
MALDI-TOF MS analysis of the 15-min sample

Соединение	y	t	s	w	v	m/z = 5**+Na	m/z = 5**+K
5a	1	0	0	0	0	505	521
5б	1	1	0	0	0	549	565
5б*		0	0	0	1		
5в	1	1	0	0	1	593	609
5г	1	1	1	0	1	637	653
5г*		1	0	1	1		
5д	1	1	1	1	1	681	697
5е	2	0	0	0	0	759	775
5ж	2	1	0	0	0	803	819
5ж*		0	0	0	1		
5з	2	1	0	0	1	847	863
5и	2	1	1	0	1	891	907
5и*		1	0	1	1		
5к	2	1	1	1	1	935	951
5л	3	1	0	0	0	1058	1074
5л*		0	0	0	1		
5м	3	1	0	0	1	1103	1119

Примечания: *Вариация структурной формулы для указанной ММ;

**Соединение, соответствующее структурной формуле (схема 4) с различными значениями y, t, s, w, v

Notes: *Variation of the structural formula for the indicated MW

**Compound corresponding to the structural formula (Scheme 4) with different values of y, t, s, w, v

По данным масс спектра видно, что ММ продуктов разложения имеют не случайный характер, а подчиняются логике выдвинутого нами механизма.

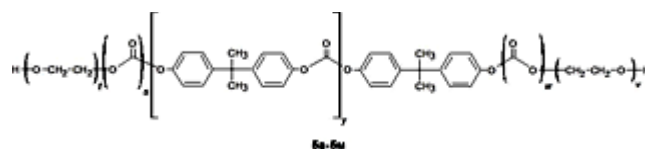


Схема 4
Scheme 4

Для пиков с m/z в диапазоне от 505,3 до 1118,9 Да предположена следующая структурная формула (схема 4).

Ионы, обнаруженные в спектре MALDI-TOF, указаны в табл. 1.

Все соединения, представленные в табл. 1, являются комплексами с Na и K.

Соединения, у которых s и/или w равны 1, соответствуют продуктам алкоголиза по схеме 2, и напротив, если s и/или w равны 0, то это продукты алкоксилирования по схеме 3.

Сопоставление масс-спектров MALDI-TOF с визуальными наблюдениями (уменьшение размера гранул ПК) за ходом протекания реакции позволило выявить механизм ступенчатой деполимеризации ПК, который наиболее адекватно описывается в рамках модели сужающегося ядра. Данная модель, первоначально разработанная инженерами-химиками Яги и Кунии в 1955 г. [20] для гетерогенных газо-твердых реакций и в последующем развитая и популяризованная Октавом Левинспилем [21], а также использованная при описании процесса алкоголиза полиэтилентерфталата Чен Феем и другими [22], успешно адаптируется для описания процесса химического рециклинга ПК в наших условиях. При деполимеризации ПК модель предполагает постепенное химическое разложение твердых

гранул с поверхности, при котором непрореагировавшее «ядро» постепенно уменьшается в размере по мере перехода поверхностных фрагментов в жидкую фазу.

Зона II (17-21 мин): плато концентрации

В зоне II концентрация ЭК стабилизируется на уровне около 32-33%, о чем свидетельствует наличие плато на кинетической кривой. Наблюдаемое плато обусловлено балансом между регенерацией (схема 2) и расходом (схема 3) ЭК. Аналитический расчет показывает, что при гипотетическом сценарии чистого алкоголиза (схема 2) (без алкоксилирования) концентрация ЭК могла бы достигнуть максимума порядка 44,12% масс. за счет регенерации всех карбонатных связей. Однако фактическое снижение до 32,12% указывает на активное участие ЭК в реакции алкоксилирования даже на ранних стадиях, в результате чего около 12% масс. ЭК расходуется именно на образование оксизтильных групп. Это свидетельствует о балансе между его регенерацией и расходом, который обеспечивает практически постоянное значение концентрации в этой стадии.

Анализ MMR (табл. 2) демонстрирует закономерности процесса деполимеризации ПК.

Таблица 2

Результаты ГПХ анализа
Table 2. GPC analysis results

Время, отобранной пробы, мин	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
15 (зона I)	273	419	1,53
17 (момент гомогенизации)	391	454	1,16
19 (зона II)	396	454	1,15

Резкое сокращение полидисперсности с 1,53 до 1,16 при переходе от 15-й к 17-й мин указывает на более однородное преобразование продуктов деполимеризации по молекулярной массе.

Стабилизация коэффициента полидисперсности на уровне 1,15 к 19-й минуте свидетельствуют о переходе к преимущественно мономерным структурам с оксизтильными и карбонатными заместителями, что подтверждает завершение основной стадии деполимеризации жидких олигомерных фрагментов ПК.

Для подтверждения данных ГПХ на 17 мин была отобрана проба и проанализирована методом MALDI-TOF (рис. 3). Как видим пики, соответствующие тримерным фрагментам ПК, с m/z 1057, 1074, 1103 и 1119 Да, практически исчезли, в то время как интенсивность пиков, принадлежащих мономерным структурам с m/z 448, 549 и 593 резко возросла.

В совокупности все это подтверждает снижение коэффициента полидисперсности при гомогенизации реакционной массы.

Зона III (21-65 мин): линейное падение концентрации с высокой скоростью

Зона III характеризуется устойчивым линейным снижением концентрации ЭК с 32,12% до 5,6%, что указывает на переход к режиму, где скорость процесса определяется химическими превращениями, а не диффузионными ограничениями. На данном этапе алкоголиз полностью завершен и происходит исключительно алкоксилированиеДФП (схема 5) с образованием моно и бис эфиров.

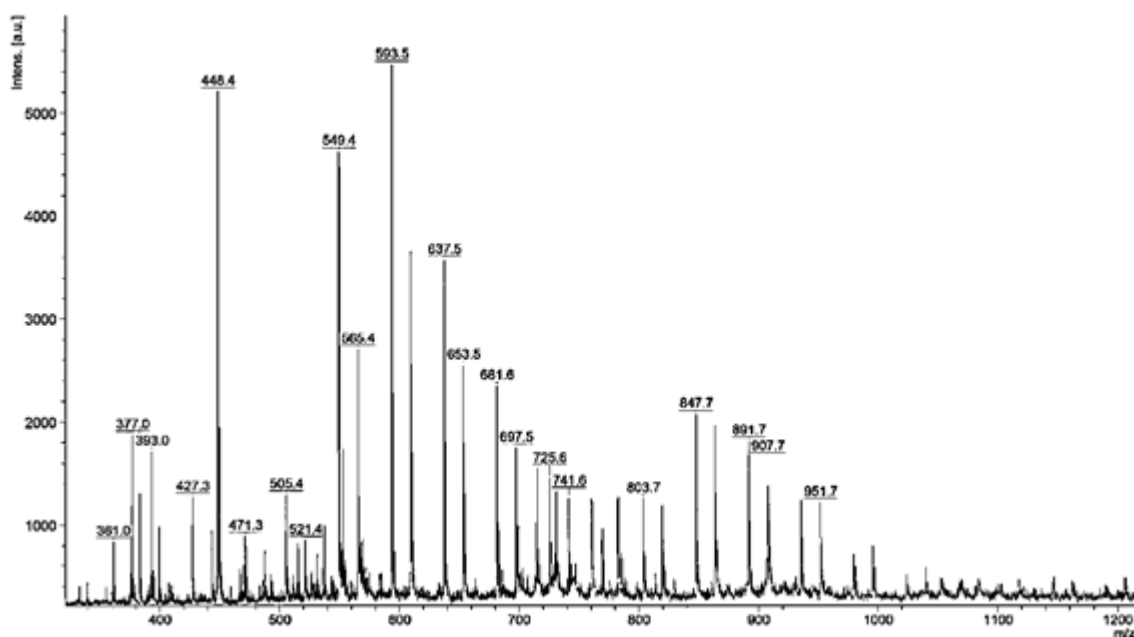


Рис. 3. MALDI-TOF MS пробы, отобранной на 17 мин
Fig. 3. MALDI-TOF MS of the sample corresponding to 17 min

Таблица 3

Идентификация пиков MALDI-TOF MS пробы, отобранной на 90 мин

Table 3. MALDI-TOF MS peak assignments for the 90-min sample

Соединение	$m/z = \text{ДФП-2} - \text{H}_2\text{O}$	$m/z = \text{ДФП-2}$	$m/z = \text{ДФП-2} + \text{Na}$
ДФП-2	298	316	339

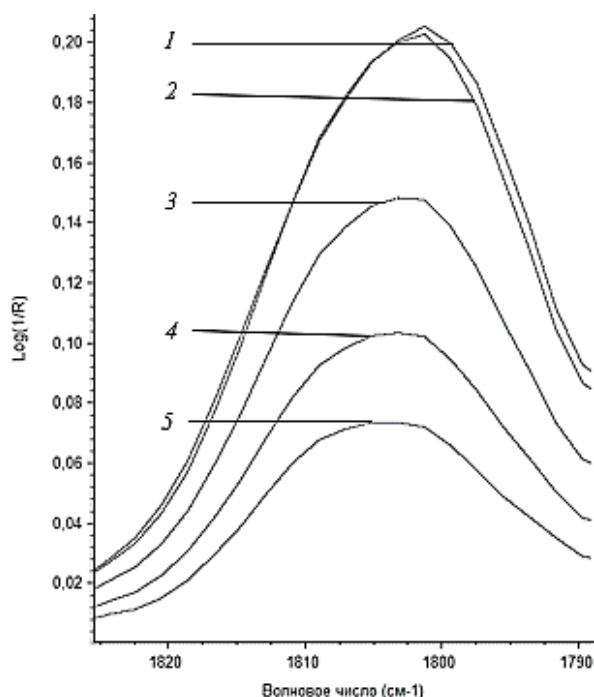
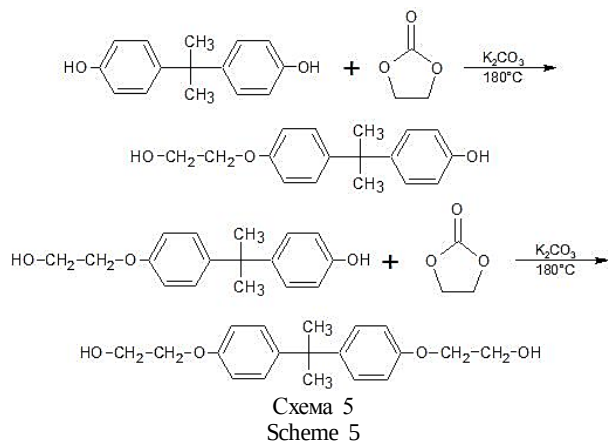


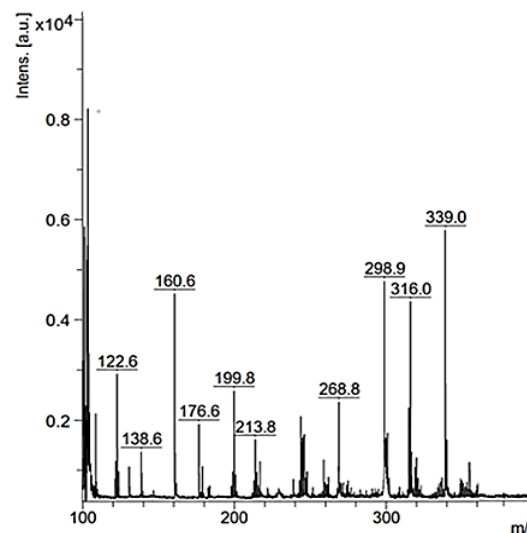
Рис. 4. ИК спектры карбонильной группы ЭК, снятые в ходе превращения ПК: 1 – 17 мин, 2 – 20 мин, 3 – 35 мин, 4 – 47 мин, 5 – 63 мин

Fig. 4. IR spectra of the EC carbonyl group recorded during PC conversion: 1 – 17 min, 2 – 20 min, 3 – 35 min, 4 – 47 min, 5 – 63 min

ИК-спектроскопические данные подтверждают эту интерпретацию: прогрессивное уменьшение интенсивности пиков в области 1770-1810 cm^{-1} (соответствующих карбонильной группе ЭК) в каждой последующей пробе свидетельствует о систематическом расходе ЭК (рис. 4).

Зона IV (61-85 мин): линейное падение концентрации с низкой скоростью

Зона IV демонстрирует значительное замедление скорости расходования ЭК (снижение с 5,6% до 2,96%), что обусловлено его низкой концентрацией. В этой области концентрация ЭК становится лимитирующим фактором скорости процесса: дальнейшее алкоксилирование продолжается,

Рис. 5. MALDI-TOF MS пробы отобранной на 90 мин
Fig. 5. MALDI-TOF MS spectrum of the 90-min sample

но происходит медленнее из-за ограниченной скорости диффузии ЭК к фенольным группам ДФП и моноэфира. По завершении стадии концентрация целевого продукта в реакционной массе становится максимальной. Это подтверждает результаты MALDI-TOF пробы, взятой на 90 мин (табл. 3, рис. 5).

Доминирование пиков с m/z 298, 316, 339 Да в масс-спектре последней отобранной пробы, а также отсутствие пиков, которые бы соответствовали ДФП (ММ 228 Да) или его моноэфиру (ММ 272 Да), указывает на полное завершение реакции алкоксилирования (схема 5).

Очевидно, выявленные закономерности процесса превращения ПК в ДФП-2 являются универсальными и могут быть использованы для ПК с различной ММ. Это обусловлено тем, что расчет количества реагентов проводился на одно структурное звено ПК, ММ которого равна 254,3. При таком подходе концентрация карбонатных групп, по которым идет химическая деструкция полимера, остается неизменной на единицу массы ПК.

ВЫВОДЫ

Установлен механизм химического превращения поликарбоната в гидроксипропан-2-ил-2-фенилпропан-1-ол.

Выявлено четыре кинетические зоны расхода ЭК в процессе химического рециклинга поликарбоната при 180 °С в системе этиленгликоль – этиленкарбонат – катализатор при эквимольном соотношении компонентов: 1 – гетерогенная деполимеризация; 2 – плато концентрации при компенсационном балансе между его регенерацией и расходом; 3 – линейное падение концентрации с высокой скоростью; 4 – линейное падение концентрации с низкой скоростью.

Установлено, что механизм деполимеризации адекватно описывается моделью «сужающегося ядра» с постепенным химическим разложением гранул поликарбоната и переходом продук-

тов деструкции в жидкую фазу. Снижение коэффициента полидисперсности с 1,53 до 1,16 при гомогенизации реакционной массы подтверждает завершение гетерогенной стадии и переход от димерных и тримерных структур поликарбоната к мономерным.

Проведена идентификация структур образующихся продуктов превращения поликарбоната.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kim J.G., Shin D.W., Choi C.K. Chemical recycling of poly(bisphenol A carbonate). *Polym. Chem.* 2020. V. 11. N 30. P. 4830-4849. DOI: 10.1039/C9PY01927H.
2. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 2017. V. 3. N 7. P. e17001782. DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
3. Liguori F., Moreno-Marrodan C., Barbaro P. Biomass-derived chemical substitutes for bisphenol A: recent advances in catalytic synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. N 17. P. 6329-6363. DOI: 10.1039/D0CS00179A.
4. Saito K., Eisenreich F., Türel T., Tomović Ž. Closed-loop recycling of poly(imine-carbonate) derived from plastic waste and bio-based resources. *Angew. Chem.* 2022. V. 61. N 43. P. P. e202211806. DOI: 10.1002/anie.202211806.
5. Christensen P.R., Scheuermann A.M., Loeffle K.E., Helms B.A. Closed-loop recycling of plastics enabled by dynamic covalent diketoenamine bonds. *Nat. Chem.* 2019. V. 11. N 5. P. 442-448. DOI: 10.1038/s41557-019-0249-2.
6. Korley L.T.J., Epps T.H., Helms B.A., Ryan A.J. Toward polymer upcycling—adding value and tackling circularity. *Science*. 2021. V. 373. N 6550. P. 66-69. DOI: 10.1126/science.abg4503.
7. Jang Y.J., Nguyen S., Hillmyer M.A. Chemically recyclable linear and branched polyethylenes synthesized from stoichiometrically self-balanced telechelic polyethylenes. *J. Am. Chem. Soc.* 2024. V. 146. N 7. P. 4771-4782. DOI: 10.1021/jacs.3c12660.
8. Heussler M., Eck M., Rothauer D., Mecking S. Closed-loop recycling of polyethylene-like materials. *Nature*. 2021. V. 590. N 7846. P. 423-427. DOI: 10.1038/s41586-020-03149-9.
9. Saito K., Türel T., Eisenreich F., Tomović Z. Closed-loop recyclable poly(imine-acetal)s with dual-cleavable bonds for primary building block recovery. *ChemSusChem*. 2023. V. 16. N 21. P. e202301017. DOI: 10.1002/cssc.202301017.
10. Qin B., Liu S., Huang Z., Zeng L., Xu J.F., Zhang X. Closed-loop chemical recycling of cross-linked polymeric materials based on reversible amidation chemistry. *Nat. Commun.* 2022. V. 13. P. 7595. DOI: 10.1038/s41467-022-35365-4.
11. Jehanno C., Demarteau J., Mantione D., Arno M.C., Ruipérez F., Hedrick J.L., Dove A.P., Sardon H. Synthesis of functionalized cyclic carbonates through commodity polymer upcycling. *ACS Macro Lett.* 2020. V. 9. N 4. P. 443-447. DOI: 10.1021/acsmacrolett.0c00164.

REFERENCES

1. Kim J.G., Shin D.W., Choi C.K. Chemical recycling of poly(bisphenol A carbonate). *Polym. Chem.* 2020. V. 11. N 30. P. 4830-4849. DOI: 10.1039/C9PY01927H.
2. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 2017. V. 3. N 7. P. e17001782. DOI: 10.1126/sciadv.1700782.
3. Liguori F., Moreno-Marrodan C., Barbaro P. Biomass-derived chemical substitutes for bisphenol A: recent advances in catalytic synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. N 17. P. 6329-6363. DOI: 10.1039/D0CS00179A.
4. Saito K., Eisenreich F., Türel T., Tomović Ž. Closed-loop recycling of poly(imine-carbonate) derived from plastic waste and bio-based resources. *Angew. Chem.* 2022. V. 61. N 43. P. P. e202211806. DOI: 10.1002/anie.202211806.
5. Christensen P.R., Scheuermann A.M., Loeffle K.E., Helms B.A. Closed-loop recycling of plastics enabled by dynamic covalent diketoenamine bonds. *Nat. Chem.* 2019. V. 11. N 5. P. 442-448. DOI: 10.1038/s41557-019-0249-2.
6. Korley L.T.J., Epps T.H., Helms B.A., Ryan A.J. Toward polymer upcycling—adding value and tackling circularity. *Science*. 2021. V. 373. N 6550. P. 66-69. DOI: 10.1126/science.abg4503.
7. Jang Y.J., Nguyen S., Hillmyer M.A. Chemically recyclable linear and branched polyethylenes synthesized from stoichiometrically self-balanced telechelic polyethylenes. *J. Am. Chem. Soc.* 2024. V. 146. N 7. P. 4771-4782. DOI: 10.1021/jacs.3c12660.
8. Heussler M., Eck M., Rothauer D., Mecking S. Closed-loop recycling of polyethylene-like materials. *Nature*. 2021. V. 590. N 7846. P. 423-427. DOI: 10.1038/s41586-020-03149-9.
9. Saito K., Türel T., Eisenreich F., Tomović Z. Closed-loop recyclable poly(imine-acetal)s with dual-cleavable bonds for primary building block recovery. *ChemSusChem*. 2023. V. 16. N 21. P. e202301017. DOI: 10.1002/cssc.202301017.
10. Qin B., Liu S., Huang Z., Zeng L., Xu J.F., Zhang X. Closed-loop chemical recycling of cross-linked polymeric materials based on reversible amidation chemistry. *Nat. Commun.* 2022. V. 13. P. 7595. DOI: 10.1038/s41467-022-35365-4.
11. Jehanno C., Demarteau J., Mantione D., Arno M.C., Ruipérez F., Hedrick J.L., Dove A.P., Sardon H. Synthesis of functionalized cyclic carbonates through commodity polymer upcycling. *ACS Macro Lett.* 2020. V. 9. N 4. P. 443-447. DOI: 10.1021/acsmacrolett.0c00164.

12. **Olazabal I., Luna E., De Meester S., Jehanno C., Sardon H.** Upcycling of bpa-pc into trimethylene carbonate by solvent assisted organocatalysed depolymerisation. *Polym. Chem.* 2023. V. 14. N 19. P. 2299-2307. DOI: 10.1039/D3PY00441D.
13. **Clark R.A., Shave M.P.** Depolymerization within a circular plastics system. *Chem. Rev.* 2024. V. 124. N 5. P. 2617-2650. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00739.
14. **Бакирова И.Н., Минеева Т.А.** Синтез термопластичного полиуретана с использованием в качестве удлинителя цепи ароматического диола и разработка на его основе клеевых композиций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 11. С. 106-113. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7040.
15. **Бакирова И.Н., Минеева Т.А.** Влияние структуры удлинителя цепи и размера жесткого блока на структуру и свойства сложнэфирных уретановых термоэластопластов конструкционного назначения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 6. С. 117-125. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7192.
16. **Садиков Б.Г., Бакирова И.Н.** Разработка технологии химического рециклинга поликарбоната в 2,2'-[пропан-2,2-диилбис(п-фениленокси)]диэтанол. *Бутлеров. сообщ.* 2024. Т. 80. № 11. С. 46-53. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-11-46.
17. **Lin C.H., Lin H.Y., Liao W.Z., Dai S.A.** Novel chemical recycling of polycarbonate (PC) waste into bis-hydroxyalkyl ethers of bisphenol A for use as PU raw materials. *Green Chem.* 2007. V. 9. N 1. P. 38-43. DOI: 10.1039/B609638G.
18. **Oku A., Tanaka S., Hata S.** Chemical conversion of poly(carbonate) to bis(hydroxyethyl) ether of bisphenol A. An approach to the chemical recycling of plastic wastes as monomers. *Polymer.* 2000. V. 41. P. 6749-6753. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00014-8.
19. **Lubczak J., Lubczak R., Zarzyka I.** A one-pot multicomponent reaction for the synthesis of oligoetherols with azacyclic rings. *Acta Chim. Slov.* 2017. V. 64. N 4. P. 858-864. DOI: 10.17344/acsi.2017.3495.
20. **Yagi S., Kunii D.** Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. In: Symposium (international) on Combustion. 1955. V. 5. N 1. P. 231-244. DOI: 10.1016/S0082-0784(55)80033-1.
21. **Levenspiel O.** Chemical reaction engineering. John Wiley & sons, Inc. 1998. 688 p.
22. **Chen F., Wang G., Shi C., Zhang Y., Zhang L., Li W., Yang F.** Kinetics of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) under microwave irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 127. P. 2809-2815. DOI: 10.1002/app.37608.
12. **Olazabal I., Luna E., De Meester S., Jehanno C., Sardon H.** Upcycling of bpa-pc into trimethylene carbonate by solvent assisted organocatalysed depolymerisation. *Polym. Chem.* 2023. V. 14. N 19. P. 2299-2307. DOI: 10.1039/D3PY00441D.
13. **Clark R.A., Shave M.P.** Depolymerization within a circular plastics system. *Chem. Rev.* 2024. V. 124. N 5. P. 2617-2650. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00739.
14. **Bakirova I.N., Mineeva T.A.** Synthesis of thermoplastic polyurethane using aromatic diols as a chain extender and development of adhesive compositions based on it. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 11. P. 106-113 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7040.
15. **Bakirova I.N., Mineeva T.A.** Influence of chain extender structure and rigid block size on structure and properties of ester urethane thermoplastic elastomers for constructional purposes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 6. P. 117-125 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7192.
16. **Sadekov B.G., Bakirova I.N.** Development of technology for chemical recycling of polycarbonate in 2,2'-[propane-2,2-diylbis(p-phenyleneoxy)]diethanol. *Butlerov Commun.* 2024. V. 80. N 11. P. 46-53. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-11-46/ROI-jbc-A/24-9-4-11.
17. **Lin C.H., Lin H.Y., Liao W.Z., Dai S.A.** Novel chemical recycling of polycarbonate (PC) waste into bis-hydroxyalkyl ethers of bisphenol A for use as PU raw materials. *Green Chem.* 2007. V. 9. N 1. P. 38-43. DOI: 10.1039/B609638G.
18. **Oku A., Tanaka S., Hata S.** Chemical conversion of poly(carbonate) to bis(hydroxyethyl) ether of bisphenol A. An approach to the chemical recycling of plastic wastes as monomers. *Polymer.* 2000. V. 41. P. 6749-6753. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00014-8.
19. **Lubczak J., Lubczak R., Zarzyka I.** A one-pot multicomponent reaction for the synthesis of oligoetherols with azacyclic rings. *Acta Chim. Slov.* 2017. V. 64. N 4. P. 858-864. DOI: 10.17344/acsi.2017.3495.
20. **Yagi S., Kunii D.** Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. In: Symposium (international) on Combustion. 1955. V. 5. N 1. P. 231-244. DOI: 10.1016/S0082-0784(55)80033-1.
21. **Levenspiel O.** Chemical reaction engineering. John Wiley & sons, Inc. 1998. 688 p.
22. **Chen F., Wang G., Shi C., Zhang Y., Zhang L., Li W., Yang F.** Kinetics of glycolysis of poly(ethylene terephthalate) under microwave irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 127. P. 2809-2815. DOI: 10.1002/app.37608.

Поступила в редакцию (Received) 14.11.2025

Принята к опубликованию (Accepted) 03.02.2026