

На правах рукописи

САФАРОВ Леонид Фаридович

**ТЕРМИЧЕСКИЙ СОЛЬВОЛИЗ ПОЛИКАРБОНАТА
В КАМЕННОУГОЛЬНОМ ПЕКЕ**

05.17.04 - Технология органических веществ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Екатеринбург – 2018

Работа выполнена в лаборатории органических материалов ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Пастовского Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель –

доктор химических наук, профессор,
Андрейков Евгений Иосифович

Официальные оппоненты:

Кузнецов Петр Николаевич, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Красноярск, ведущий научный сотрудник лаборатории гидро-металлургических процессов;

Балакин Вячеслав Михайлович, кандидат химических наук, доцент, ОАО «Химическая компания “Нитон”», г. Екатеринбург, заместитель директора по науке;

Ведущая организация –

ФГБНУ Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Кемерово

Защита состоится «19» марта 2018 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.08 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?id=51&rid=275444>

Автореферат разослан « ____ » февраля 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Поспелова Татьяна Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

В мире ежегодно производится более 3,3 миллионов тонн поликарбоната, и его производство с каждым годом увеличивается на 7%, поэтому утилизация изделий из поликарбоната становится актуальной проблемой.

Перспективным методом переработки отработанных полимеров является пиролиз, позволяющий получить из макромолекулярных веществ низкомолекулярные органические соединения, используемые в топливном направлении или как химическое сырье.

Особенностью термической деструкции поликарбоната, которая происходит при температурах выше 450°C, является образование 20-30% твердого углеродистого остатка, наряду с газообразными (преимущественно CO, CO₂, CH₄) и жидкими продуктами. Высокий выход твердого остатка и низкая селективность по органическим продуктам препятствуют использованию пиролиза для утилизации отработанного поликарбоната.

Проведение пиролиза полимеров в растворителях при атмосферном давлении позволяет улучшить условия массо- и теплопередачи в реакционной среде, неблагоприятные вследствие высокой вязкости расплавов полимеров, и, следовательно, снизить температуру процесса. Кроме того, растворитель может вступать в химическое взаимодействие с исходным полимером и продуктами его деструкции, оказывая влияние на скорость и селективность пиролиза.

Пиролиз поликарбоната в растворителях мало изучен, в качестве растворителей использовались растительное масло, гликоли, углеводороды: тетралин, декалин, циклогексан. Ранее в качестве растворителя для пиролиза полимеров (поливинилхлорид, полистирол, полиэтилен) был предложен остаток дистилляции каменноугольной смолы – каменноугольный пек, однако для поликарбоната каменноугольный пек в качестве растворителя не использовался. В связи с возросшим производством и потреблением поликарбоната исследование термического сольволиза отработанного поликарбоната в среде каменноугольного пека является актуальным и своевременным.

Цель работы - изучение термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека при атмосферном давлении для разработки способа утилизации отработанного полимера и получения коммерческих продуктов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие основные **задачи**:

1. Сравнение основных закономерностей термической деструкции поликарбоната и термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека при атмосферном давлении.
2. Исследование состава и характеристик продуктов, получаемых при термическом сольволизе поликарбоната в среде каменноугольного пека.
3. Формирование представлений о механизме термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека.
4. Разработка направлений практического использования продуктов термического сольволиза.
5. Разработка способа утилизации отработанных CD и DVD дисков, основу которых составляет поликарбонат.

Научная новизна работы и теоретическая значимость

Впервые установлено, что проведение пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека при атмосферном давлении позволяет снизить температуру деструкции полимера, увеличить выход дистиллятных продуктов (фенола и *n*-изопропилфенола), по сравнению с пиролизом поликарбоната, и модифицировать каменноугольный пек.

Впервые установлено, что проведение пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека при атмосферном давлении изменяет механизм термической деструкции полимера. В отличие от термической деструкции поликарбоната, при которой распад полимерной цепи начинается с изопропилиденовой связи, в среде каменноугольного пека этот процесс начинается с карбонатной группы.

Показано, что перенос водорода от каменноугольного пека стабилизирует продукты термической деструкции поликарбоната с образованием фенольных соединений, а также приводит к увеличению степени конденсированности каменноугольного пека.

Практическая значимость работы

В работе предложен способ пиролитической утилизации поликарбоната в среде каменноугольного пека при атмосферном давлении позволяющий увеличить селективность по фенольным продуктам деструкции, а также получить модифицированный каменноугольный пек.

Показана возможность частичной замены синтетического фенола на фенольные продукты деструкции поликарбоната в сырье для получения фенолформальдегидных смол.

Показана возможность получения изотропного кокса из модифицированного каменноугольного пека.

Разработан способ получения из модифицированного каменноугольного пека высокоэффективных сорбентов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Сравнение основных закономерностей термической деструкции поликарбоната и термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека при атмосферном давлении.

2. Результаты исследования состава и характеристик продуктов термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека.

3. Представления о механизме термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека.

4. Результаты исследования возможности использования продуктов термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека для получения фенольных продуктов и углеродных материалов.

5. Способ утилизации отработанных CD и DVD дисков.

Личный вклад автора

Автором составлен литературный обзор, на всех этапах диссертант принимал непосредственное участие в постановке задач, в выборе объектов и методов исследования, в обсуждении полученных результатов, вся экспериментальная часть работы по пиролизу поликарбоната и бисфенола А и получению активированных углей выполнена автором самостоятельно.

Методология и методы исследования

Для установления состава летучих продуктов термического сольволиза был использован комплекс физико-химических методов: ГЖХ-МС, термогравиметрический анализ с ИК спектроскопией выполненные в Центре коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» при ИОС УрО РАН. Для определения свойства твердого остатка термического сольволиза были использованы: анализ по ГОСТ 10200-83, элементный анализ, ИК спектроскопия.

Степень достоверности результатов

Применены современные методы исследования. Анализ состава полученных продуктов термического сольволиза осуществлялся на сертифицированных и поверенных приборах Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

Апробация результатов диссертационной работы

Материалы диссертации представлены на 3 международных (Пермь, Россия, 2012, 2014, 2016) и 6 всероссийских (Кемерово, 2013, 2014, 2015; Екатеринбург, 2013; Москва, 2014; Сыктывкар, 2013) конференциях.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 15 научных трудов, в том числе: 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, 11 тезисов докладов в материалах конференций, получен 1 патент РФ на изобретение.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов, списка литературы из 142 ссылок на литературные источники и 2 приложений. Работа изложена на 122 страницах, содержит 22 рисунка, 20 таблиц и 17 схем.

Настоящая работа выполнена как часть плановых научно-исследовательских работ, проводимых в ИОС УрО РАН по теме «Создание универсальных подходов к переработке техногенных и полимерных отходов как способов их обезвреживания и получения на их основе пригодных для техники материалов» (гос. рег. № 115030310084), и по проектам государственного задания «Термический сольволиз терморепактивных полимеров с фенольными структурами в высококипящих растворителях» (гос. рег. № АААА-А16-116051110066-4).

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

Автор выражает свою благодарность д.х.н. профессору Е.И. Андрейкову за поддержку исследований и помощь в постановке задач и в обсуждении результатов; с.н.с. М.Г. Первой за идентификацию жидких продуктов пиролиза в условиях ГХ-МС; м.н.с. А.В. Мехаеву за проведение термогравиметрического анализа с ИК-Фурье спектроскопией; к.х.н О.В. Коряковой за регистрацию ИК-Фурье спектров; сотрудникам группы элементного анализа за определение элементного анализа; м.н.с. И.В. Москалеву (ИТХ УрО РАН) за определение микроструктуры коксов; к.х.н. начальнику Центральной лаборатории. Д.П. Трошину (ОАО «УРАЛХИМПЛАСТ») за проведение испытаний фенольной фракции.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1. Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены методы утилизации поликарбоната: прямая вторичная переработка, химические методы и пиролиз. Отмечается, что наиболее широко изученными являются химические методы утилизации: гидролиз, гликолиз, алкоголиз и аминолиз. Основным продуктом деструкции в химических методах является бисфенол А. Наиболее перспективным способом утилизации является пиролиз, т.к. в данной технологии не используются токсичные растворители, сложное оборудование, высокое давление. Недостатками пиролиза являются низкий выход целевых продуктов, образование трудно утилизируемого углеродистого остатка. Применение водород-донорных растворителей, таких как тетралин, позволяет частично решить эти проблемы. Однако водород-донорные растворители являются достаточно дорогими и их использование требует проведения процесса под давлением. В качестве высококипящего водород-донорного растворителя для сольволиза полимеров, полиэтилена, полипропилена

и полистирола, был использован каменноугольный пек, но пиролиз поликарбоната в среде каменноугольного пека ранее не изучался.

Глава 2. Экспериментальная часть

В главе приведена характеристика исходного сырья, описаны методики, использованные для характеристики продуктов термического сольволиза, а также методики проведения экспериментов.

В работе использованы: промышленный каменноугольный пек; поликарбонат марки Lexan производства фирмы Sabic; диски CD-R фирмы Verbatim и DVD-RW фирмы Mirex; бисфенол А.

Термическую обработку поликарбоната, каменноугольного пека, смесей каменноугольный пек-поликарбонат, каменноугольный пек-бисфенол А и каменноугольный пек-CD и DVD диски проводили в изотермических условиях в интервале температур 250-380°C в металлическом реакторе при атмосферном давлении. Выделившиеся из реактора и сконденсированные жидкие продукты и остаток в реакторе взвешивали, количество газообразных продуктов определяли по разности между массой загрузки и суммой масс дистиллятных продуктов и остатка в реакторе. Пиролиз бисфенола А осуществляли в трубчатом реакторе в токе азота при температуре 320°C.

Смеси каменноугольного пека с поликарбонатом/бисфенолом А/CD(DVD) дисками и условия термообработки зашифрованы как ППК/БФ/CD(DVD)X_Y_Z, где X – процентное содержание поликарбоната/бисфенола А/CD(DVD) дисков в смеси каменноугольный пек – поликарбонат/бисфенол А/CD(DVD) диски; Y – температура, °C; Z – продолжительность термообработки, ч.

Коксование каменноугольных пеков проводили в фарфоровом тигле с крышкой помещенном в коксовую засыпку в муфельном шкафу скорость подъема температуры до 570°C 0,5 °C/мин выдержка при заданной температуре 2ч.

Химическую активацию остатков пиролиза или полученных при 260°C смесей каменноугольного пека с поликарбонатом проводили в никелевой лодочке в трубчатом реакторе из нержавеющей стали термообработкой с гидроксидом калия. Образцы тщательно растирали с твердым КОН в массовом соотношении 1:2, 1:3 и 1:4 соответственно и проводили термовыдержку в токе азота (0,2 л/мин) при 800°C в течение 2 ч скорость нагрева до заданной температуры 5°C /мин.

Для идентификации жидких продуктов пиролиза использовали газовый хроматограф/масс-спектрометр «Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI» (США) (ГХ-МСД). Для количественной оценки содержания продуктов реакций выполняли анализ реакционных смесей с использованием газового хроматографа «Shimadzu GC 2010». ИК-спектры твердых остатков пиролиза получены на спектрометре с преобразователем Фурье «Perkin-Elmer Spectrum BX-II» методом ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения. Термогравиметрический анализ проводили на приборе «TGA/DSC1 Mettler Toledo». ИК спектры отходящих паров и газов поликарбоната и смеси поликарбонат – каменноугольный пек, образующихся при термогравиметрическом анализе, зарегистрированы на приборе NicolettiS10 с TGA/FT-IR приставкой фирмы ThermoScientific.

Определение содержания углерода, водорода и азота в твердом остатке пиролиза проводили на автоматическом анализаторе «CHN PE 2400-II» фирмы «Perkin Elmer Instruments». Содержание серы определяли методом барийметрического титрования. Содержание кислорода определяли путем вычитания суммы содержания углерода, водорода, азота и серы из 100%.

Твердый остаток пиролиза, модифицированный каменноугольный пек, анализировали по ГОСТ 10200-83.

Удельную поверхность и параметры пористой структуры активированных образцов, сорбентов, определяли методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на приборе ASAP 2020 V3.01 Н. Для характеристики сорбентов также использовали стандартные методы по ГОСТ 4453-74 и по ГОСТ 6217-74.

Микроструктура коксов определялась по ГОСТ 26132-84.

Глава 3. Исследование закономерностей пиролиза (термического сольволиза) поликарбоната в каменноугольном пеке в сравнении с пиролизом полимера без растворителя

В главе изложены результаты исследования закономерностей пиролиза (термического сольволиза) поликарбоната в каменноугольном пеке в сравнении с пиролизом полимера без растворителя.

3.1. Дифференциально-термогравиметрический анализ

На рис. 1. приведены кривые ТГ и ДТГ каменноугольного пека, поликарбоната и образца ППК23-260-0,5.

Как видно из рис. 1 и данных таблицы 1, при пиролизе смеси ППК23 наблюдаются сильные отклонения от аддитивности: в интервалах до 300 и 300-400°C потеря массы превышает значения, рассчитанные по аддитивности, в интервале 400-850°C потеря массы ниже аддитивного значения. Выход коксового остатка при 850°C для смеси выше аддитивного. Проведение пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека снижает температуру максимума скорости потери массы полимера с 500 до 380°C. В то же время при совместном пиролизе образуются соединения с более высоким коксовым остатком, чем у исходного каменноугольного пека.

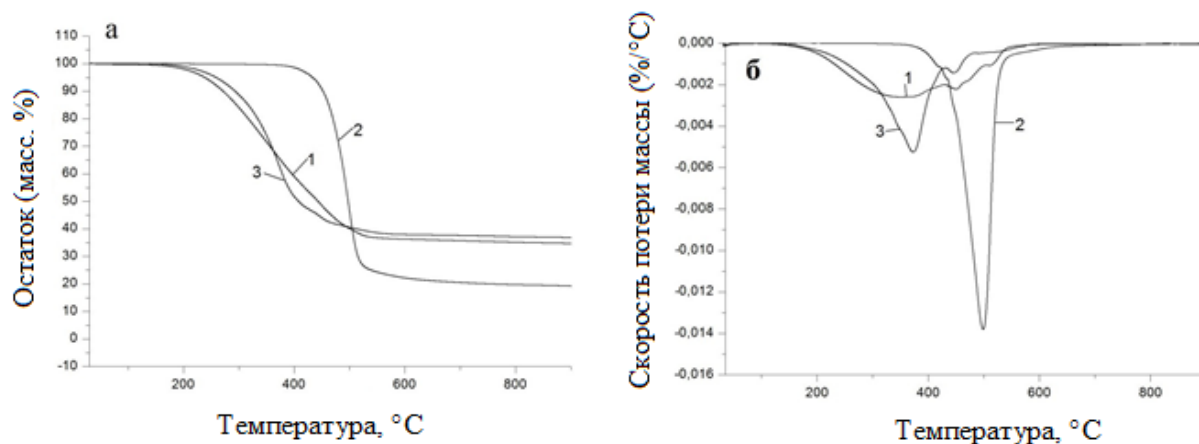


Рисунок 1 – (а) ТГ и (б) ДТГ кривые каменноугольного пека (1), поликарбоната (2) и образца ППК23-260-0,5 (3).

Таблица 1 – Потеря массы в различных температурных интервалах, значение коксового остатка при 850°C и температура максимума скорости потери массы для каменноугольного пека (П), поликарбоната (ПК) и смеси каменноугольный пек-поликарбонат (ППК).

	ПК	П	ППК23-260-0,5
Коксовый остаток при 850°C (масс, %)	19	32	37 (29)
Потеря массы до 300°C (масс, %)	0	12	11(9)
Потеря массы 300-400°C (масс, %)	1,5	27	37(21)
Потеря массы 400-850°C (масс, %)	79,5	28,5	14,5 (40)
Максимум скорости потери массы, °C	500	380	380

Примечание: в скобках приведены значения по аддитивности

3.2. Анализ летучих продуктов термической деструкции методами ИК спектроскопии

На рис. 2 и 3 представлены ИК – Фурье спектры паров соединений, выделяющихся в газовую фазу при нагреве поликарбоната и смеси ППК23-260-0,5 при различных температурах и соответствующих значениях потери массы.

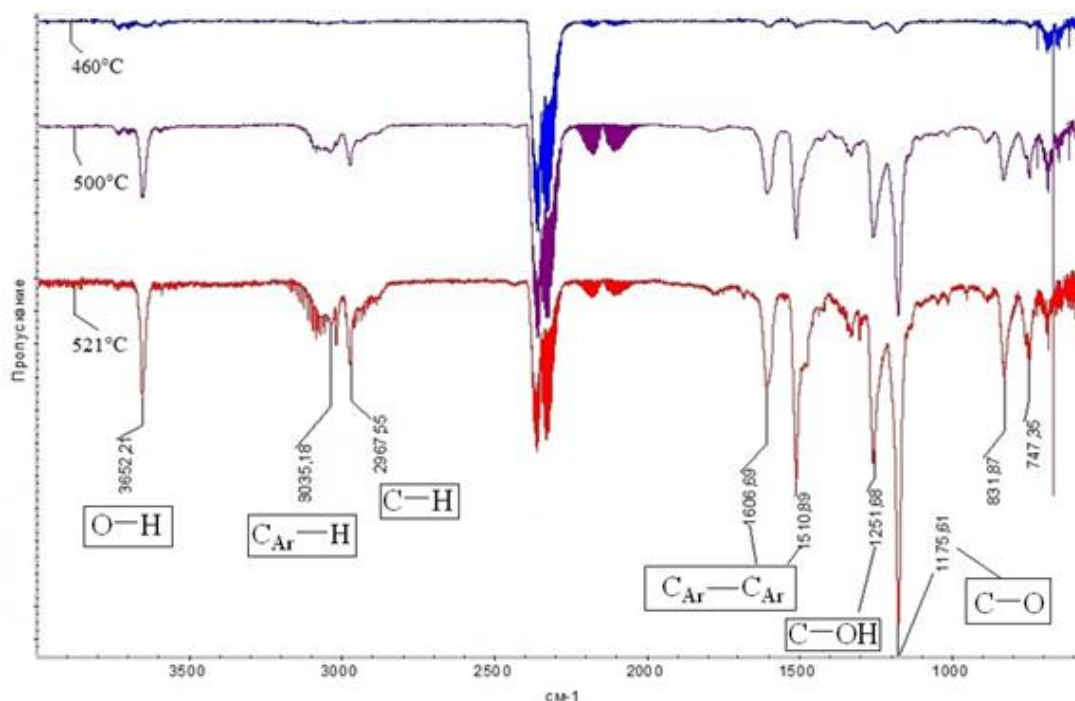


Рисунок 2 – ИК – Фурье спектры летучих продуктов пиролиза поликарбоната при температурах: 460°C - потеря массы 10%, 500°C - потеря массы 53%, 521°C - потеря массы 73%

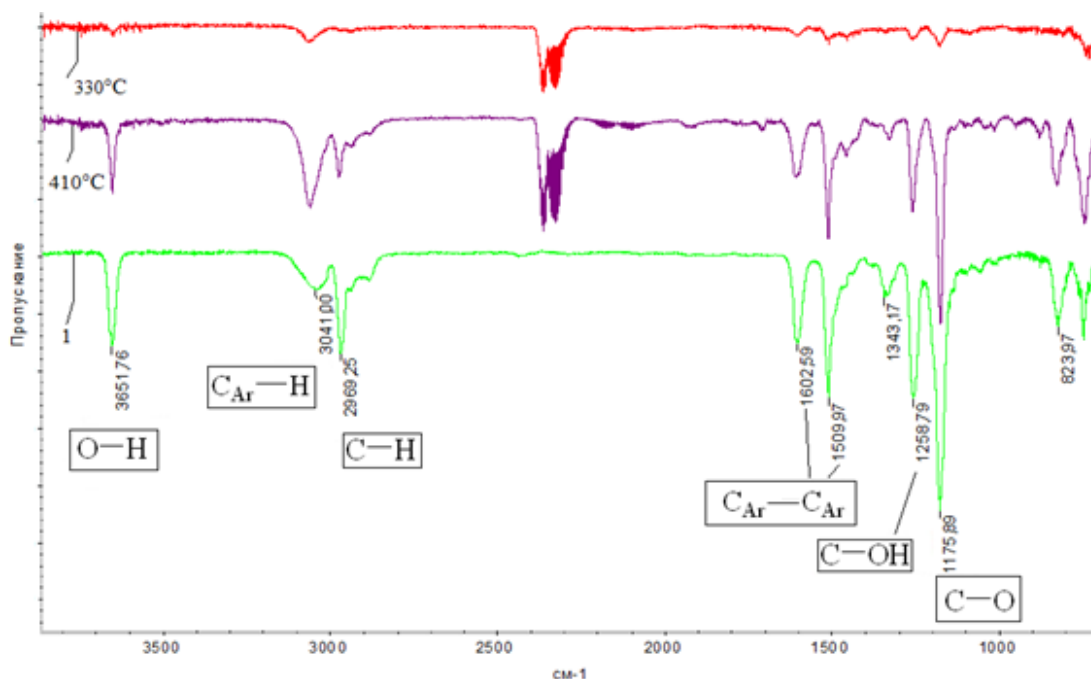


Рисунок 3 – ИК – Фурье спектры летучих продуктов пиролиза смеси ППК23-260-0,5 при температурах: 330°C - потеря массы 16%, 410°C потеря массы 50%, 1 - спектр паровой фазы жидких продуктов пиролиза смеси ППК-23-380-1

Полосы поглощения органических соединений при пиролизе поликарбоната появляются при 420°C и принадлежат фенолам, а именно, полоса при 3652 см⁻¹ принадлежит валентному колебанию гидроксильной группы О-Н, поглощение в области 3010-3040 см⁻¹ - деформационные колебания С-Н связей в ароматических кольцах, полосы около 1600 и 1510 см⁻¹ – колебаниям С_{Ar}-С_{Ar} связи бензольного кольца, полосы при 1252 см⁻¹ и 1176 см⁻¹ – принадлежат колебанию связи С-О в фенолах. Полоса поглощения при 2969 см⁻¹ соответствует асимметричным колебаниям С-Н в изопропильной группе, полосы в области 700-900 см⁻¹ – деформационным колебаниям С_{Ar}-С_{Ar} ароматического кольца.

Полосы поглощения выделяющихся летучих компонентов фенольного характера при пиролизе смеси ППК23-260-0,5 появляются при значительно более низких температурах (330°C), чем при пиролизе поликарбоната, что соответствует данным, полученным методом термогравиметрического анализа.

3.3. Термическая обработка каменноугольного пека, поликарбоната и смесей каменноугольный пек-поликарбонат в реакторе

Результаты пиролиза поликарбоната, каменноугольного пека и смесей каменноугольный пек-поликарбонат в реакторе приведены в таблице 2, зависимости количества выделившихся жидких продуктов от времени термообработки – на рис. 4.

Термическая деструкция поликарбоната с выделением газообразных и жидких продуктов наблюдается при температурах выше 400°C, и в течение 2 ч при 450°C выход жидких продуктов составляет 17%, газов - 32%, остатка в реакторе - 51%.

Таблица 2 – Материальный баланс пиролиза каменноугольного пека, поликарбоната и смесей каменноугольный пек-поликарбонат

Образец	Масса загрузки, г		Выход, %		
	КП	ПК	Остаток пиролиза	Жидкие продукты	Газы
ПК450-2	0	18,0	51,7	16,7	31,7
ППК23-320-1	60,2	18,0	84,7	12,8(55,6)	2,6
ППК23-350-1	60,2	18	78,8	17,1 (74,4)	4,1
ППК23-380-1	60,4	18	74,0	22,4 (97,8)	3,6
ППК23-320-1-380-1	60,8	18,2	80,0	17,0 (73,6)	3,0

Примечание: в скобках указан выход в расчете на загрузку поликарбоната; количество газов определяли по разности между массой загрузки и суммой масс дистиллятных продуктов и остатка в реакторе.

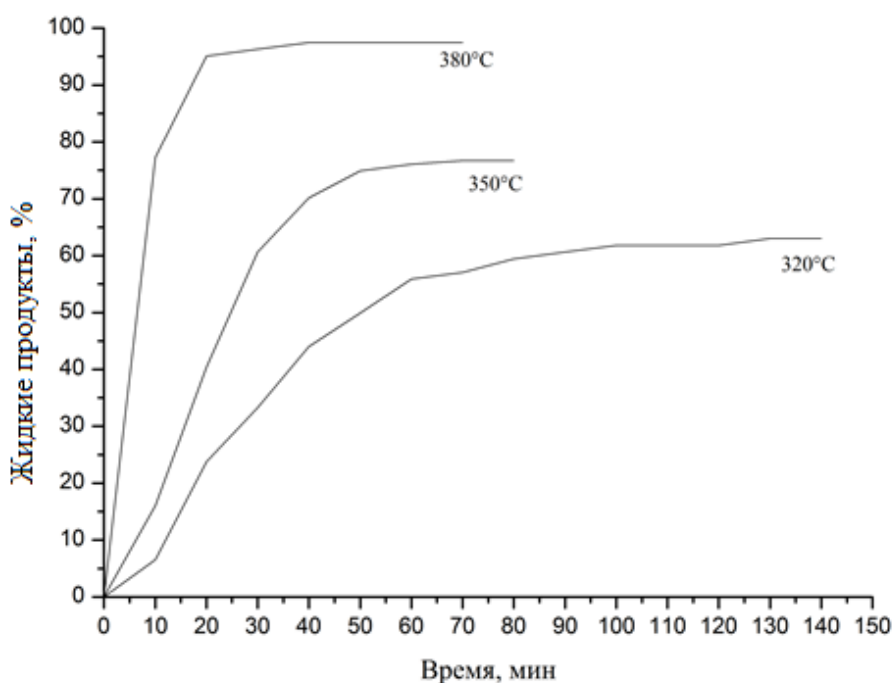


Рисунок 4 – Зависимость количества жидких продуктов при пиролизе смеси ППК23 от времени при 320, 350 и 380°C

При термообработке смесей каменноугольный пек-поликарбонат при 380°C происходит интенсивное выделение жидких продуктов, которое заканчивается для смеси каменноугольный пек-поликарбонат в течение 40 мин (рис. 4). Количество жидких продуктов для образца ППК23-380-1 в расчете на поликарбонат составило 98 масс %, для образца ППК33-380-1 - 89 масс %. Жидкие продукты состоят преимущественно из продуктов деструкции поликарбоната, а также летучих соединений каменноугольного пека.

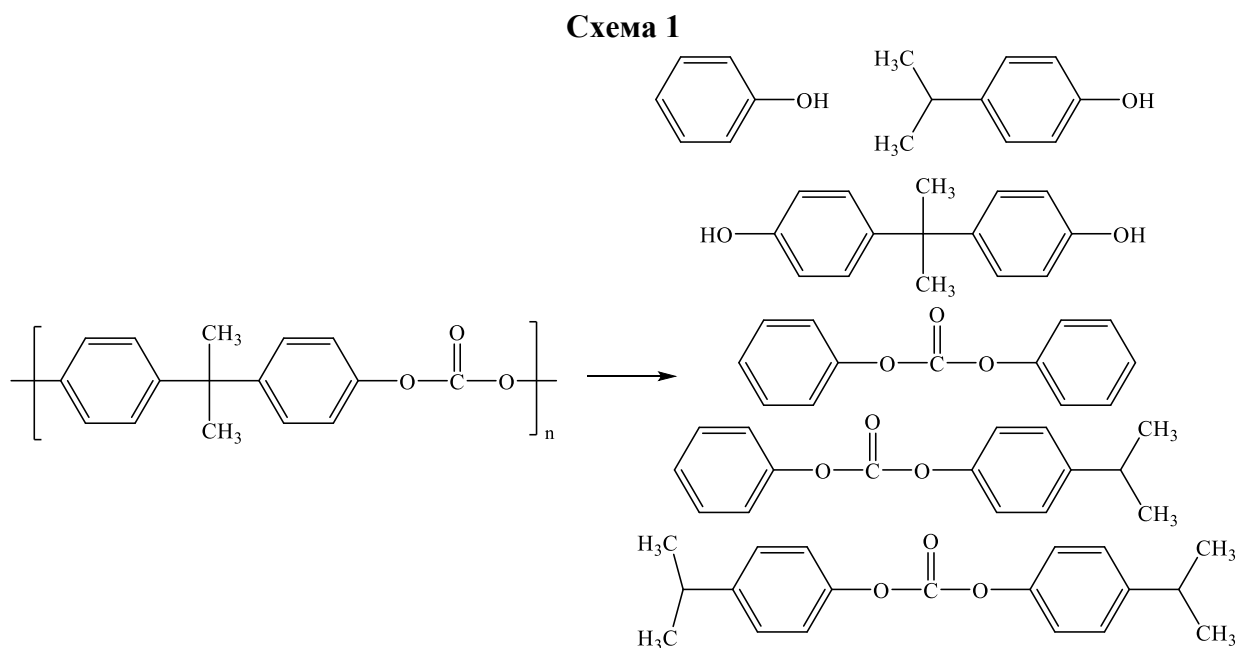
Как видно из рис. 4, выделение жидких продуктов при 350 и 320°C происходит более медленно и не заканчивается в течение 1 ч.

При термообработке смеси каменноугольный пек-поликарбонат при 320°C в течение 1 ч с последующей термообработкой при 380°C в течение 1 ч (образец ППК23-320-1-380-1) повышение температуры привело к дополнительному выделению дистиллятных продуктов, но, по сравнению с образцом ППК23-380-1, общее количество

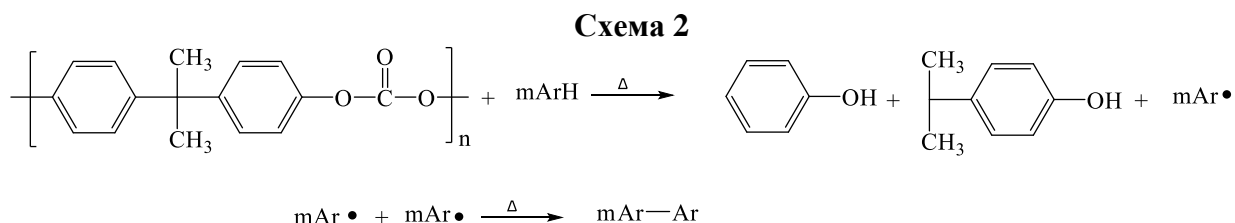
дистиллятных продуктов составило 73,6% против 97,8%, и увеличилась масса остатка в реакторе до 80% против 73,8%. Таким образом, термообработка поликарбоната в каменноугольном пеке при пониженных температурах приводит к образованию более термоустойчивых соединений, чем исходный поликарбонат, неразлагающихся полностью при 380°C.

3.4. Исследование жидких продуктов пиролиза поликарбоната и смесей каменноугольный пек – поликарбонат

Данные по составу жидких продуктов, полученных при пиролизе поликарбоната и смеси каменноугольный пек-поликарбонат определены методом ГХ-МС, приведены в таблице 3. Основными компонентами жидких продуктов пиролиза поликарбоната при 450°C являются фенол и *n*-изопропилфенол (схема 1), в значительно меньших количествах содержатся *n*-третбутилфенол, бисфенол А, а также соединения с карбонатной группой.



Особенностью состава жидких продуктов пиролиза смесей каменноугольный пек-поликарбонат по сравнению с пиролизом одного полимера является высокое содержание фенола и *n*-изопропилфенола и отсутствие соединений с карбонатной группой схема 2.



Примечание: Ag – соединения каменноугольного пека

Как видно из таблицы 3, суммарное содержание фенола и *n*-изопропилфенола в жидких продуктах пиролиза смесей каменноугольный пек-поликарбонат составляет 88-95%.

Таблица 3 – Состав жидких продуктов пиролиза поликарбоната и смесей каменноугольный пек-поликарбонат по данным ГХ-МС.

Соединение	Относительная площадь пика, %					
	ПК450-2	ППК23-320-1	ППК23-350-1	ППК23-380-1	ППК23-320-1-380-1	
					320°C	380°C
Фенол	69,4	59,3	42,4	42,7	55,9	25,9
<i>n</i> -изопропилфенол	20,3	34,1	47,8	45,1	33,5	57,6
<i>n</i> -третбутилфенол	0,8	1,2	1	-	1,6	0,8
бисфенол А	1,1	-	-	-	0,4	-
другие соединения*	8,4	5,4	9,8	12,2	8,6	15,7

Примечание: *для смесей каменноугольный пек-поликарбонат - низкомолекулярные ароматические соединения каменноугольного пека

3.5. Анализ остатков пиролиза в реакторе смесей каменноугольный пек – поликарбонат

Данные элементного анализа (таблица 4) показывают, что при увеличении температуры обработки смесей каменноугольный пек-поликарбонат с 320 до 380°C отношение С/Н (атом.) в остатках пиролиза возрастает. В то же время, содержание кислорода в остатках пиролиза по сравнению с исходным каменноугольным пекком несколько возрастает только при температуре обработки 320°C.

При пиролизе смеси каменноугольный пек-поликарбонат в интервале температур 320-380°C происходит более сильное изменение характеристик остатка в реакторе по сравнению с термообработкой одного каменноугольного пека. Повышение содержания поликарбоната в смеси также влияет на характеристики каменноугольного пека. Поскольку при 380°C масса остатка пиролиза после пиролиза не возрастает и продукты деструкции поликарбоната в виде фенольных продуктов и газов удаляются из реактора, причиной изменения характеристик каменноугольного пека является химическое взаимодействие составляющих его соединений с продуктами деструкции поликарбоната при совместном пиролизе. Происходит перенос водорода от соединений каменноугольного пека, как показано на схеме 2, к продуктам термической деструкции поликарбоната с образованием фенолов и одновременным протеканием реакций дегидрогенизационной конденсации соединений каменноугольного пека.

Характеристики остатков пиролиза в реакторе каменноугольного пека и его смесей с поликарбонатом, определенные по ГОСТ 10200-83, приведены в таблице 5.

Поскольку при пиролизе смесей каменноугольный пек-поликарбонат при 320 и 350°C масса остатка в реакторе больше, чем масса каменноугольного пека в смеси, наряду с реакциями переноса водорода от каменноугольного пека к продуктам деструкции поликарбоната с образованием фенолов, выделяющихся из реактора, происходит деструкция поликарбоната с образованием соединений, остающихся в остатке.

Таблица 4 – Элементный анализ остатков пиролиза в реакторе

Образец	Элементный состав, %					С/Н атомное
	С	Н	N	S	O*	
ПК450-2	79,91	3,91	0	0	16,18	1,70
П	92,02	4,12	1,79	0,59	1,48	1,86
ППК23-320-1	91,41	4,32	1,68	0,52	2,07	1,76
ППК23-350-1	92,22	4,21	1,79	0,59	1,19	1,82
ППК23-380-1	92,35	4,07	1,69	0,58	1,31	1,89

Примечание: *содержание кислорода определяли путем вычитания суммы содержания углерода, водорода, азота и серы из 100%.

Таблица 5 – Характеристика остатков пиролиза в реакторе (по ГОСТ 10200-83)
Показатели по ГОСТ 10200-83

Образец	Показатели по ГОСТ 10200-83				
	Т _р , °С	α, %	α ₁ , %	V ^Г , %	зола, %
П380-1	77,5	31,1	8,1	55,3	0,1
ППК23-320-1	116	42,7	7,2	52	0,1
ППК23-350-1	133	47	13	52	0,1
ППК23-380-1	161	54,5	30,7	42	0,1
ППК23-320-1-380 -1	138	49	29	46	0,1

Примечание: Т_р – температура размягчения по «кольцу и стержню»; α – массовая доля нерастворимых в толуоле веществ; α₁ – массовая доля нерастворимых в хинолине веществ; V^Г – выход летучих веществ при 850°С.

ИК – Фурье спектры каменноугольного пека, поликарбоната и остатков пиролиза смесей каменноугольный пек-поликарбонат приведены на рис. 5-6. ИК – Фурье спектры остатков пиролиза смесей каменноугольный пек-поликарбонат при 350 и 380°С аналогичны спектре каменноугольного пека. Отсутствие характеристичной для поликарбоната полосы поглощения при 1768 см⁻¹ (группа -O-CO-O-) свидетельствует о полной деструкции полимера. На спектре образца ПК450-2 также отсутствует полоса 1768 см⁻¹, но появилась новая полоса 1731 см⁻¹, возможно, принадлежащая сложноэфирной группе.

На спектре остатка ППК23-320-1 присутствует ряд полос поглощения, характерных для поликарбоната. В тоже время, резко снижается интенсивность поглощения группы -O-

CO-O- при 1768 см^{-1} относительно полос поглощения в области $1160\text{--}1225\text{ см}^{-1}$ с одновременным появлением поглощения при 1739 см^{-1} . Эти изменения свидетельствуют о взаимодействии карбонатной группы поликарбоната с реакционноспособными соединениями каменноугольного пека с образованием соединений со сложноэфирной (1739 см^{-1}) и эфирной ($1160\text{--}1225\text{ см}^{-1}$) группами.

Таким образом, начальной стадией термической деструкции поликарбоната в каменноугольном пеке является реакция карбонатной группы поликарбоната с соединениями, составляющими каменноугольный пек.

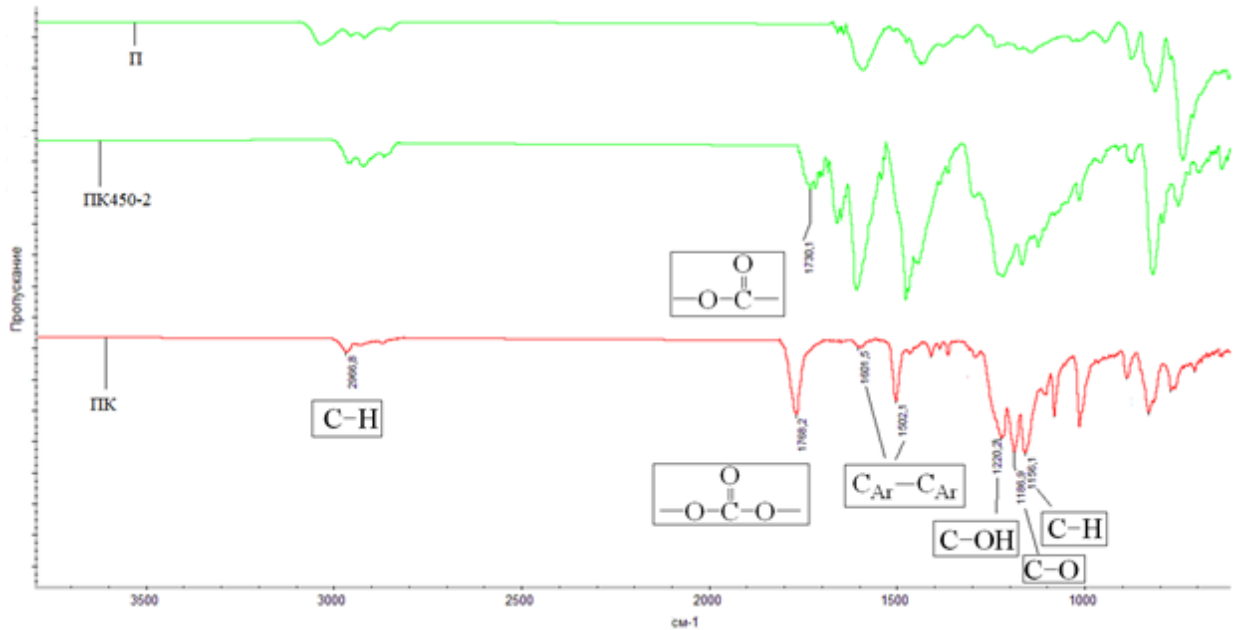


Рисунок 5 – ИК – Фурье спектр каменноугольного пека, поликарбоната и остатка пиролиза ПК450-2.

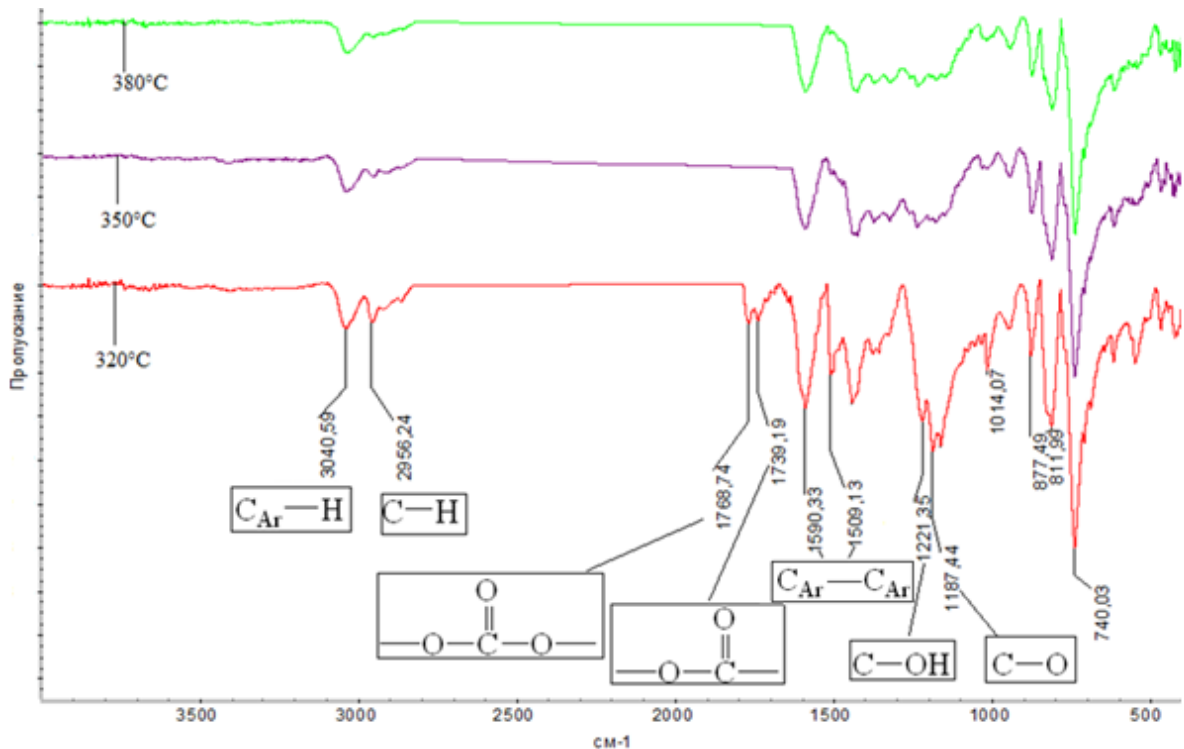


Рисунок 6 – ИК – Фурье спектры остатков пиролиза ППК23 в реакторе.

Глава 4. Исследование пиролиза бисфенола А в каменноугольном пеке как возможного промежуточного продукта разложения поликарбоната

В главе изложены результаты исследования закономерностей пиролиза (термического сольволиза) бисфенола А как промежуточного продукта деструкции поликарбоната в среде каменноугольного пека.

Результаты термогравиметрического исследования показывают, что каменноугольный пек ускоряет термическую деструкцию бисфенола А. Температура максимума скорости потери массы бисфенола А в среде каменноугольного пека снижается с 330 до 275°C. В то же время выход коксового остатка при 850°C для смеси выше аддитивного.

В продуктах пиролиза бисфенола А при 320°C, наряду со смолистыми соединениями, по данным ГХ-МС найдены неразложившийся бисфенол А, фенол, *n*-изопропилфенол и *n*-изопропенилфенол. При термообработке смеси бисфенола А с каменноугольным пекком при 320°C выход фенола и *n*-изопропилфенола составляет 38,5 и 41,2 масс %.

Масса остатка в реакторе после термообработки смесей каменноугольного пека и бисфенола А по сравнению с загрузкой каменноугольного пека возрастает при 250°C значительно больше, чем при 320°C. ИК – Фурье спектры каменноугольного пека, бисфенола А и остатка пиролиза смеси бисфенола А с каменноугольным пекком при 320°C представлены на рис. 7. По сравнению со спектром каменноугольного пека в остатках совместного пиролиза появилась новая полоса: поглощение в области 1511 см⁻¹, относящееся к колебанию C_{Ar}-C_{Ar} связи в бензольном кольце, а также слабые полосы в области колебаний группы С-О при 1231 см⁻¹ и С-Н изопропильной группы при 1146 см⁻¹. При полном отсутствии поглощения фенольных гидроксиллов в области 3400 см⁻¹ это свидетельствует об образовании при термической деструкции бисфенола А в каменноугольном пеке высококипящих соединений с эфирной связью С-О-С, в которых остается изопропильная группа.

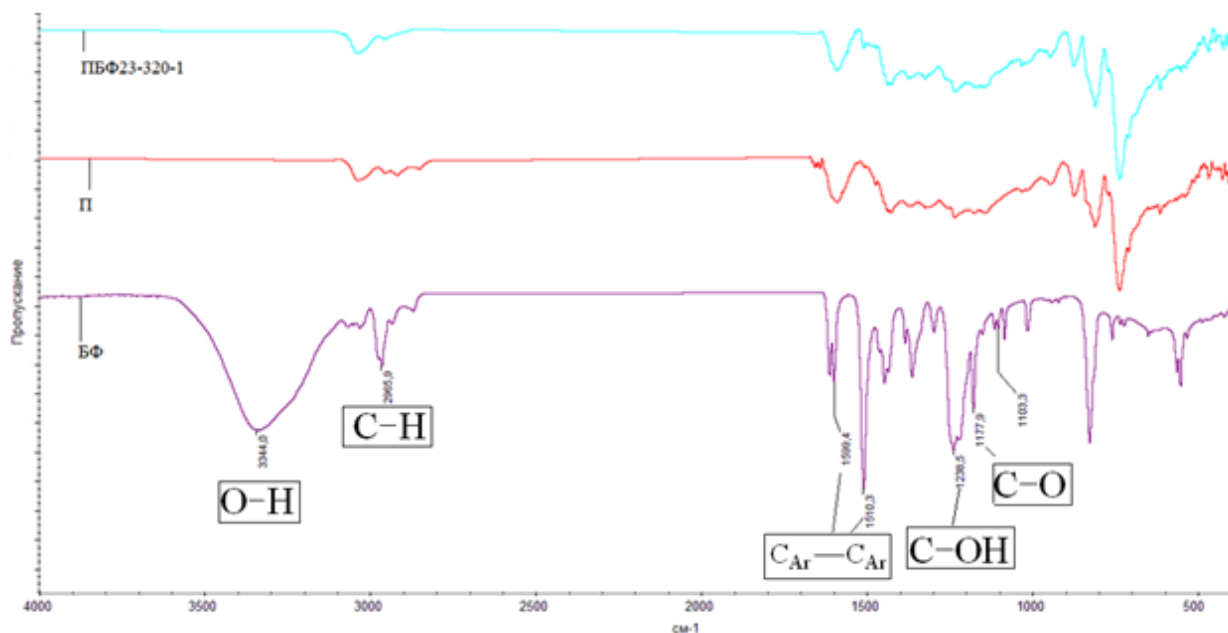
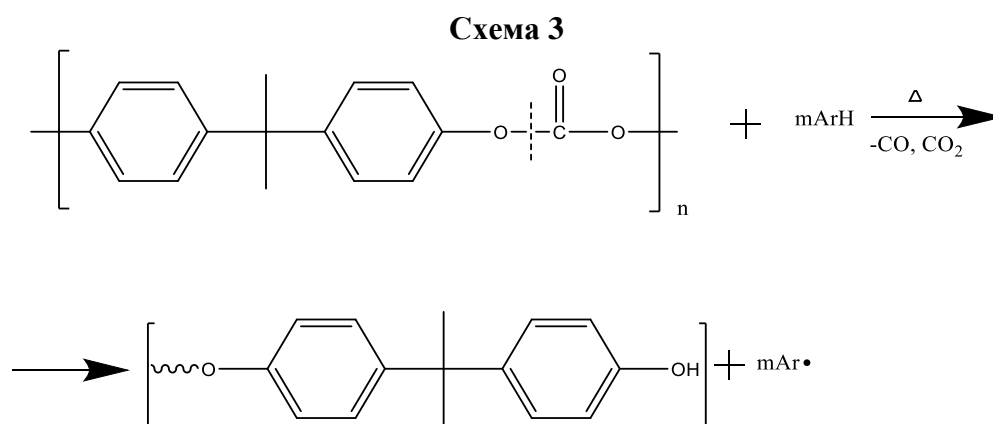


Рисунок 7 – ИК – Фурье спектры каменноугольного пека, бисфенола А и остатка пиролиза образца ПБФ23-320-1.

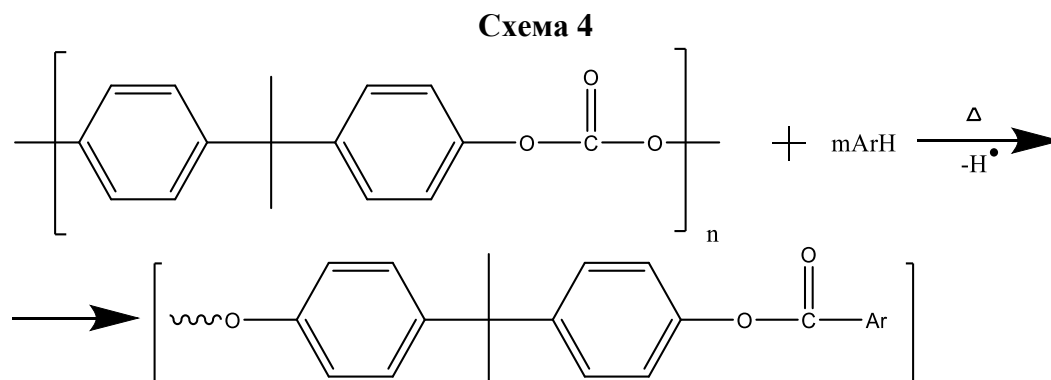
Глава 5. Механизм термического сольволиза поликарбоната в среде каменноугольного пека

В главе обсуждены вопросы механизма термического сольволиза в среде каменноугольного пека.

При пиролизе поликарбоната в среде каменноугольного пека (ArH) на первой стадии происходит разрыв связи по карбонатной группе. Согласно данным ИК – Фурье спектроскопии (рис. 6) интенсивность полоса 1778 см^{-1} , относящаяся к карбонатной группе, значительно уменьшается при 320°C , при 350°C данная полоса исчезает. Полученные промежуточные соединения с гидроксильными группами на конце являются неустойчивыми. На ИК – Фурье спектрах при 320°C в области 3600 см^{-1} наблюдается слабое поглощение (O–H - группа), а при 350°C поглощение в данной области отсутствует. По данным термогравиметрического анализа с ИК – Фурье спектроскопией летучих продуктов при 330°C начинается выделение CO и CO₂, что также является следствием распада карбонатной группы (схема 3).



При 320°C на ИК – Фурье спектрах твердого остатка пиролиза появляется полоса при 1739 см^{-1} , относящаяся к сложноэфирной группе -OC(O)-, что может свидетельствовать о присоединении промежуточных продуктов деструкции поликарбоната к реакционноспособным соединениям каменноугольного пека (схема 4).

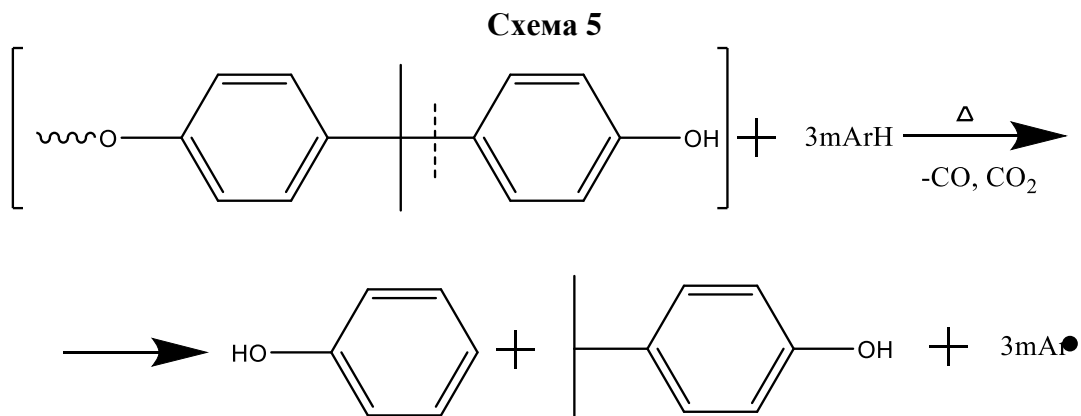


После обработки смеси поликарбоната с каменноугольным пеком при 320°C в течение 1 ч с последующей термообработкой при 380°C повышение температуры привело к дополнительному выделению дистиллятных продуктов, но, по сравнению с образцом, обработанным при 380°C , общее количество дистиллятных продуктов снизилось, а количество твердого остатка увеличилось. Это свидетельствует о том, что термообработка

поликарбоната в каменноугольном пеке при пониженных температурах приводит к образованию более термоустойчивых соединений, чем исходный поликарбонат, неразлагающихся полностью при 380°C.

После распада карбонатной группы процесс деструкции может проходить по нескольким направлениям:

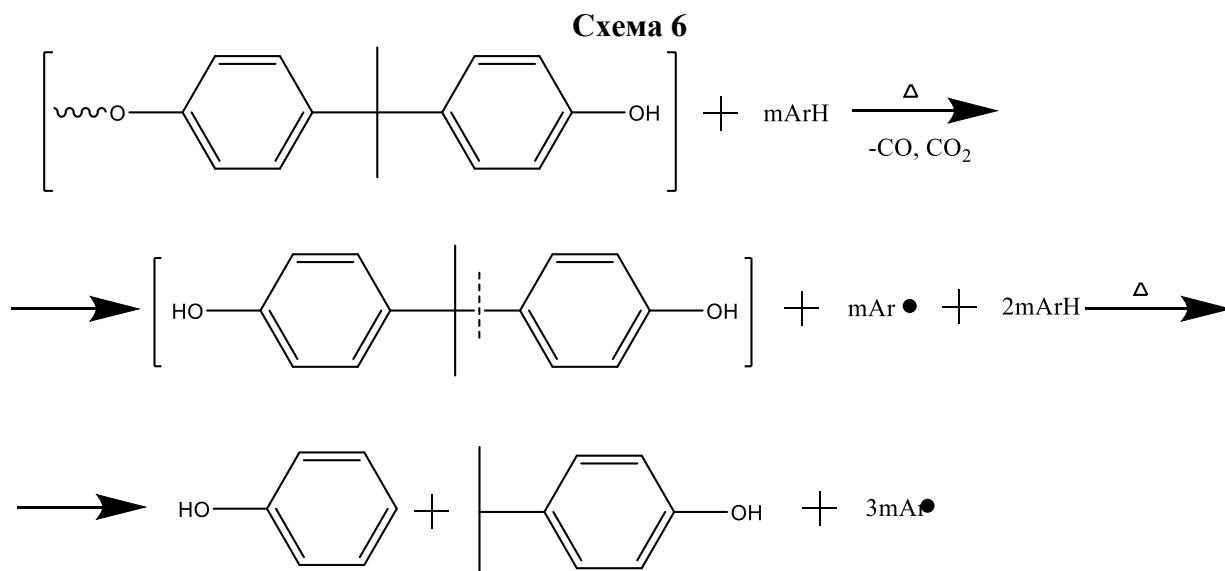
1. с образованием фенола и *n*-изопропилфенола (схема 5).



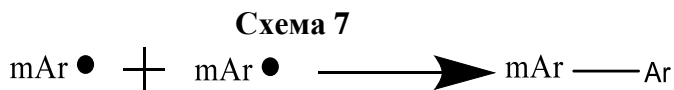
Выход жидких продуктов пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека при 380°C достигает 97%. Основные компоненты жидких продуктов согласно данным ГХ–МС фенол (42,7%) и *n*-изопропилфенол (45,0%);

2. с образованием в качестве промежуточного продукта бисфенола А (схема 6).

Бисфенол А неустойчив в среде каменноугольного пека и начинает разлагаться уже при 250°C с высоким выходом фенола и *n*-изопропилфенола.

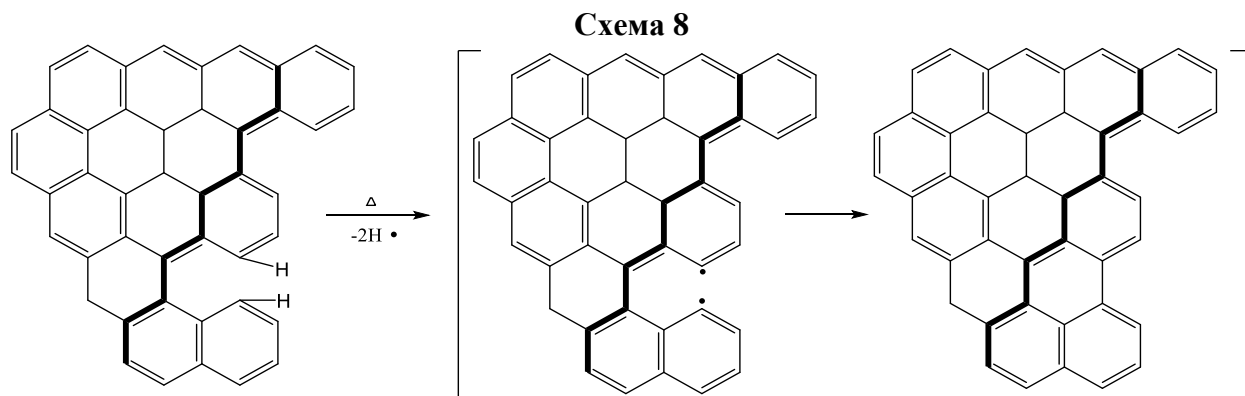


В каменноугольном пеке при переносе водорода происходят реакции поликонденсации (схема 7).

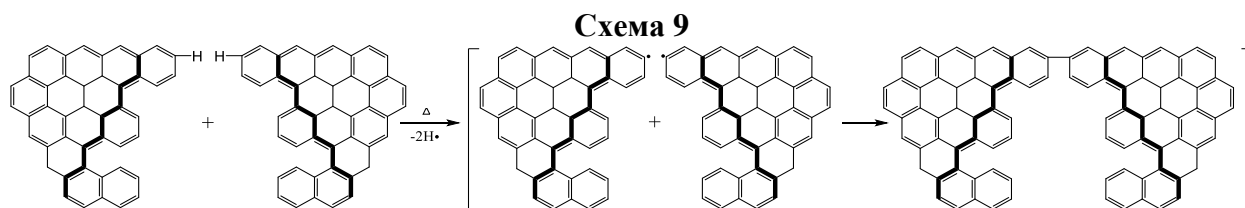


После пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека изменяются свойства каменноугольного пека. Увеличивается температура размягчения, количество нерастворимых веществ в толуоле и хинолине, уменьшается количество летучих веществ. Возможные реакции, происходящие в каменноугольном пеке на примере гипотетического соединения приведены на схемах 8 и 9:

-внутримолекулярная конденсация (схема 8).



-межмолекулярная конденсация (схема 9).



Проведение пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека позволяет снизить температуру термической деструкции и изменяет механизм термической деструкции полимера. В отличие от термической деструкции поликарбоната, при которой процесс начинается с изопропилиденовой связи, в среде каменноугольного пека начальной стадией термической деструкции поликарбоната является разрыв связи в карбонатной группе. Каменноугольный пек инициирует деструкцию карбонатной группы с выделением CO и CO_2 и возможным образованием бисфенола А в качестве промежуточного продукта, который в дальнейшем реагирует с каменноугольным пеком и разлагается на фенол и *n*-изопропилфенол. Перенос водорода от каменноугольного пека стабилизирует промежуточные продукты термической деструкции поликарбоната с образованием фенола и *n*-изопропилфенола, а также приводит к увеличению степени конденсированности каменноугольного пека.

Глава 6. Области применения продуктов пиролиза поликарбоната в каменноугольном пеке

В главе приведены результаты разработки процессов использования продуктов пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека.

6.1. Получение фенолформальдегидных смол из дистиллятных продуктов пиролиза

Для экспериментального исследования перегонкой была получена, смесь дистиллятных продуктов пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека, фракция с интервалом температур кипения 180-240°C. По данным ГХ эта смесь состоит из 56,1% фенола, 36,3% *n*-изопропилфенола, 4,8% замещенных фенолов и 2,8% ароматических соединений из каменноугольного пека.

На ОАО «Уралхимпласт» (г. Нижний Тагил) сотрудниками заводской лаборатории синтезирована новолачная смола с заменой 20% синтетического фенола на предоставленную фенольную фракцию. Согласно полученным данным, фенольные продукты пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека могут быть использованы для замены 10-25% синтетического фенола при получении феноло-формальдегидных смол по ГОСТ 18694-80. [Акт о возможности использования результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата наук, протокол испытаний от 24.08.2016 г.]

6.2. Получение изотропных коксов из модифицированных каменноугольных пеков

Как показано в предыдущих главах, при пиролизе поликарбоната в среде каменноугольного пека имеет место перенос водорода от соединений, составляющих каменноугольный пек, к продуктам термической деструкции поликарбоната. За счет этого процесса изменяются свойства каменноугольного пека, определенные по ГОСТ 10200-83. Наиболее глубокое изменение свойств каменноугольного пека наблюдается в условиях, при которых практически весь поликарбонат превращается в дистиллятные продукты и не входит в состав модифицированного каменноугольного пека. Была изучена структура коксов, полученных из модифицированных каменноугольных пеков с высокой температурой размягчения. Характеристики модифицированных каменноугольных пеков по ГОСТ 10200-83 и атомное отношение С/Н приведены в таблице 6. Микрофотографии коксов, полученных при 570°C, приведены на рис.8, данные по содержанию структурных составляющих – в таблице 7.

С ростом температуры размягчения каменноугольных пеков растет доля изотропных структур в коксах. Кокс, полученный из каменноугольного пека ППК33-380-1, имеет наиболее изотропную структуру.

Таким образом, модифицированные термообработкой с поликарбонатом каменноугольные пеки потенциально являются исходным сырьем для получения углеродных материалов различной структуры.

Таблица 6 – Характеристики каменноугольных пеков, используемых для коксования

Образец	Показатели по ГОСТ 10200-83				С/Н (атомное)
	Т _р , °С	α, %	α ₁ , %	V ^Г , %	
П	72	27,8	7,5	59,3	1,87
ППК23-380-1	161	54,5	31,0	42,0	1,92
ППК28-380-1	190	54,0	31,0	42,0	1,92
ППК33-380-1	250	61,5	34,1	37,3	1,91

Примечание: Т_р – температура размягчения по «кольцу и стержню»; α – массовая доля нерастворимых в толуоле веществ; α₁ – массовая доля нерастворимых в хинолине веществ; V^Г – выход летучих веществ при 850°C.

Таблица 7 – Распределение структурных составляющих коксов

образец	Микроструктура, балл, %						
	1	2	3	4	5	6	7
ППК23-380-1	32,0	2,0	0,3	6,5	33,2	23,0	3,0
ППК28-380-1	23,3	14,7	4,0	13,3	40,3	4,3	-
ППК33-380-1	42,5	57,5	-	-	-	-	-

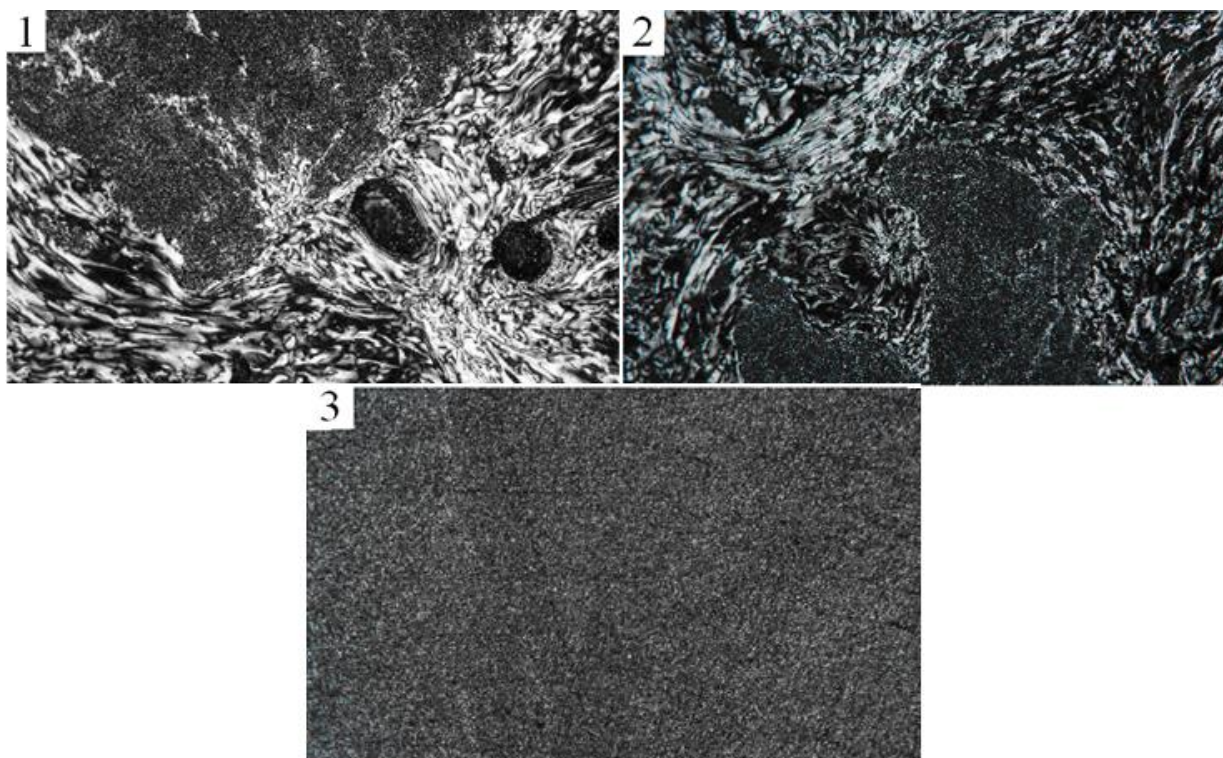


Рисунок 8 – Микрофотографии коксов из каменноугольных пеков 1- ППК23-380-1; 2- ППК28-380-1; 3-ППК33-380-1

6.3. Получение сорбентов из остатков пиролиза и смесей поликарбонат - каменноугольный пек

Характеристики полученных активированных углей приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Сорбенты из каменноугольного пека, модифицированных термообработкой с поликарбонатом

Образец	Выход сорбента, %	Выход фенольных продуктов, %	$S_{БЭТ}$, м ² /г	Площадь микропор ($d \leq 1.7$ нм), м ² /г	Сорбционная емкость мг/г	
					По метиленовому голубому	По йоду
Каменноугольный пек	51	0	1745	973	703	720
ППК23-380-1 КОН=1:2	51	19	1740	1317	320	1050
ППК28-380-1 КОН=1:2	46	14	1375	1056	348	1050
ППК33-380-1 КОН=1:2	44	18	1515	1054	467	1460
ППК23-260-0,5 КОН=1:2	56	0	1505	1001	399	2410
ППК33-260-0,5 КОН=1:2	51	0	1559	1036	716	1500
ППК50-260-0,5 КОН=1:2	55	0	1498	1057	641	2360

Полученные сорбенты имеют преимущественно микропористую структуру, удельную поверхность до 1740 м²/г, сорбционную емкость по метиленовому голубому до 716 мг/г и по йоду до 2410 мг/г.

Выход сорбентов из смесей поликарбоната с каменноугольным пеком, полученных при температуре 260°C, составляет 51-56%, для остатков пиролиза поликарбоната в каменноугольном пеке при 380°C – 44-51%, во втором случае из поликарбоната также получают фенольные продукты в количестве 14-19% в расчете на исходную смесь полимера и каменноугольного пека, которые нельзя выделить при активации смеси, полученной при 260°C.

Глава 7. Пиролиз отработанных CD и DVD дисков в каменноугольном пеке

В главе приведены результаты исследования пиролиза отработанных CD и DVD дисков, основой которых является поликарбонат, в среде растворителя – каменноугольного пека – с получением фенольного сырья из дистиллятных продуктов и углеродных сорбентов из остатка пиролиза. По аналогии с работами, в которых для получения углеродных сорбентов использовали смеси каменноугольного пека с полимерами, рассмотрен вариант получения углеродного сорбента из смесей каменноугольного пека и поликарбоната, полученных при температуре 260°C, при которой не происходит химических реакций между каменноугольным пеком и поликарбонатом с выделением летучих продуктов.

Данные по материальному балансу термообработки дисков в среде каменноугольного пека при различных температурах приведены в таблице 9.

Масса остатков пиролиза в реакторе, полученных термообработкой смесей при 350 и 380°C, по сравнению с количеством каменноугольного пека в смесях, возрастает за счет того, что образовавшиеся из поликарбоната нелетучие соединения остаются в реакторе. При 380°C выход жидких продуктов в расчете на массу взятых для обработки дисков составляет 87,8 масс %. Жидкие продукты преимущественно состоят из продуктов деструкции поликарбоната, а также летучих соединений из каменноугольного пека.

Таблица 9 – Материальный баланс термообработки отработанных дисков в каменноугольном пеке

Образец	Масса загрузки, г		Выход продуктов, %		
	П	CD/DVD	Остаток пиролиза	Жидкие продукты	Газы
PCD33-260-1	30,0	15,0	100,0	0,0	0,0
PDVD33-260-1	32,8	16,3	100,0	0,0	0,0
PDVD33-350-1	60,1	30,0	74,0	22,0 (66,0)	4,0
PDVD33-380-1	60,2	30,0	67,8	27,9 (84,0)	4,2
PDVD21-380-1	60,2	16,4	79,4	18,8 (87,8)	1,8

Примечание: в скобках указан выход в расчете на загрузку поликарбоната; количество газов определяли по разности между массой загрузки и суммой масс дистиллятных продуктов и остатка в реакторе.

Значения выходов, параметры пористой структуры и адсорбционная характеристика активированных углей, полученных активацией с КОН при 800°C смесей каменноугольный пек- диски после термообработки при 260 и 380°C, представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Значения выходов, параметры пористой структуры и сорбционная емкость активированных углей, полученных при термообработке отработанных дисков в каменноугольном пеке

Образец	Выход сорбента, %	Выход фенольных продуктов, %	S _{БЭГ} , м ² /г	Площадь микропор (d≤1.7нм) м ² /г	Сорбционная емкость, мг/г	
					По метиленовому голубому	По йоду
Каменноугольный пек	51	0	1745	973	703	720
PCD33-260-1 КОН=1:2	53	0	1450	747	453	2030
PDVD33-260-1 КОН=1:2	55	0	1452	734	460	1380
PDVD33-260-1 КОН=1:3	46	0	1828	517	665	2100
PDVD33-260-1 КОН=1:4	41	0	2502	-	800	2540
PDVD33-380-1 КОН=1:2	52	28	630	478	102	610
PDVD33-380-1 КОН=1:3	45	28	1423	558	421	1800
PDVD33-380-1 КОН=1:4	47	28	1752	526	580	1610

Полученные сорбенты характеризуются высокой удельной поверхностью до 2500 м²/г, сорбционной емкостью по метиленовому голубому до 800 мг/г и по йоду до 2540 мг/г. Выход сорбентов из смесей, полученных при температуре 260°С, составляет 55-41%, для остатков пиролиза при 380°С - 77-69%. С увеличением массового соотношения КОН : углеродное сырье выход сорбентов снижается как при использовании продуктов, полученных при 260°С, так и при 380°С. При активации с меньшим количеством КОН более высокие значения удельной поверхности и адсорбционной активности достигаются для смесей каменноугольный пек-поликарбонат, полученных при температуре 260°С.

Выводы

1. Впервые установлено, что проведение пиролиза поликарбоната в каменноугольном пеке при атмосферном давлении является эффективным методом его утилизации. Пиролиз поликарбоната в среде каменноугольного пека снижает температуру деструкции полимера более чем на 100°С и позволяет с высоким выходом до 97% получить смесь фенола и *n*-изопропилфенола.

2. Показано, что проведение пиролиза бисфенола А в среде каменноугольного пека при атмосферном давлении позволяет снизить температуру термической деструкции примерно на 80°С и получить фенол и *n*-изопропилфенол с высоким выходом.

3. Предложен механизм термической деструкции поликарбоната в среде каменноугольного пека. Показано, что деструкция полимера в среде каменноугольного пека при атмосферном давлении начинается с разрыва связи в карбонатной группе в отличие от пиролиза поликарбоната, где разрыв связи начинается с изопропилиденовой группы. Перенос водорода от каменноугольного пека к продуктам деструкции поликарбоната приводит к увеличению конденсированности каменноугольного пека.

4. Показана возможность использования жидких продуктов пиролиза для замены 15-25% синтетического фенола при получении фенолформальдегидных смол новолачного типа и твердого остатка пиролиза, модифицированного каменноугольного пека, для получения изотропных коксов и сорбентов.

5. Разработан способ утилизации CD и DVD дисков методом термического сольволиза в среде каменноугольного пека с получением фенольного сырья и высокоэффективных сорбентов.

Перспективы исследования в данной области автор видит в изучении влияния фракций каменноугольного пека на термический сольволиз поликарбоната для установления более полного механизма сольволиза. Отдельный интерес представляет изучение термического сольволиза полимеров, содержащих фенольные фрагменты.

Основные положения работы изложены в следующих публикациях

Статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. **Сафаров Л.Ф.** Влияние модификации каменноугольного пека термообработкой с поликарбонатом и окислением на микроструктуру коксов / Л.Ф. Сафаров, Е.И. Андрейков, И.В. Москалев // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – № 5. – С. 78-80. (0,35 п.л./0,2 п.л.)

2. **Сафаров Л.Ф.** Утилизация отработанных дисков путем их термообработки в среде каменноугольного пека с получением сорбентов / Л.Ф. Сафаров, Е.И. Андрейков, И.С. Амосова // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – № 6. – С. 907-911. (0,58 п.л./0,3 п.л.)

3. **Сафаров Л.Ф.** Пиролиз поликарбоната в среде каменноугольного пека / Л.Ф. Сафаров, Е.И. Андрейков, М.Г. Первова, А. В. Мехаяев // Химия твердого топлива. – 2016 – Вып. 1. – С. 13-21. (1,04 п.л./ 0,4 п.л.)

Патенты

4. Пат. 2555485 РФ, МПК C08J 11/04 / C 01B 31/08. Способ переработки отработанного поликарбоната. / **Л.Ф. Сафаров**, Е. И. Андрейков, О. В. Красникова; заявитель и патентообладатель Институт органического синтеза УрО РАН (RU). - № 2014100460/05; заявл. 09.01.2014 опубл. 10.07.2015.

Научные статьи в сборниках материалов конференций:

5. **Сафаров Л.Ф.** Термическая деструкция поликарбоната в среде каменноугольного пека. / Л.Ф. Сафаров, Е.И. Андрейков // Сборник статей III международной конференции Техническая химия. От теории к практике, Пермь. – 2012. – С. 279-283. (0,29 п.л/ 0,18 п.л.)

6. **Сафаров Л.Ф.** Микроструктура коксов на основе модифицированного каменноугольного пека / Л.Ф. Сафаров, И.В. Москалев // Сборник тезисов докладов. II Всероссийская (XVII) молодежная научная конференция «Молодежь и наука на севере», Сыктывкар. – 2013. – С. 56. (0,12 п.л./ 0,08 п.л.)

7. **Сафаров Л.Ф.** Механизм пиролиза поликарбоната в среде каменноугольного пека / Л.Ф. Сафаров, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. XXIII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург. – 2013. – С. 10 (0,12 п.л./ 0,05 п.л.)

8. **Сафаров Л.Ф.** Модификация каменноугольного пека термообработкой с поликарбонатом. / Л.Ф. Сафаров, Е.И. Андрейков, О.В. Красникова // Сборник тезисов

докладов. II Конференция молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения», Кемерово. – 2013. – С. 46 (0,12 п.л./ 0,04 п.л.)

9. **Сафаров Л.Ф.** Сорбенты из промышленного углеродного сырья / Л.Ф. Сафаров, О.В. Красникова, Е.И. Андрейков, Ю.А. Диковинкина // Сборник тезисов докладов. II Конференция молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения», Кемерово. – 2013. – С. 30 (0,12 п.л./ 0,03 п.л.)

10. **Сафаров Л.Ф.** Микропористые углеродные материалы из модифицированных каменноугольных пеков / **Л.Ф. Сафаров**, О.В. Красникова, Е.И. Андрейков, Ю.А. Диковинкина, М.А. Керженцев // Сборник тезисов докладов. III Всероссийский симпозиум с международным участием «Углехимия и экология Кузбасса», Кемерово. – 2013. – С. 44 (0,12 п.л. / 0,02 п.л.)

11. **Сафаров Л.Ф.** Синтез углеродных сорбентов из смесей каменноугольного пека с поликарбонатом / Л.Ф. Сафаров, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. III Конференция молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения», Кемерово. – 2014. – С. 38. (0,12 п.л./ 0,08 п.л.)

12. **Сафаров Л.Ф.** Утилизация отработанных CD-R и DVD-RW дисков совместным пиролизом с каменноугольным пеком / Л.Ф. Сафаров, Е.И. Андрейков, И.С. Амосова // Сборник тезисов докладов. IV Международная конференция Техническая химия. От теории к практике, Пермь. – 2014. – С.62. (0,12 п.л./ 0,04 п.л.)

13. **Сафаров Л.Ф.** Влияние модификации каменноугольного пека термообработкой с поликарбонатом на микроструктуру коксов. / **Л.Ф. Сафаров**, Е.И. Андрейков, И.В. Москалев // Сборник тезисов докладов. Девятая международная конференция Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, Москва. – 2014. – С. 29-31. (0,35 п.л./ 0,12 п.л.)

14. **Сафаров Л.Ф.** Реакционная способность каменноугольного пека и его фракций в процессах термического сольволиза бисфенола А / **Л.Ф. Сафаров**, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. IV Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения, Кемерово. – 2015. – С. 43. (0,12п.л./ 0,05 п.л.)

15. **Сафаров Л.Ф.** Механизм термической деструкции поликарбоната в среде каменноугольного пека / **Л.Ф. Сафаров**, Е.И. Андрейков // Сборник тезисов докладов. V Международная конференция Техническая химия. От теории к практике, Пермь. – 2016. – С. 41. (0,12 п.л./ 0,07 п.л.)