

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии
(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»
(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ
(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Выбор оптимальных условий синтеза карбамидоформальдегидных
древесностружечных смол»

Студент

Д.И.Мингалеева

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

В.С.Писарева

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

«__» _____ 2019 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 60 с., 10 рисунков, 6 таблиц, 1 схема, использовано 35 источников, 7 л. графического материала.

Объектом исследования являются карбамидоформальдегидные смолы.

Перечень ключевых слов: синтез карбамидоформальдегидных смол, карбамид, формальдегид, реактор, технологическая схема, технологический расчет.

Цель работы – рассмотреть возможность модификации карбамидоформальдегидных смол для снижения их токсичности и увеличения стойкости к воздействию внешних факторов.

Пояснительная записка включает в себя три раздела.

В теоретической части рассмотрены теоретические основы процесса, технологические условия и его факторы. Проведен поиск технических решений по теме исследования.

Проведены расчеты материального баланса при работе установки, также проведён технологический расчёт реактора.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 2019 и представлена на электронном носителе.

ABSTRACT

The title of the bachelor's thesis is Selection of optimal conditions for the synthesis of urea-formaldehyde particle resins.

The object of the bachelor's thesis synthetic resins.

The object of bachelor thesis is 3 pitches with different molar ratio.

Bachelor thesis selection of optimal conditions for the synthesis of urea-formaldehyde resins.

Bachelor thesis consists of an explanatory note on 60 pages, introduction, including 10 figures in the theoretical part , 6 tables,1 scheme from 35 sources, including 5 foreign, and the graphic part on 7 sheets A1.

This study examines the relationship between three resins with different molar ratios.

The purpose of the work is to give some information about the possibility of modification of urea-formaldehyde resins to reduce their toxicity and increase resistance to external factors.

The object of the bachelor's thesis is resin.

The bachelor's thesis can be divided into several logically related parts: theoretical, technological, calculation and experimental. In the theoretical part, the reactions and their conditions are considered. In the technological part, schemes for obtaining resins are considered. In the settlement material balance is given. In the experimental part I studied functional groups of 3 different resins.

In the introduction we touch upon the problem of synthesis, temperature and reaction medium.

Progress has been made in the understanding of resins.

The work is of interest to a wide circle of readers.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	7
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	7
1.1 Поликонденсационные смолы	8
1.2 Получение и свойства фенолоформальдегидных смол	8
1.3 Получение и свойства карбамидоформальдегидных смол	15
1.4 Патентный поиск	21
2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	24
2.1 Подбор оборудования	24
2.2 Описание технологической схемы	25
2.3 Аналитический контроль качества производства	27
3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	43
3.1 Расчет материального баланса производства синтетических карбамидоформальдегидных смол	43
3.2 Расчет материального баланса на 10 тонн готового продукта	44
3.3 Расчет размеров стандартного реактора	46
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	47
4.1 Получение карбамидоформальдегидной смолы	47
4.2 Общая методика синтеза	51
4.3 Обсуждение результатов	53
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	59
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	60

Актуальность темы

В настоящее время особую значимость приобретает переработка втор сырья и использование природных ресурсов. Современная промышленность сосредоточена в лесоперерабатывающем секторе, где большая часть изготавливаемой продукции относится древесным материалам, на базе карбамидоформальдегидных смол (КФС). Обширное использование КФС в деревообрабатывающей индустрии обуславливается элементарной методикой изготовления и низкой стоимостью использованных материалов. Для этих смол не требуется строгой чистоты компонентов. КФС производят из вторичного сырья. Из них получают древесно-стружечные плиты (ДСП), фанеру, также КФС участвуют в изготовлении мебели. Исследования направлены на получение олигомерных продуктов, в частности карбамидоформальдегидных смол с более высокими свойствами. Поэтому совершенствование качеств КФС считается важной проблемой и проводятся исследования в этой области. Применение различных модификаторов, добавок, совершенствуется процессом. В настоящей работе исследовано разное мольное соотношение при производстве древесностружечных карбамидоформальдегидных смол.

В связи с этим тема выпускной квалификационной работы «Выбор оптимальных условий синтеза древесностружечных карбамидоформальдегидных смол» является актуальной.

Цель и задачи работы

Цель: рассмотреть возможность модификации карбамидоформальдегидных смол для снижения их токсичности и увеличения стойкости к воздействию внешних факторов.

Задачи:

1. Изучение источников информации по теме;
2. Патентный поиск;
3. Анализ экспериментальных данных;
4. Сформировать основные виды по модификации.

ВВЕДЕНИЕ

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Характеристика высокомолекулярных соединений

Полимер представляет собой макромолекулу, состоящую из множества повторяющихся субъединиц. Полимеры широко применяются в повседневной жизни. Полимеры разнообразны от полистирола до природных биополимеров, таких как ДНК и белки. Полимеры, как природные, так и синтетические, получают путем полимеризации многих небольших молекул, известных как мономеры. Следовательно, их большая молекулярная масса по сравнению с низкомолекулярными соединениями дает уникальные физические свойства, в том числе вязкость, упругость и тенденцию к образованию стекол и полукристаллических структур, а не кристаллов.

Термин «полимер» возник в 1833 году Йенсом Якобом Берцелиусом, несколько отличающимся от современного определения ИЮПАК. Современная концепция полимеров как ковалентно связанных макромолекулярных структур была предложена в 1920 году Германом Штаудингером, на основании экспериментальных данных доказательства этой гипотезы.

Полимеры изучают в разделах химии и физики, (которая включает химию полимеров и физику полимеров). Исторически продукты, возникающие из-за связывания повторяющихся звеньев ковалентными химическими связями, были в центре внимания науки о полимерах: новые важные области науки в настоящее время сосредоточены на нековалентных связях [1].

1.1 Поликонденсационные смолы

Одним из видов высокомолекулярных соединений являются синтетические смолы, полученные в результате реакции полимеризации или поликонденсации низкомолекулярных веществ. В настоящее время выпускается большое количество смол, полимеров, синтезированных при различных условиях их производства, обладающих определенными ценными свойствами.

На данный момент наибольшее применение нашли поликонденсационные смолы на основе формальдегида:

- Фенолоформальдегидные;
- Мочевиноформальдегидные.

1.2 Получение и свойства фенолоформальдегидных смол

Фенолоформальдегидные смолы являются продуктами реакции поликонденсации фенола или его гомологов с формальдегидом [14].

Полимеры данного типа используются в деревообрабатывающей промышленности, но в меньших масштабах, нежели мочевиноформальдегидные смолы. Данный факт связан с тем, что фенол, являющийся одним из главных исходных материалов для производства фенолоформальдегидных смол, относится к высокоопасным веществам второго класса опасности. В данных жидких смолах содержится большое количество свободного фенола, обладающего токсическими свойствами на организм человека, однако при отверждении смолы в пластмассу происходит сшивка олигомерных фрагментов и содержание свободного фенола сильно падает до малых концентраций, допустимых санитарными нормативами. Фенолоформальдегидные смолы применяются для изготовления водостойкой, бакелизированной и декоративной фанеры, фанерных труб, древесной прессмассы, древеснослоистых пластиков и древесноволокнистых плит, к которым предъявляют высокие требования к водостойкости, долговечности и механической прочности [15].

Исходными компонентами для производства фенолоформальдегидных смол являются фенол и водный раствор формальдегида, взаимодействующими между собой в присутствии кислотного или основного катализаторов. В зависимости от типа катализатора и соотношения реагентов данный вид смол подразделяется на две основные группы:

1) термопластичные смолы. Полимеры этой группы сохраняют свою плавкость и растворимость при нагревании до высокой температуры, а также при длительном хранении. Смолы данного типа называют новолачными смолами;

2) терморезистивные смолы. Данные полимеры при длительном хранении, при нагревании или охлаждении, в присутствии щелочей и кислот, переходят в твердое нерастворимое (т.е. кристаллизуются) и неплавкое состояние. Фенолоформальдегидные смолы данной группы также называют резольными смолами [16].

Новолачные смолы являются смесью соединений линейной конденсации с молекулярной массой не выше 1300. В термопластичных фенолоформальдегидных смолах фенольные кольца сшиваются между собой в линейные цепи через метиленовые или диметиленэфирные группы, при этом гидроксильные группы остаются свободными (рисунок 1).

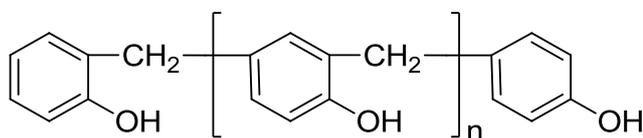


Рис. 1. Общая формула новолачной смолы.

На начальном этапе синтеза новолачной фенолоформальдегидной смолы формируются первичные продукты поликонденсации – диоксифенилметаны (рисунок 2):



Рис. 2. первичные продукты диоксидифенилметаны.

Данные соединения являются основой строения данного вида фенолоформальдегидных смол.

Новолачные смолы получают конденсацией фенола с водным раствором формальдегида в соотношении 7 : 6 (при избытке фенола) в присутствии кислотных катализаторов. Механизм реакции поликонденсации новолачной смолы представлен следующим образом [17](рисунок 3) :

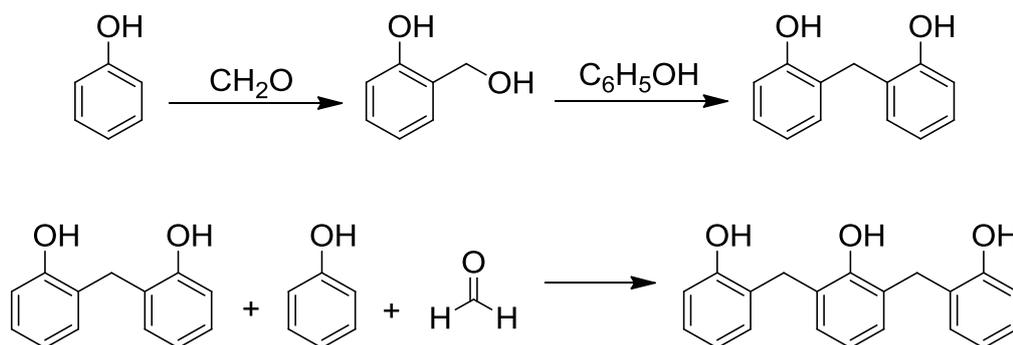


Рис. 3. механизм реакции поликонденсации новолачной смолы
 Продукты первой стадии конденсации представляют собой смесь низкомолекулярных веществ. Эта смесь способна плавиться при нагревании и растворяться в спирте, ацетоне и в водных растворах сильных щелочей.

Вторая стадия конденсации сопровождается образованием полимера при нагревании его длительном хранении. В отличие от резолов, данные соединения полимеров имеют в своем составе высокомолекулярные и неплавкие вещества, а также резольную смолу, содержащую определенное количество свободного фенола и бензиловых спиртов.

Смолы третьей стадии называются резитами. Данные продукты являются неплавким и нерастворимым полимером, обладающим хорошими физико-механическими свойствами, такими как высокая механическая прочность и стойкость к воздействию различными агрессивными химическими реагентами – водными растворами кислот и щелочей, а также к органическим растворителям [18].

Резольные смолы представляют собой продукты реакции поликонденсации фенола и его гомологов с избытком формалина в определенных молярных соотношениях в щелочной среде. В качестве основных катализаторов применяются сильные основания, такие как NaOH и KOH.

Синтез резольных смол заключается в образовании на начальной стадии оксibenзильового спирта и ди-, триметилольных производных фенола, которые затем реагируют между собой с образованием полимерного продукта. Схема получения смол данного вида указана на рисунке 4.

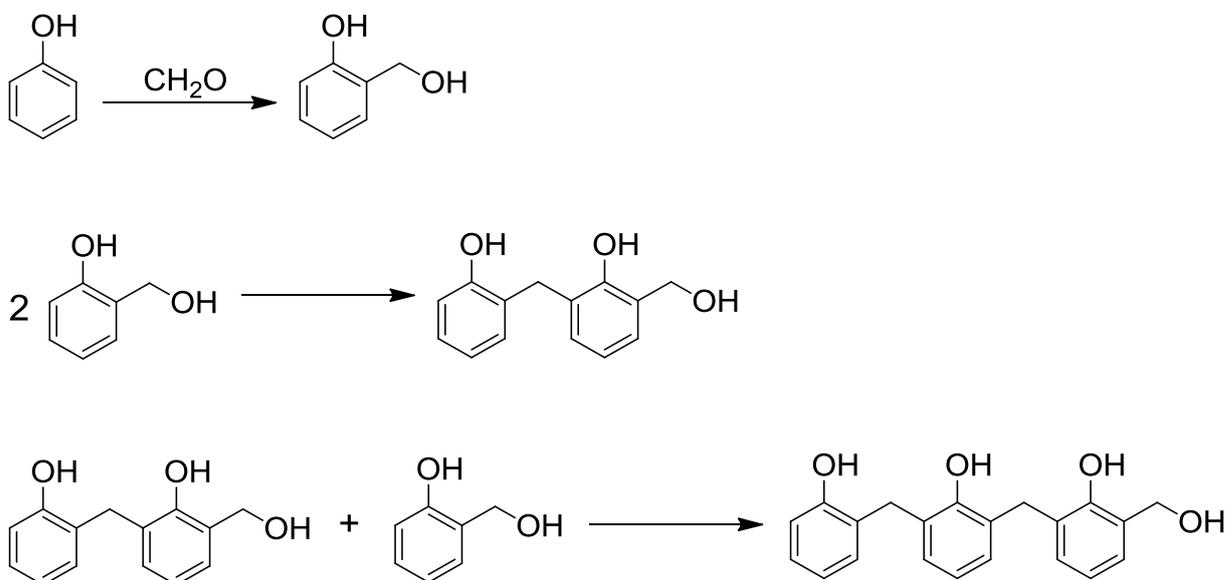


Рисунок 4. Схема синтеза резольной смолы.

В результате реакции поликонденсации получается резольная смола следующего строения, обладающая следующим строением:

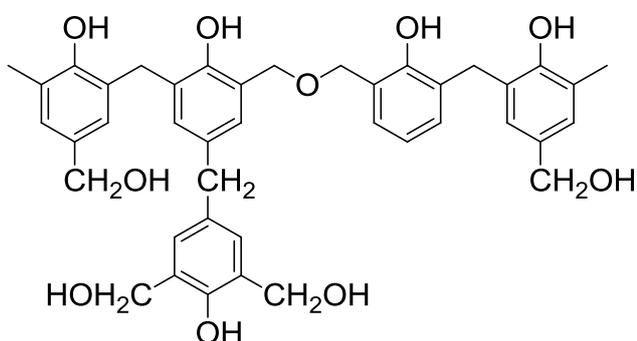


Рисунок 5. Резольная смола

В резольной смоле содержатся некоторые фрагменты, обладающие линейным строением, однако первичными продуктами реакции поликонденсации резольных смол являются оксибензиловые спирты, которые являются основой получаемого полимера (рисунок 6):

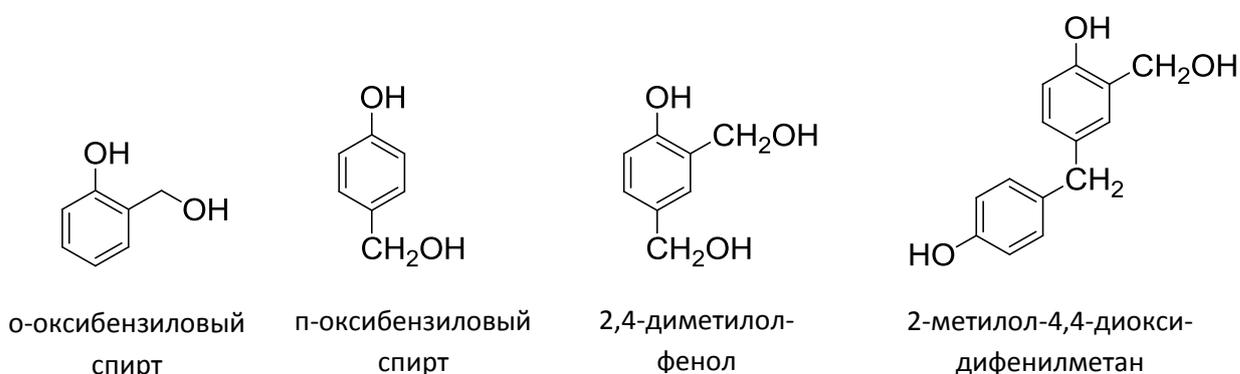


Рисунок 6. Первичные продукты оксибензиловые спирты

Данные соединения обладают активными метилольными группами, которые в процессе отверждения смолы при нагревании или под действием кислот взаимодействуют с фенольными ядрами, образуя в резольной смоле пространственные структуры.

Так как процесс отверждения смолы протекает последовательно, то резитолы, как и резолы, обладают и линейной, и

пространственной структурой, а чистые резиты являются полимерами только с пространственным строением макромолекул [19].

На рисунке 7 изображено превращение новолачной смолы в резольную действием на нее формальдегида и переход резольной действием фенола – в новолачную [20].

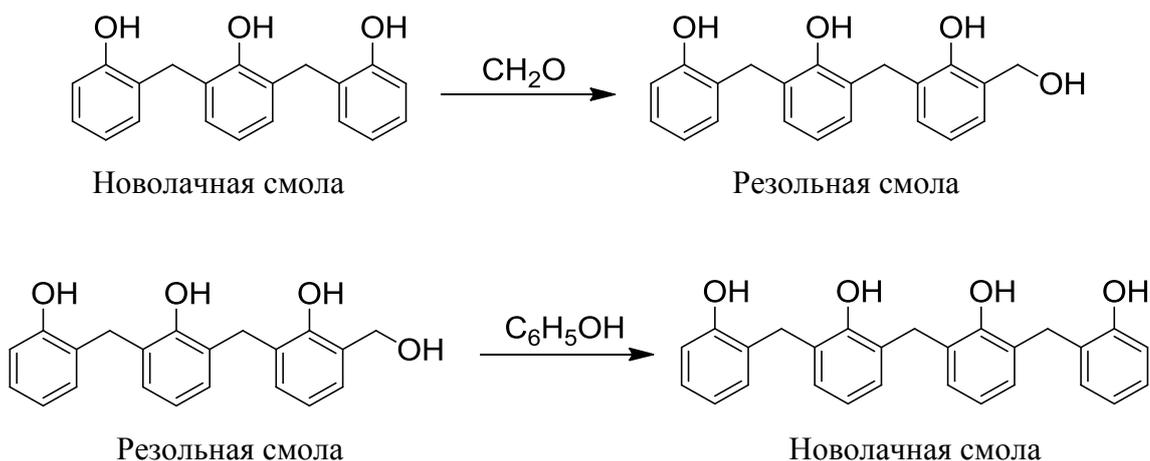


Рисунок 7. Схема взаимных превращений смол.

Технологическая схема синтеза резольных смол указана ниже на рисунке 8. В качестве сырья для получения резольных фенолоформальдегидных смол в производстве используются фенол, крезол или ксиленол и 36 – 40%-ный водный раствор формальдегида.

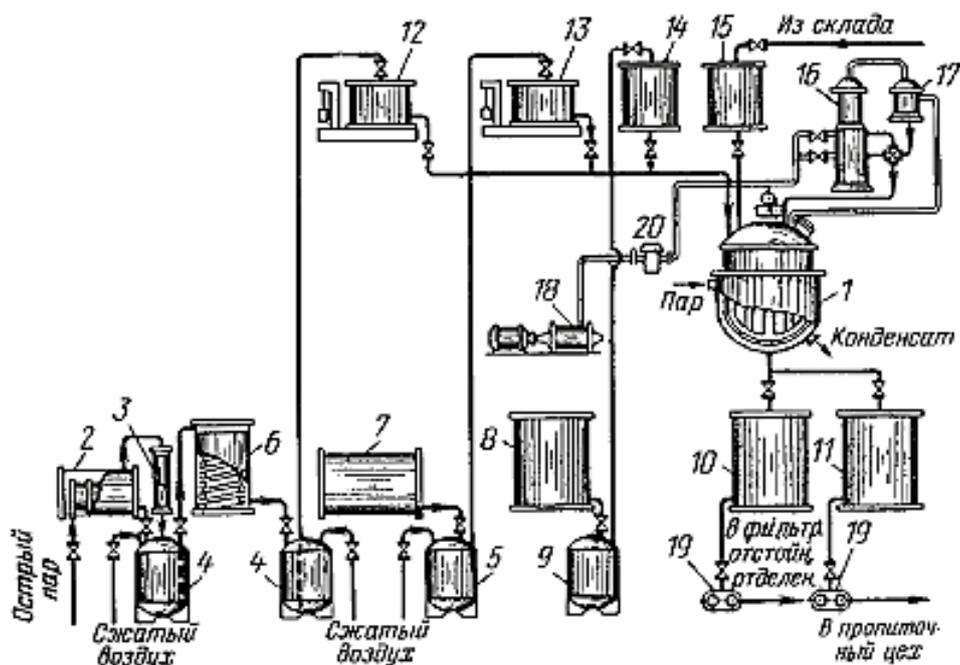


Рисунок 8. Технологическая схема синтеза фенолоформальдегидных смол.

Водный раствор фенола, формальдегид и аммиак загружают в реактор. Полученный раствор нагревают до необходимой температуры, затем начинается экзотермическая реакция, приводящая к дальнейшему разогреву реакционной смеси. С помощью обратного холодильника все пары возвращаются обратно в реактор. Затем процесс варки контролируют до получения нужных свойств смолы и переходят на вакуум-сушку. При вакуум-сушке холодильник переключают на прямую схему и соединяют со сборником конденсата и вакуум-насосом. Готовую смолу сливают.

Для получения жидких резольных смол вакуум-сушку не проводят, а синтез смолы заканчивают после поликонденсации и проверки готовности продукта. Затем смолу сливают в отстойник (т.е. в ацетон), где отделяют от воды, а затем смолу загружают в нужную тару [21].

1.3 Получение и свойства карбамидоформальдегидных смол

Одним из многочисленных типов синтетических смол являются карбамидоформальдегидные смолы, которые представляют собой полимер с молекулярным весом не более 700. Данные соединения относятся к подклассу термореактивных смол (полимеров), что объясняется их способностью переходить в твердое, необратимое состояние при нагревании. На основе термореактивных смол получают клеевые соединения с высокой прочностью и жесткостью.

Главными достоинствами данного вида смол являются:

- высокая скорость отверждения;
- хорошие клеящие свойства;
- стабильность продукта при хранении;
- хорошая смешиваемость с водой;
- взрывопожаробезопасность.

Однако карбамидоформальдегидные смолы обладают высокой токсичностью и низкой водостойкостью, в связи с этим область их применения значительно сужается [22].

Данные полимеры широко применяются в различных сферах производства и строительства, в частности в деревообрабатывающей промышленности при изготовлении древесно-стружечных плит, строительных товаров, деревянных деталей, фанеры и фанерных изделий. Карбамидоформальдегидная смола используется для производства мебельной продукции, в производстве влагопрочных бумаги и картона. [23]

Карбамидоформальдегидные смолы получают с помощью реакции поликонденсации при взаимодействии формальдегида с мочевиной.

Данная реакция является многостадийным процессом. Направление данных процессов обусловлено условиями проведения

реакции – концентрацией водородных ионов, соотношением исходных веществ, температурой и продолжительностью реакции.

В общем виде технология получения клеящей карбаминоформальдегидной смолы представляет собой последовательность следующих стадий:

- 1) подготовка исходных реагентов;
- 2) приготовление реакционной смеси;
- 3) образование метилольных групп в слабощелочной среде;
- 4) поликонденсация метилолмочевины между собой и с исходными реагентами в кислой среде;
- 5) доконденсация смолы со второй порцией карбамида;
- 6) охлаждение и стабилизация полученной смолы. [24]

Технологическая схема синтеза карбаминоформальдегидной смолы [22] указана ниже на рисунке 9.

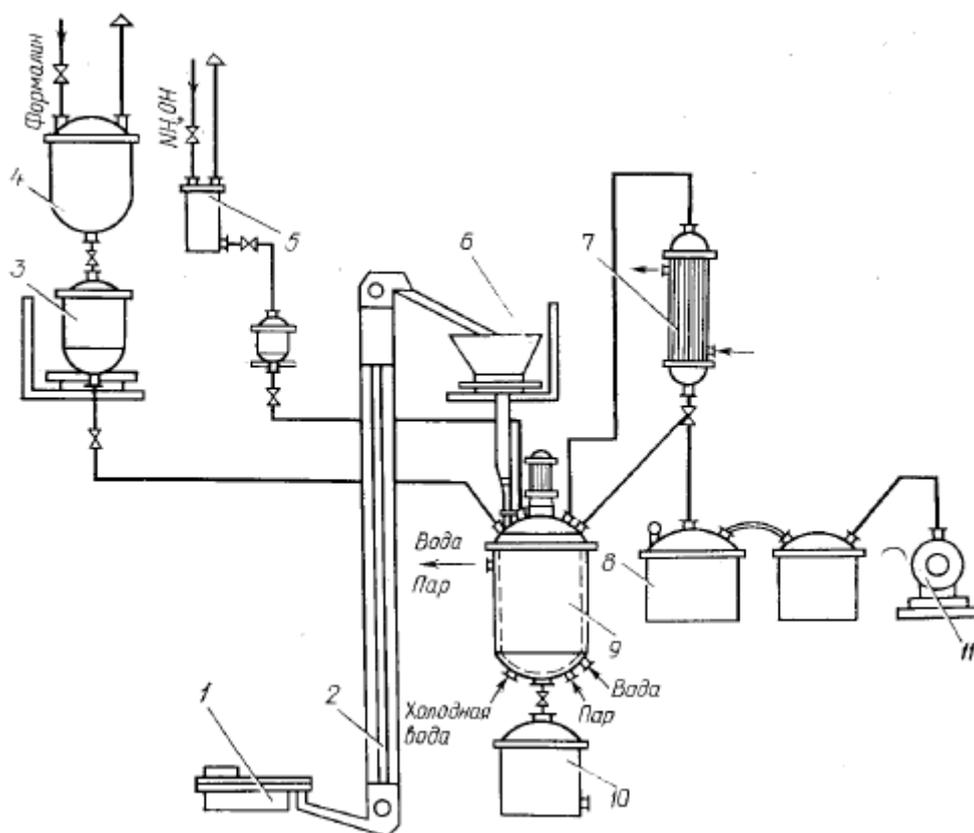


Рисунок 9. Технологическая схема синтеза карбамидоформальдегидной смолы периодическим методом:

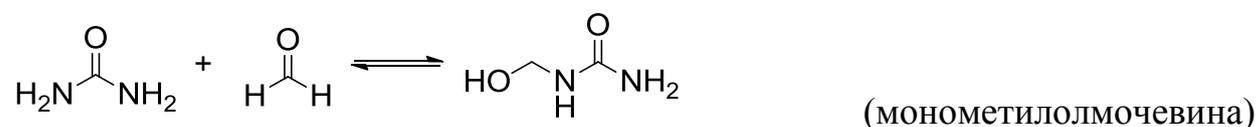
1 – измельчитель; 2 – ковшевой конвейер; 3 – весовой резервуар формалина;

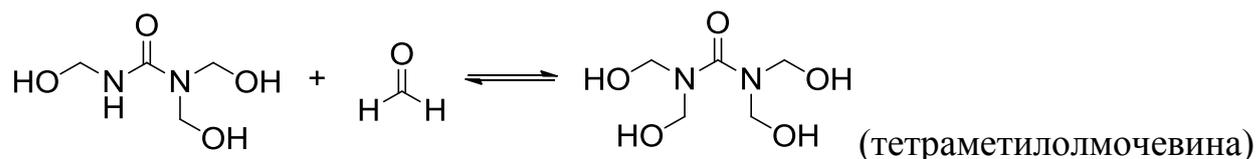
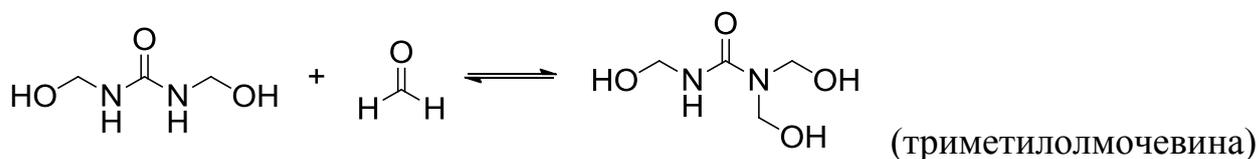
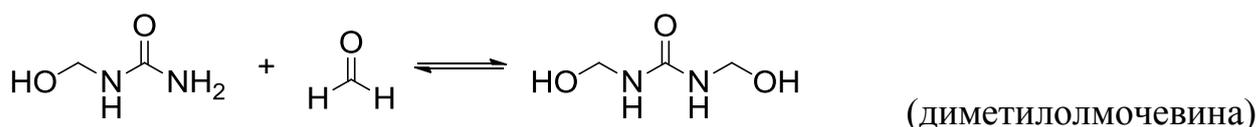
4 – напорный сборник формалина; 5 – напорный сборник аммиачной воды;

6 – весовой мерник карбамида; 7 – теплообменник; 8 – вакуум-сборник конденсата; 9 – реактор; 10 – сборник готовой смолы; 11 – вакуум-насос.

На начальной стадии получения карбамидной смолы происходит образование метилолмочевины при взаимодействии карбамида с раствором формальдегида в соотношении 1 : 2 в щелочной среде.

При растворении карбамида в формалине в первой стадии протекания реакции происходит образование оксиметиленовых групп. Так как мочевины обладает 4 реакционноспособными атомами водорода, она теоретически может заместить все атомы водорода на метилольные группы, образуя тетраметилолмочевину. Но при введении каждой последующей молекулы формальдегида реакционная способность оставшихся атомов водорода аминогрупп значительно уменьшается, поэтому в растворе образуются моно-, ди- и триметилолмочевины в разных мольных соотношениях, так как константы скоростей реакции их получения существенно различаются. Вследствие значительной разницы при соотношении констант скоростей, преимущественно образуются моно- и диметилолмочевины, количество тетраметилолмочевины в растворе ничтожно мало. Образование метилольных групп происходит следующим образом [25]:



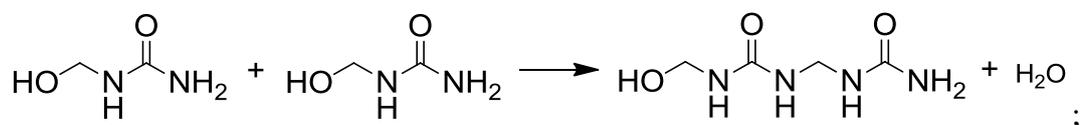


В водном растворе эти реакции имеют обратимый характер и протекают до установления равновесия. Наиболее стабильны метилольные группы в нейтральной и щелочной среде при избытке свободного формальдегида. Метилолмочевины обуславливают растворимость карбаминоформальдегидных смол в воде. Данные структурные соединения образуют водородные связи, обуславливающие ассоциацию молекул карбамидной смолы, увеличение молекулярной массы и нарастание ее вязкости.

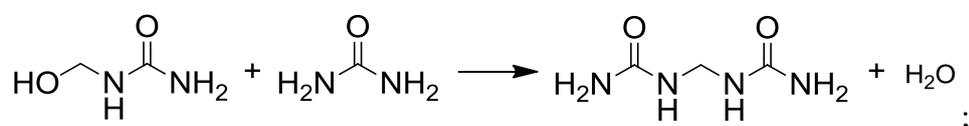
В промышленности стадия получения карбаминоформальдегидных смол осуществляется при температуре 80 – 100 °С в течение 30 – 60 мин. [22].

После набора необходимой массовой доли метилольных групп в растворе необходимо, понижают величину рН реакционной смеси, что ускоряет реакцию конденсации. В кислой среде протекают реакции поликонденсации, при которых осуществляется взаимодействие метилольных групп между собой и мочевиной, при этом наблюдается наращивание цепи, формирование структуры и рост вязкости. Самыми значимыми реакциями конденсации для получения карбаминоформальдегидных смол являются:

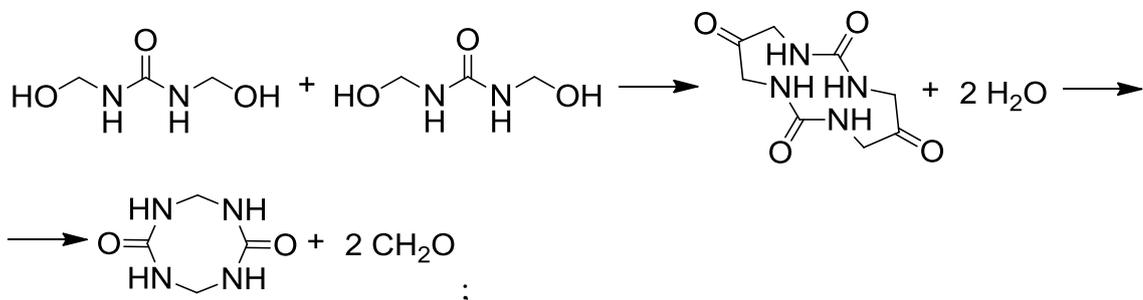
1. поликондесация монометиловых соединений мочевины с образованием метиленовых связей и выделением воды:



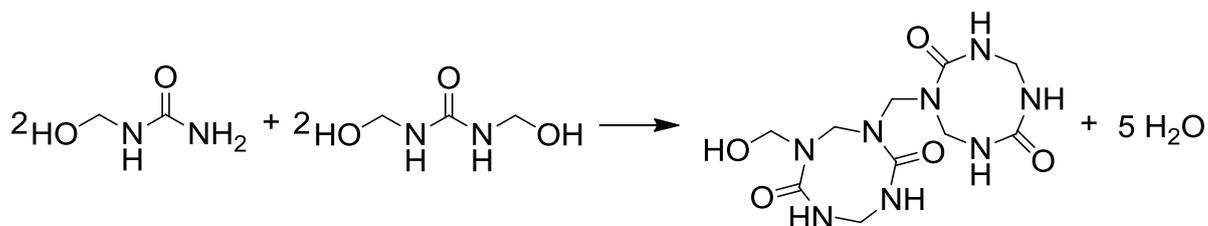
2. поликондесация монометиловых соединений мочевины с мочевиной с образованием метиленовых связей с выделением воды:



3. поликондесация диметиловых соединений мочевины с образованием диметиленэфирных связей с выделением воды и формальдегида:



4. Поликондесация моно- и диметиловых соединений мочевины с выделением воды [26]:



Так как реакция взаимодействия мочевины с формальдегидом обратима и протекает до установления равновесия, то в реакционной смеси остается значительное количество непрореагировавшего формальдегида. Вторая порция мочевины сдвигает равновесие реакции в сторону образования карбамидоформальдегидных соединений, тем самым способствует связыванию большей части свободного формальдегида. Поэтому введение дополнительной порции карбамида является эффективным способом снижения содержания свободного формальдегида в готовой смоле.

Структура синтезированного полимера и особенности механизма его поликонденсации обуславливают некоторые свойства полученной карбамидной смолы. В карбамидоформальдегидной смоле относительное содержание метилольных и метиленовых групп оказывает большое воздействие на вязкость, прочность при хранении, смешиваемость с водой, скорость отверждения. При значительном количестве свободных метилольных групп в составе отвержденного полимера значительно снижается его прочность и водостойкость. При большом количестве в готовом продукте метилольных и эфирных групп при отверждении смолы выделится большее количество формальдегида и воды. [22]

1.4 Патентный поиск

Проведен поиск патентной информации где описаны свойства карбамидоформальдегидных смол в таблице проведен анализ патентов.

Таблица 1.1-Анализ источников патентной информации по теме «Выбор оптимальных условий синтеза карбамидоформальдегидных смол»

Автор	Основное содержание решения технической задачи	Результативность предлагаемых решений
Бурындин В.Г. Дата начала действия патента 18.10.1994	Изобретение позволяет получить малотоксичную карбамидоформальдегидную смолу с повышенной липкостью при одновременно снижении себестоимости за счет сокращения энергозатрат	Получаемая смола имеет низкое содержание свободного формальдегида, имеет высокое содержание сухого остатка, позволяет избежать преждевременного осаждения смолы на оборудовании и в процессе ее производства, хорошая смешиваемость с водой, имеет высокую липкость
Махлай В.Н., Афанасьев С.В. Дата	Изобретение относится к получению карбамидоформальдегидных смол,	Смола отличается улучшенными теплофизическими характеристиками и невысокой стоимостью, что делает их

<p>начала действия патента 27.08.2003</p>	<p>используемых в качестве сырья при производстве вспененных теплоизоляционных материалов.</p>	<p>конкурентоспособными на рынке пенопластов</p>
<p>Патент на изобретение №: 2204569 Дата начала действия патента 06.06.2001</p>	<p>Открытие относится к методикам получения карбаминоформальдегидных смол, используемых в качестве связующих и клеев для склеивания древесной породы, в производстве ДСП, ДВП и МДФ и иных целей.</p>	<p>Обширное использование на предприятиях лесопромышленного комплекса получили так называемые низкомолекулярные смолы, характеризующиеся наименьшим отношением формальдегида к карбамиду</p>
<p>Махлай В.Н., Афанасьев С.В.</p>	<p>Открытие относится к методикам получения карбаминоформальдегидных смол и касается технологии получения</p>	<p>В связи с возросшими требованиями к эмиссии формальдегида при отверждении карбаминоформальдегидных связующих все большее распространение получают так называемые низкомолекулярные смолы, характеризующиеся</p>

	<p>модифицированны х безметанольных карбамидоформаль дегидных смол</p>	<p>пониженным соотношением формальдегида и карбамида, модифицированные на стадии синтеза различными соединениями. При применении формалиновой технологии существенными недостатками получаемых смол являются низкие характеристики качества, невысокая прочность при хранении и недостаточная реакционная способность при отверждении, значительный объем формальдегид- и метанолсодержащих надсмольных вод, повышенная эмиссия формальдегида из смоляных композиций.</p>
--	--	---

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Подбор оборудования

Реактор (основная установка для проведения реакции конденсации) представляет собой цилиндрическую емкость со сферическим днищем и крышкой. Он снабжен рубашкой для подогрева и охлаждения конденсируемой массы. На паровой рубашке находятся штуцера для ввода пара, холодной воды и выхода конденсата. В крышку реактора вмонтированы штуцера для загрузки формалина, фенола, катализаторов, отвода паров в конденсатор и взятия пробы в процессе конденсации смолы. На крышке реактора есть люк для загрузки карбамида, меламина и других сырьевых материалов, смотровые стекла для наблюдения за ходом процесса и отверстия для установки приборов, регистрирующих температуру реакционной среды и давление. Люк используют также и для осмотра, очистки и ремонта реактора без снятия его крышки. В нижней части реактора находится штуцер для слива смолы. Реактор обеспечен мешалкой, приводимой во вращение электродвигателя через редуктор, поставленный на крышке реактора вместе с электродвигателем.

Мешалки приводятся во вращение от электродвигателя АО2-52-4 или ВАО52-4 (N=10 кВт, n=1450 или 1460 об/мин) через редуктор МПО2-15ВК-24,6-10/59,5 в реакторе РСЭрн-8-3 или через специальный редуктор (i=3) в реакторах РСЭрн-10-3, РСЭрн-12,5-3, РСЭрн-16-3. Частота вращения этих реакторов 20 об/мин.

Мешалки реакторов РСЭрн-3,2-1; РСЭрн-5-1; РСЭрн-6,3-1 приводятся во вращение от электродвигателя АО2-42- или АО2-51-4 (N=5,5-7,5 кВт, n=1450 об/мин). Скорость вращения мешалки 45 об/мин.

2.2 Описание технологической схемы

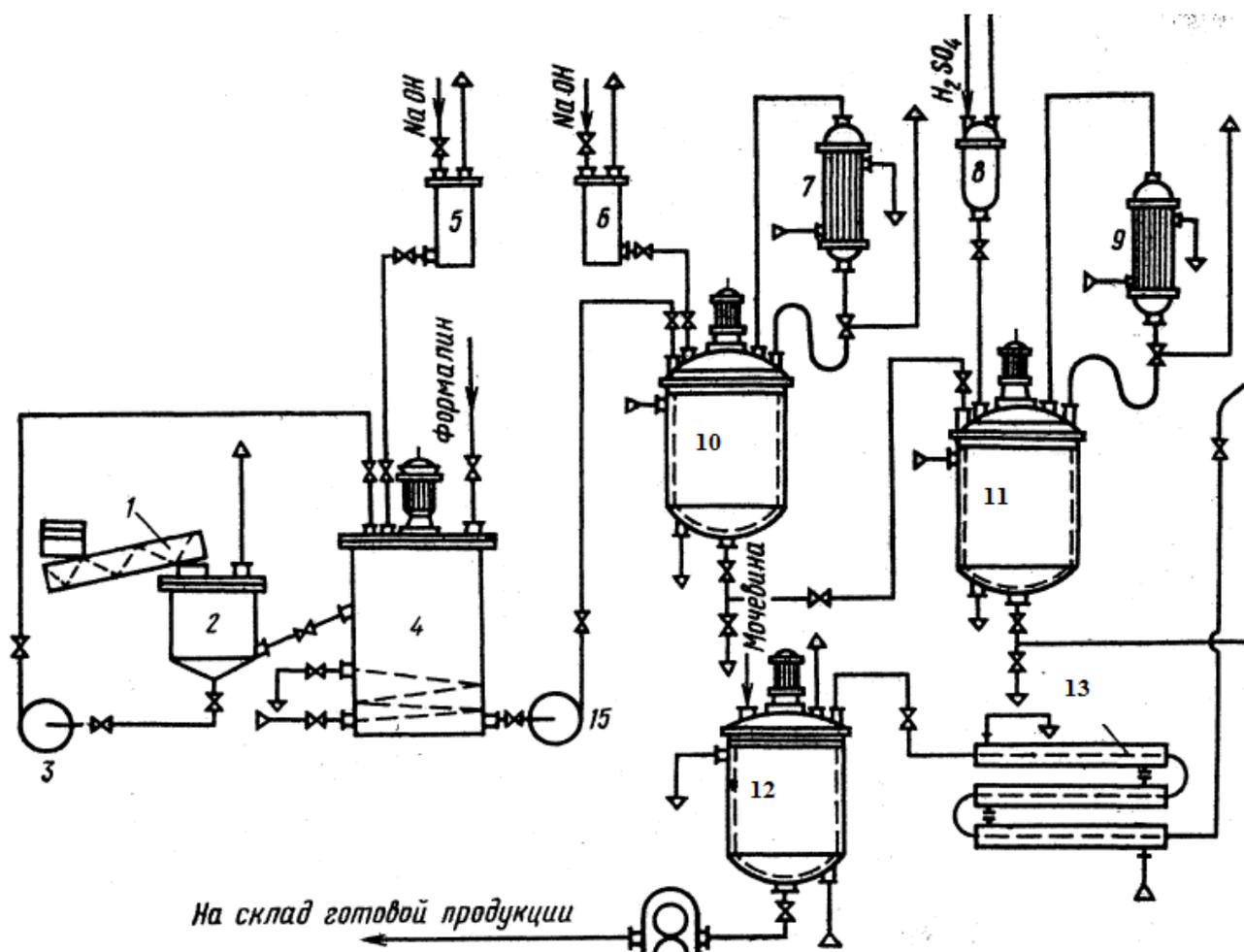


Рисунок 10 Схема получения карбамидоформальдегидных смол непрерывным способом

1-шнек; 2-бункерная емкость; 3,15- насосы; 4-смеситель; 5,6- мерники едкого натра; 7,9- обратные холодильники; 8- мерник серной кислоты; 10- первый реактор каскада, 11- второй реактор каскада; 12- реактор для доконденсации; 13- холодильники для смолы

Реакционную смесь готовят в смесителе 4 периодического действия. Загруженный в смеситель формальдегид предварительно нейтрализуют до требуемой величины рН раствором едкого натра поступающего из мерника 5. Требуемое по рецептуре число карбамида подается шнеком 1 в бункерную ёмкость 2. Сквозь данную емкость насосом 3 из смесителя 4 прокачивается формалин. Циркуляцию ведут до полного растворения карбамида. Температуру реакционной смеси поддерживают от 36 до 35 °С путем подачи воды в пара в змеевики,

находящиеся внутри смесителя. Для обеспечения непрерывности процесса аппарат обслуживается двумя смесителями. Поочередно в одном из них готовится реакционная смесь, а в это время из другого она непрерывно подается насосом 15 в первый реактор 10 каскада для конденсации в щелочной среде. Щелочная конденсация проводится с включенным обратным холодильником 7 в присутствии водного раствора едкого натра, поступающего из мерника 6. Реакционная смесь непрерывно перемешивается 90—96° С. Реакционная масса находится в реакторе 10. в течение установленного режимом времени, регулируемого скоростью перетекания реакционной массы через реакторы каскада.

Реакционная масса, прошедшая стадию щелочной конденсации в первом реакторе 10 с определенного его уровня; непрерывно перетекает во второй реактор 11 каскада, а этот же реактор, из мерника 8 издается слабый (около 1%) раствор серной или соляной кислоты, в присутствии которой реакционная масса проходит стадию кислотной конденсаций. Последняя ведется при непрерывном перемешивании с включенным обратным холодильником.

Смола поступает на охлаждение до 60° С в три последовательно расположенных холодильника 13; а затем в реактор 12 для конденсации. Сюда же вводится дополнительная порция карбамида. Управляют технологическим процессом получения смолы с помощью приборов автоматического контроля и регулирования.

2.3 Аналитический контроль качества производства

В процессе изготовления всевозможных марок клеящих карбамидоформальдегидных смол контролируют качество изготовления всевозможных сырья и соотношение реагентов, а еще технологические характеристики процесса конденсации: величину pH, температуру, показатель преломления, смешиваемость с водой, вязкость.

Формалин анализируют в соответствии с ГОСТ 1625-2016. По ГОСТ обязательный контроль проходят на содержание: формальдегида, метилового спирта и кислот, в пересчете на муравьиную.

Таблица 2.1- Аналитический контроль

Операция	Реактив	Условия выполнения
Содержание формальдегида	Кислота соляная, натр едкий, сульфат натрия	в количестве 3-3,5 г взвешивают в колбе с пробкой с погрешностью не более 0,0002 г, приливают 10 мл дистиллированной воды, две капли тимолфталеина и нейтрализуют едким натром до бледно-голубой окраски. В другую колбу помещают 75 мл раствора сульфита натрия,

		<p>добавляют 2 капли тимолфталеина и нейтрализуют 0,1 н раствором соляной кислоты до исчезновения голубой окраски или раствором едкого натра до бледно-голубой окраски.</p> <p>Нейтральный раствор сульфита натрия переливают в колбу с навеской формалина, перемешивают в течение 2 минут и титруют 1 н. раствором соляной кислоты до исчезновения голубой окраски.</p>
<p>Формула</p>	<p>Содержание формальдегида X (%) вычисляют по формуле:</p> $X = V \cdot N \cdot 0,03003 \cdot 100 / m,$ <p>где V- объем 1 н. раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование выделившегося едкого натра, мл;</p>	

	<p>0,03003- количество формальдегида, соответствующее 1 мл точно 1н. раствора соляной кислоты,г;</p> <p>N- поправочный коэффициент 1н. раствора соляной кислоты;</p> <p>m- масса анализируемой пробы, г.</p>	
<p>Определения содержания кислот</p>	<p>натр едкий, бромтимоловый синий (индикатор), ЧДА, 0,1%-ный спиртовой раствор</p>	<p>Около 100 г анализируемого формалина взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, добавляют 4 капли раствора индикатора и титруют раствором едкого натра до появления зеленой окраски.</p>
<p>Формула</p>	<p>Содержание кислот в пересчете на муравьиную кислоту X1 (%) вычисляют по формуле</p> $X1 = V \cdot N \cdot 0,0046 \cdot 100 / m,$ <p>где V- объем раствора едкого натра, израсходованный на титрование;</p> <p>N- поправочный коэффициент раствора едкого натра;</p> <p>0,0046- количество муравьиной кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1н. раствора едкого натра;</p>	

	m- масса анализируемой пробы,г	
Содержание метилового спирта	определяют с помощью рефрактоденсиметрической таблицы № в приложении. в соответствии с плотностью и показателем преломления формалина.	
Содержание азота	кислота серная концентрированная, натр едкий, метиловый красный (индикатор), спирта этиловый, тимолфталеин (индикатор); индикатора смешанного рН 9,6	Около 1 г испытуемого карбамида, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, вносят в плоскодонную колбу из тугоплавкого стекла вместимостью 250 мл. Небольшим количеством воды смывают с горла и стенок колбы приставшие частицы продукта и вносят в колбу 5 мл серной кислоты. Содержимое колбы перемешивают и осторожно нагревают на

		<p>асбестированной сетке до прекращения бурного выделения пузырьков углекислого газа. Затем нагревают до слабого кипения жидкости и продолжают нагревать до полного прекращения выделения отдельных пузырьков углекислого газа и появления белых паров серной кислоты, после чего содержимое колбы охлаждают. После охлаждения в колбу добавляют 50 мл воды, перемешивают, прибавляют 1—2 капли раствора метилового</p>
--	--	---

		<p>красного нейтрализуют избыток кислоты 5 н. раствором едкого натра до перехода розовой окраски раствора в желтую, а затем прибавляют по каплям 0,5 н. раствора серной кислоты до появления вновь розовой окраски раствора. К нейтрализованному раствору прибавляют 40 мл раствора формалина, 5 капель раствора: смешанного индикатора и через 1-2 мин титруют выделившуюся кислоту 1 н. раствором едкого натра до появления малиновой окраски раствора не</p>
--	--	---

		<p>исчезающей в течении 1-1,5 мин. Следует иметь в виду, что раствор после прибавления формалин приобретает розовую окраску. По мере титрования окраски раствора переходит вначале в желтый цвет, а затем в малиновый, что указывает на конец титрования.</p>
<p>Формула</p>	<p>Содержание азота X (%) в пересчете на сухое вещество вычисляют по формуле: $X = \frac{V \cdot 0,0014 \cdot 100 \cdot 100}{G(100 - X_1)}$ где V г — объем точно 1 н. раствора едкого натра, израсходованный на титрование, мл; G — масса карбамида, г; 0,014 — количество азота, соответствующее 1 мл точно 1 н. раствора едкого натра, г; X1 — содержание влаги, %.</p>	
<p>Содержание свободного аммиака</p>	<p>кислота соляная, метиловый красный (индикатор), спирт этиловый технический,</p>	<p>доливают 1—2 капли индикатора и титруют раствором соляной кислоты до перехода желтой</p>

		окраски в розовую.
Формула	<p>Содержание свободного аммиака X2 (%) вычисляют по формуле:</p> $X2 = V * 0,0017 * 100 / m,$ <p>где V—объем точно 0,1 н. раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, мл; 0,0017— количество аммиака, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора соляной кислоты, г; m — масса карбамида, г.</p>	
Содержание влаги	<p>кальций хлористый кристаллический чистый</p>	<p>В бюксу, предварительно высушенную до постоянной массы, помещают 5 г карбамида и взвешивают с погрешностью; не более 0,0002 г, Бюксу помещают в термостат и сушат с открытой крышкой при 65—70° С в течение 3 ч. Затем бюксу закрывают и охлаждают в эксикаторе, выдерживая перед взвешиванием не менее 30 мин.</p>

Формула	<p>Содержание влаги X1 (%) вычисляют по формуле:</p> $X1=100(m-m1)/m2,$ <p>где m — масса бюксы с навеской до высушивания, г;</p> <p>m1 — масса бюксы с навеской после высушивания, г;</p> <p>m2 — масса навески до высушивания, г.</p>
---------	--

Показатель рН имеет очень важное значение при изготовлении карбамидных смол, так как процесс катализируется и кислотами и основаниями.

В производстве карбамидных смол наиболее широко распространены универсальные индикаторы, позволяющие быстро с точностью до 0,2 определить значение рН. Индикатор универсальный РКС выпускается по МРТУ 6—09—2802—66.

Для приготовления раствора индикатора содержимое ампулы (0,16 г) растворяют в 100 мл 70%-ного этилового спирта. Величину рН (в интервале (2—10) определяют по изменению окраски в соответствии с табл. 2.

Таблица 2.2-ПЕРЕХОД ОКРАСКИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ УНИВЕРСАЛЬНОГО ИНДИКАТОРА РКС

Величина рН	Окраска	Среда
2	Красно-розовая	Кислая
3	Красно-	-

	оранжевая	
4	Оранжевая	Кислая
5	Желто-оранжевая	Кислая
6	Лимонно-желтая	-
7	Желто-зеленая	Нейтральная
8	Зеленая	Щелочная
9	Сине-зеленая	-
10	Фиолетовая	-

Определяют рН потенциметрическим методом на лабораторных рН-метрах любых марок (рН-340, рН-673, рН-262 и др.) в соответствии с инструкцией прилагаемой к прибору. Для измерения величины рН используют систему со стеклянным и вспомогательным электродами.

В производстве карбамидных смол непрерывным способом используют погружные рН-метры ПВУ-5256 с регистрирующим прибором ПВ-115-2, позволяющие производить автоматический контроль и регулирование величины рН.

Контроль температуры. Контролируют температуру в процессе изготовления смолы, термометрами стеклянными ртутными с длиной капилляра 1,5—2,0 м, термопарами или термометрами сопротивления регистрирующими определение показателя преломления, (коэффициента рефракции).

Для определения показателя преломления пробу смолы охлаждают до 20° С в закрытой стеклянной колбе, так как при охлаждении в открытом сосуде или при определений показателя преломления в горячей

смоле в результате интенсивного испарения воды получаются завышенные результаты.

Для непрерывного контроля за изменением показателя преломления можно использовать рефрактометры проточного типа.

Определение смешиваемости с водой. Показатель смешиваемости продуктов реакции с водой определяет глубину конденсации смолы и контролируется в основном на стадии конденсации в кислой среде (рН 4—5). Взятую из реактора пробу конденсационного раствора добавляют в количестве 2—3 капель к холодной воде АЗ—15°С), налитой в пробирку или стеклянный цилиндр в количестве 5 мл.

Определение вязкости продуктов реакции. В процессе изготовления карбамидных смол показатель вязкости определяют по окончании конденсации; в кислой среде в процессе и по окончании вакуум-сушки. В производстве смол определяют показатель условной вязкости по ВЗ-4 при 20±1С.

Методы анализа карбамидных смол. В процессе синтеза и применения карбамидных смол для их идентификации и контроля качества определяют следующие показатели: содержание сухих веществ; показатель преломления (коэффициент рефракции); вязкость; содержание свободного формальдегида; продолжительность отверждения с отвердителем; жизнеспособность после введения отвердителя; концентрацию водородных ионов (рН); смешиваемость с водой; содержание метилольных групп; клеящие свойства.

Методики определения ряда показателей приведены в стандартных и технических условиях, регламентирующих качественные показатели карбамидных смол. Однако в связи с появлением новых марок смол и созданием новых приборов возникает необходимость в уточнении действующих и разработке новых методов анализа. Поэтому в настоящем разделе приведены как действующие, так и рекомендуемые к внедрению методы анализа карбамидных смол.

Содержание сухих веществ определяют двумя методами.

1. Точную массу смолы устанавливают по разности результатов двух взвешиваний стаканчика с крышкой, палочкой и смолой.

Содержание сухих веществ X (%) вычисляют по формуле

$$X = 100 (m_1 - m) / m_2,$$

где m_1 — масса чашки с сухим остатком, г;

m — масса чашки, г;

m_2 — масса смолы, г.

2. Далее испытание проводят, как при методе 1.

Содержание сухих веществ X_1 (%) вычисляют по формуле

$$X_1 = 100 (m - m_1) / (m_2 - m_1),$$

где m — масса бюкса с крышкой и сухим остатком, г;

m_1 — масса бюкса с крышкой, г;

m_2 — масса бюкса с крышкой и смолой до сушки, г. Условную вязкость по ВЗ-1 по ГОСТ 8420—74 определяют следующим образом. Когда смола в мензурке достигает точно уровня метки 50 мл, секундомер останавливают и отсчитывают время истечения с погрешностью не более 0,2. За величину условной вязкости X (с), определенной по ВЗ-1 и ВЗ-4, принимают среднее арифметическое значение трех параллельных определений времени истечения смолы и вычисляют по формуле

$$X = tK,$$

где t — среднее арифметическое значение времени истечения смолы, с

K — поправочный коэффициент вискозиметра, указанный в паспорте прибора.

В ряде случаев возникает необходимость определения динамической вязкости смолы, выраженной в сантипуазах. Для этой цели используют вискозиметр Хепплера, работающий по принципу падающего шарика.

Вязкость η (сП) рассчитывают по формуле

$$\eta = t(g_1 - g_2)K_1,$$

где t — время падения шара, с;

g_1 — плотность шара, г/см³;

g_2 — плотность смолы при температуре измерения, г/см³;

K_1 — постоянная шара, сП*см³/гс.

Сущность определения содержания свободного формальдегида заключается в реакции свободного формальдегида с сернистоокислым натрием в кислой среде по следующей схеме 1:

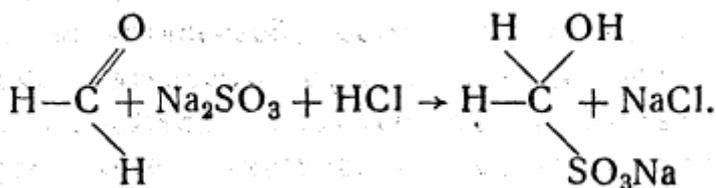


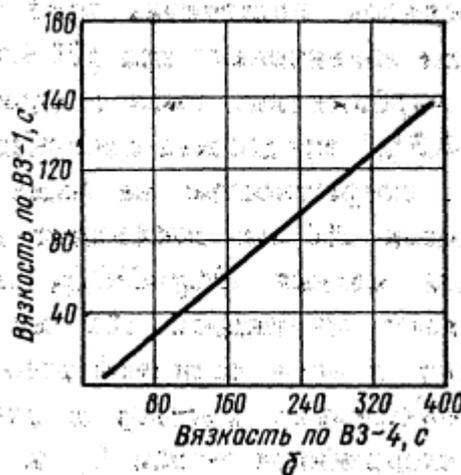
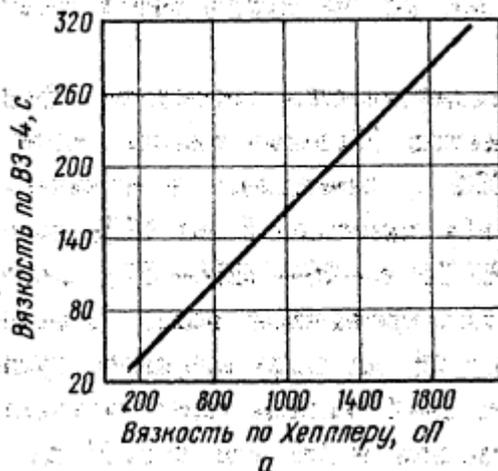
Схема 1. Определения содержания свободного формальдегида

Избыток кислоты титруют 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии тимолфталейна. таблица

Содержание формальдегида X_1 (%) вычисляют по формуле:

$$X_1 = 0,003(V - V_1)K * 100/m = 0,3(V - V_1)K/m,$$

где V — объем 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;



V_1 — объем 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;

K — поправочный коэффициент для приведения концентрации применяемого раствора едкого натра к точно 0,1 н.;

0,003 — количество формальдегида, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора едкого натра, г;

m — масса смолы, г.

При методе, предусмотренном ТУ 6—05—1800—76, применяют посуду, реактивы и аппаратуру: колбу коническую вместимостью 250 мл по ГОСТ 10394—72; пипетку 2—2—25 по ГОСТ 20292—74; мензурку и цилиндр вместимостью по 100 мл по ГОСТ 1.770—74; воду дистиллированную по ГОСТ 6709—72; кислоту соляную по ГОСТ 3118—67, 0,5 н. раствор; натрия гидрат окиси по ГОСТ 4328—77, 0,1 н. раствор или калия гидрат окиси по ГОСТ 9262—77, 0,1 н. раствор; натрий сернистокислый (сульфит натрия); кристаллический безводный по ГОСТ 195—77 или натрий сернистокислый (сульфит натрия) кристаллический гидрат по ГОСТ 429—76; 0,1%-ный спиртовой раствор тимолфталейна (индикатор); весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,0002 г.

Для проведения испытания применяют свежеприготовленный подкисленный раствор сульфита натрия. Для этого готовят 20% - ный водный раствор соли (в перерасчете на безводную) и прибавляют соляную кислоту из расчета 250 мл 0,5 н. кислоты на 1000 мл раствора сульфита натрия.

Навеску смолы около 1,0 г, взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл и приливают цилиндром 50 мл дистиллированной воды. При перемешивании навеску растворяют.

Анализировать можно потенциометрическим титрованием на лабораторных рН-метрах рН-340 и других и применяя блоки автоматического титрования БАТ-12 или БАТ-15 в соответствии с

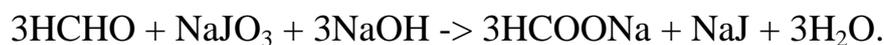
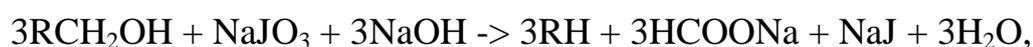
инструкцией, прилагаемой к прибору. Порядок подготовки проб тот же, но не добавляется тимолфталеин. Титрование заканчивают при pH 9,4.

Содержание формальдегида вычисляют по той же формуле, что и в методе 1 по ГОСТ 14231-69.

Для определения продолжительности отверждения и жизнеспособности применяют реактивы, посуду и аппаратуру: стакан стеклянный или фарфоровый вместимостью 100 мл; пробирку ПХ-16 диаметром 16 ± 1 мм по ГОСТ 10375—76; аммоний хлористый по ГОСТ 2210—73; баню водяную; секундомер; весы технические с погрешностью взвешивания не более 0,01 г.

Концентрацию водородных ионов определяют потенциометрическим методом лабораторными pH-метрами.

Сущность определения содержания метилольных групп заключается в реакции метилольных ($-\text{CH}_2\text{OH}$) групп и свободного формальдегида с иодом в щелочной среде по схеме:



. Для определения содержания метилольных групп применяют реактивы, посуду и аппаратуру: 0,1 н. раствор иода; 1 н. раствор натрия или калия гидрата окиси; 1 н. раствор кислоты серной; 0,1 н. раствор гипосульфита натрия; 1%-ный раствор крахмала; колбу коническую с притертой пробкой вместимостью 250 мл; колбу мерную вместимостью 250 мл; цилиндр-мерный вместимостью 25 мл; пипетку вместимостью 10 мл; весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,0002 г.

Содержание метилольных групп X_1 (%) вычисляют по формуле

$$X_1 = (V - V_1) \cdot 0,0015 \cdot 100 \cdot 25 / m - X,$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора гипосульфита натрия; израсходованный на титрование контрольной пробы, мг;

V_1 — объем точно 0,1 н. раствора гипосульфита натрия,

израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;

0,0015—количество формальдегида, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора гипосульфита, г;

m — масса смолы, г;

X — содержание свободного формальдегида, установленное сульфитным методом, %.

Критерием оценки клеящих свойств карбамидных смол обычно служит предел прочности при скалывании трехслойной березовой фанеры после вымачивания в воде в течение 24 ч. Для определения предела прочности при скалывании клеевого слоя фанеры применяют аппаратуру и материалы: шпон березовый лущеный по ГОСТ 99—75, сорт-I—II, толщиной 1,5 мм, влажностью $8\pm 2\%$, размером не менее 240X240; аммоний хлористый по ГОСТ 2210—73; пресс гидравлический с размером плит не менее 300X300 мм и усилием не менее 200 кН.

3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Расчет материального баланса производства синтетических карбаминоформальдегидных смол

Синтез карбаминоформальдегидной смолы на крепком формалине проводился при мольном соотношении формальдегида к карбамиду 1,4:1. Значит, на 1 моль карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ приходится 1,4 моль формальдегида CH_2O .

Рассчитаем массу загружаемых компонентов по следующей формуле:

$$m(\text{вещества}) = n \cdot M,$$

где n – количество вещества, моль;

M – молекулярная масса вещества, г/моль.

$$\text{Масса мочевины } m((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 1 \cdot 60 = 60 \text{ г}$$

$$\text{Масса чистого формальдегида } m(\text{CH}_2\text{O}) = 1,4 \cdot 30 = 42 \text{ г}$$

Так как при синтезе смолы использовался 55%-ый водный раствор формальдегида, рассчитаем его массу:

$$m(\text{55\%-ого формалина}) = 42 / 0,55 = 76,4 \text{ г}$$

Рассчитаем количество воды, которое содержится в составе данного раствора формальдегида:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{55\%-ого формалина}) - m(\text{CH}_2\text{O}) = 76,4 - 42 = 34,4 \text{ г}$$

В результате получаем стандартную загрузку реагентов, которая составляет, % масс.:

Формалин (55%) – 56;

Карбамид – 44.

Составим материальный баланс на 10 тонн продукта в виде готового раствора смолы и на загрузку классического реактора объемом 10 м^3 .

3.2 Расчет материального баланса на 10 тонн готового продукта

Примем 1% от массы продукта (m_{Π}), как потери на стенках реактора и прочие потери, тогда масса смолы (m_C), которую необходимо получить составляет:

$$m_C = \frac{m_{\Pi} \times 101\%}{100\%} = 10000 \times 1,01 = 10100 \text{ кг}$$

Смола является однородной реакционной массой, поэтому данное значение является итоговым в статье расхода.

Рассчитаем загрузку исходных реагентов:

$$\text{Масса мочевины } m((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = \frac{m_C * 44\%}{100\%} = 10100 * 0,44 = 4444 \text{ кг}$$

$$\text{Масса 55\% формалина } m(55\% \text{ CH}_2\text{O}) = \frac{m_C * 56\%}{100\%} = 10100 * 0,56 = 5656 \text{ кг}$$

Составим таблицу материального баланса.

Таблица 4. Материальный баланс синтеза на 10 тонн продукта.

Приход		Расход	
Вещество	Масса, кг	Вещество	Масса, кг
Формалин 55%	5656	Карбамидоформальдегидная смола	10000
Формальдегид	3110,8	Потери	100
Вода	2545,2		
Карбамид	4444		
Итого	10100	Итого	10100

3.3 Расчет размеров стандартного реактора

Масса реакционной смеси ($m_{p.c.}$) составляет 10100 кг. Вычислим объем реакционной смеси по следующей формуле:

$$V_{p.c.} = \frac{m_{p.c.}}{\rho}$$

Плотность карбамидоформальдегидной смолы составляет 1200 кг/м³. Тогда объем реакционной смеси равен:

$$V_{p.c.} = 10100/1200 = 8,42 \text{ м}^3$$

Значение степени заполнения (φ) реактора варьируется от 0,5 до 1. Для не пенящихся реакционных смесей степень заполнения находится от 0,8 до 0,9. Для расчета примем среднее значение 0,85.

Тогда объем реактора рассчитывается по следующей формуле:

$$V_p = \frac{V_{p.c.}}{\varphi}$$

$$V_p = 8,42/0,85 = 9,9 \text{ м}^3$$

Значит, выбираем стандартный реактор размером 10 м³.

Таблица 5. Размеры стандартного реактора на 10 м³.

	Размеры
Диаметр реактора	2000 мм
Общая высота	4525 мм
Высота рубашки	2500 мм
Объем реактора	10 м ³

3.3 Расчет производительности стандартного реактора синтеза карбамидоформальдегидных смол в год

Один реактор объемом 10 м^3 за один цикл воспроизводит 10100 кг готового продукта. На синтез карбамидной смолы, а также на все технические операции, такие как загрузка реагентов, охлаждение реактора и выгрузка готовой продукции уходит порядка 12 ч.

Рассчитаем производительность стандартного реактора в год. Посчитаем, сколько часов затрачивается на производства синтетических смол на основе формальдегида, если на ремонт оборудования уйдет всего 1 месяц.

$$\text{Всего часов в году } 24\text{ч} \cdot 365 \text{ дней} = 8760 \text{ ч}$$

$$\text{Часов в 1 месяце } 24\text{ч} \cdot 31 \text{ день} = 744 \text{ ч}$$

Тогда на синтез карбамидоформальдегидных смол при непрерывном методе уходит:

$$8760 - 744 = 8016 \text{ ч}$$

Посчитаем, сколько циклов синтеза синтетических смол приходится в год:

$$8016/12 = 668 \text{ циклов}$$

В результате производится следующее количество тонн карбамидоформальдегидной смолы в год:

$$668 \cdot 10,1 \approx 6747 \text{ т/год}$$

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1 Получение карбаминоформальдегидной смолы

Методики определения показателей готового продукта

Методики определения показателей качества готовой карбаминоформальдегидной смолы осуществлялись по ГОСТ 14231–88 «Смолы карбаминоформальдегидные. Технические условия», ГОСТ 18995.2–73 «Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления» и ТУ–2223–004–14559685–2011 «Смолы карбаминоформальдегидные».

1) Определение внешнего вида смолы

Цвет и однородность смолы определяется визуально по образцу, налитому в стеклянный стакан.

Данная смола должна представлять собой суспензию от белого до светло-желтого цвета без посторонних включений.

2) Определение концентрации водородных ионов (рН)

Концентрацию водородных ионов определяют потенциометрическим методом при помощи рН-метров лабораторного типа или иономера в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору.

3) Определение условной вязкости смолы

Условная вязкость является величиной, измеряющейся временем истечения определенного объема жидкости.

В емкость вискозиметра типа ВЗ-246 с соплом диаметром 4 мм наливают смолу объемом 100 мл до верхнего края прибора, при этом закрывают отверстие сопла внизу вискозиметра. Под сток данного приспособления ставят стеклянный стакан вместимостью 150 мл. Открывают нижнее отверстие и с течением смолы включают секундомер. Секундомер останавливают в тот момент, когда смола прекращает свое течение из вискозиметра. Данный анализ проводится при температуре $20 \pm 0,5$ °С.

За результат принимается время истечения 100 мл смолы.

4) Определение массовой доли сухого остатка

На аналитических весах взвешивают пустой металлических бюкс, затем в него заливают 1,3 – 1,5 г смолы, взвешивают бюкс с навеской на аналитических весах и ставят его в сушильный шкаф на 2 часа при 105 °С. По истечению данного времени металлический бюкс с сухим остатком ставят в эксикатор для охлаждения, затем взвешивают его.

Массовую долю сухого остатка рассчитывают по следующей формуле:

$$W = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 100\% ,$$

m_1 – масса пустого металлического бюкса;

m_2 – масса бюкса со смолой;

m_3 – масса бюкса с сухим остатком.

5) Определение времени желатинизации смолы

В стеклянном стакане на 150 мл взвешивают 50 г смолы, затем приливают 2,5 мл водного раствора хлорида аммония концентрацией 20% и перемешивают данную смесь на магнитной мешалке в течение 5 мин затем 2 мл приготовленного раствора помещают в пробирку, опускают ее кипящую водяную баню и включают секундомер. Смесь в пробирке перемешивают с помощью стеклянной палочки до начала желатинизации.

Временем желатинизации считается промежуток времени от момента погружения пробирки в кипящую воду до момента отверждения смолы.

б) Определение массовой доли свободного формальдегида

В стакане на 150 мл взвешивают на аналитических весах 5 г карбаминоформальдегидной смолы. Данную навеску при постоянном перемешивании на магнитной мешалке растворяют в 50 мл дистиллированной воды. С помощью пипетки приливают в стакан 25 мл

свежеприготовленного подкисленного раствора сульфита натрия. В данную смесь опускают рН-метр и титруют раствор 0,1 н водным раствором щелочи (гидроксидом натрия или калия) до рН = 9,4. Также параллельно осуществляется контрольный опыт.

Подкисленный раствор сернистого натрия, необходимый для проведения данного анализа, готовится следующим образом. 1000 мл свежеприготовленного 20%-ного водного раствора сульфита натрия подкисляют 250 мл соляной кислоты концентрацией 0,5 н.

Массовая доля свободного формальдегида рассчитывается по следующей формуле:

$$W = \frac{V_k - V_p * 0,003 * 100 * K}{m},$$

где

m – масса навески;

V_k – объем 0,1 н раствора щелочи, израсходованный на титрование холостой пробы.

V_p – объем 0,1 н раствора щелочи, израсходованный на титрование рабочей пробы.

K – поправочный коэффициент 0,1 н раствора щелочи.

0,003 – количество формальдегида, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора щелочи.

7) Определение смешиваемости с водой

Карбамидоформальдегидную смолу охлаждают до 20 ± 1 °С. 5 мл охлажденной смолы помещают в цилиндр на 50 мл с притертой крышкой, добавляют в него 5 мл дистиллированной воды, закрывают и перемешивают раствор. Затем визуально определяют появление коагуляции.

Если смола не свернулась в данном объеме воды, то готовят растворы смолы с водой в соотношении 1:2, 1:3 и т.д. до образования коагуляции.

8) Определение показателя преломления

Данный метод проводится с помощью рефрактометра типа ИРФ–22 с точностью определения 0,0005 или ИРФ–23 с точностью 0,0001 и выше.

Для определения показателя преломления при 20 °С к кожуху призм рефрактометра присоединяют термостат при помощи резиновых трубок, затем через кожух пропускают воду температурой $20 \pm 0,1$ °С.

Поверхности призм перед началом работы промывают спиртом и осторожно вытирают бумагой. На поверхность нижней призмы наносят каплю испытуемого жидкого продукта с помощью пипетки, при этом, не касаясь поверхности пипеткой. Затем призмы соединяют и прижимают зажимом. В зрительную трубку наблюдают появление границы свет-тень. При помощи вращения поворотного винта, связанного с дуговой шкалой, четкую границу свет-тень перемещают на центр скрещенных визирных линий так, чтобы она точно и симметрично пересекла точку пересечения. Отсчет показателя преломления ведут с помощью дуговой шкалы по делению, соответствующему точке пересечения визирных линий.

Для получения результата проводят два параллельных определения, допускаемые расхождения между которыми не превышают 0,0002. За результат испытания принимают среднеарифметическое полученных значений.

4.2 Общая методика синтеза образцов №1 и №2

Синтез карбамидоформальдегидной смолы на крепком формалине

На аналитических весах заранее взвешиваются исходные реагенты для синтеза данной смолы:

- Формальдегид – 120 г;
- Первая порция карбамида – 64,2 г;
- Вторая порция карбамида – 40 г.

В круглодонную колбу загружают крепкий формалин. С помощью щелочи КОН (10%) корректируют рН данного вещества до 7,5 – 9,0 при постоянном перемешивании.

Затем в колбу добавляют первую порцию карбамида и выдерживают при постоянном перемешивании при 90 ± 2 °С в течение 30 мин. При данной реакции происходит образование метилольных (оксиметиленовых) групп. При окончании первой стадии реакцию охлаждают до 85 °С, корректируют рН до 5, тем самым индуцируя реакцию поликонденсации, при которой осуществляется взаимодействие метилольных групп между собой и карбамидом, при этом наблюдается наращивание цепи, формирование структуры и рост вязкости. Текущий процесс продолжается до получения необходимого значения условной вязкости.

Охлаждают полученную смолу до 75 °С, нейтрализуют рН до 7 и загружают вторую порцию карбамида. При температуре, равной 65 °С, происходит выдержка смолы в течение 40 – 60 мин для набора необходимого значения величины коагуляции.

По завершению данного процесса происходит последняя корректировка рН до 8,0 – 8,5 для предотвращения полимеризации смолы при хранении и дальнейшее ее охлаждение до 35 – 30 °С.

Отличия в соотношении реагентов: образец №1 соотношение формальдегида и карбамида 1:1,2, в образце №2 соотношение формальдегида и карбамида 1:1,4

Методика синтеза образца №3

Мольное соотношение формальдегида к карбамиду 2:1.

В круглодонную колбу загружают 37%-ный формалин (не крепкий). С помощью щелочи NaOH (10%) корректируют pH данного вещества до 7,5 – 9,0 при постоянном перемешивании.

Затем в колбу добавляют карбамид и выдерживают при постоянном перемешивании при 90 ± 2 °С в течение 30 мин. При данной реакции происходит образование метилольных (оксиметиленовых) групп. При окончании первой стадии реакцию смесь охлаждают до 85 °С, корректируют pH до 5, тем самым индуцируя реакцию поликонденсации, при которой осуществляется взаимодействие метилольных групп между собой и карбамидом, при этом наблюдается наращивание цепи, формирование структуры и рост вязкости. Текущий процесс продолжается до получения необходимого значения условной вязкости.

4.3 Обсуждение результатов

Синтез карбамидоформальдегидной смолы осуществляется в несколько последовательных стадий:

- 1) Образование метилольных групп в слабощелочной среде.
- 2) Поликонденсация метилолмочевины между собой и с исходными реагентами в кислой среде.
- 3) Доконденсация смолы со второй порцией карбамида.
- 4) Охлаждение и стабилизация полученной смолы.

Структуру смол рассматривали с помощью инфракрасной спектроскопии.

Инфракрасная спектроскопия является разделом оптической спектроскопии, который изучает спектры поглощения химических соединений в области инфракрасного излучения [28].

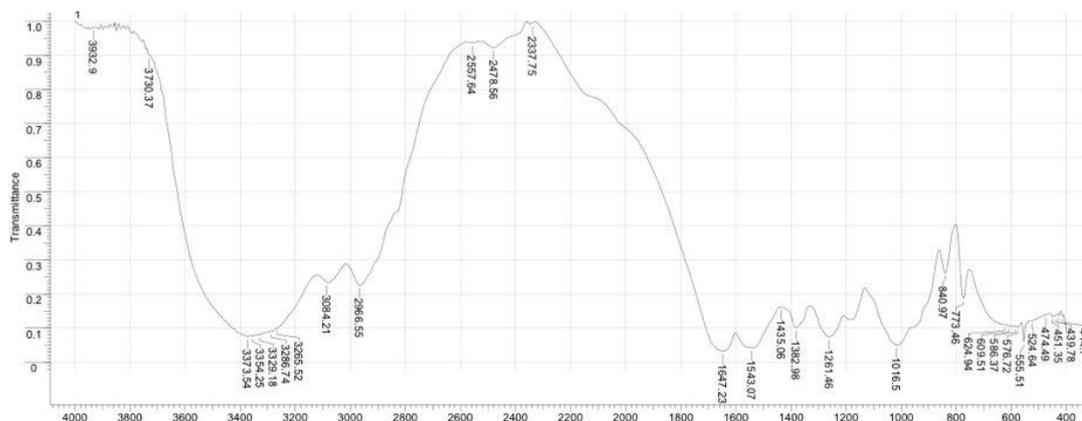
В любом соединении молекулы и атомы удерживаются в определенном положении, но при этом совершают периодические колебания. Колебания молекул, при которых изменяются длины связей, называются валентными, а колебания, изменяющие углы между связями, являются деформационными. Валентные колебания подразделяются на симметричные и антисимметричные, а деформационные – на ножничные, маятниковые, веерные и крутильные [29].

При поглощении инфракрасного излучения веществом амплитуда колебания связей возрастает, то есть поглощенная энергия расходуется на переход молекулы в возбужденное состояние. Молекула поглощает определенные частоты инфракрасного излучения, энергия которых равна энергетической разнице между возбужденным и основным уровнями молекулы. Благодаря этому получается ряд полос поглощения, который является ИК-спектром. По положению полос и их интенсивности определяется строение анализируемого химического соединения [30].

Сравнение свойств карбамидоформальдегидных смол

ИК- спектры трех образцов приведены на рисунках

Рисунок 7



Смола 1 имеет следующие характеристические полосы:

3329.18 амиды кислот, вторичные амиды, диапазон колебаний связанная NH транс группа. Валентные колебания NH. Стандартные значения (3330-3270). Интенсивность средняя.

3084.21 амиды кислот, вторичные амиды, диапазон колебаний связанная NH цис и транс групп. Валентные колебания NH. Стандартные значения (3100-3070). Интенсивность слабая.

1647.23 амиды кислот, полоса «Амид I» (полоса поглощения C=O). Первичные амиды твердые. Стандартные значения (≈ 1650). Интенсивность слабая.

1543.07 амиды кислот, вторичные нециклические амиды твердые. полоса «Амид II» (составные частоты деформационных колебаний NH и колебаний C-N). Стандартные значения (1570-1515). Интенсивность слабая.

1382.98 амиды кислот, первичные амиды, полоса «Амид III» (составные частоты деформационных колебаний NH и колебаний C-N). Стандартные значения (1420-1400). Интенсивность средняя.

773.46 амиды кислот, полоса «Амид III» (составные частоты деформационных колебаний NH и колебаний C-N). Стандартные значения (770-620). Интенсивность средняя.

555.51 амиды кислот, полоса «Амид II» (составные частоты деформационных колебаний NH и колебаний C-N). Стандартные значения (630-530). Интенсивность слабая.

3373.54 амины, имины и их соли. Валентные колебания NH. Ассоциированная группа NH. Стандартные значения (3400-3100). Интенсивность средняя.

3354.25 амины, имины и их соли. Соли аминов валентные NH₃, широкая полоса. Стандартные значения (3350-3150). Интенсивность средняя.

2337.75 амины, имины и их соли. Соли аминов C=NH. Широкая полоса или группа узких полос. Стандартные значения (2500-2325). Интенсивность слабая.

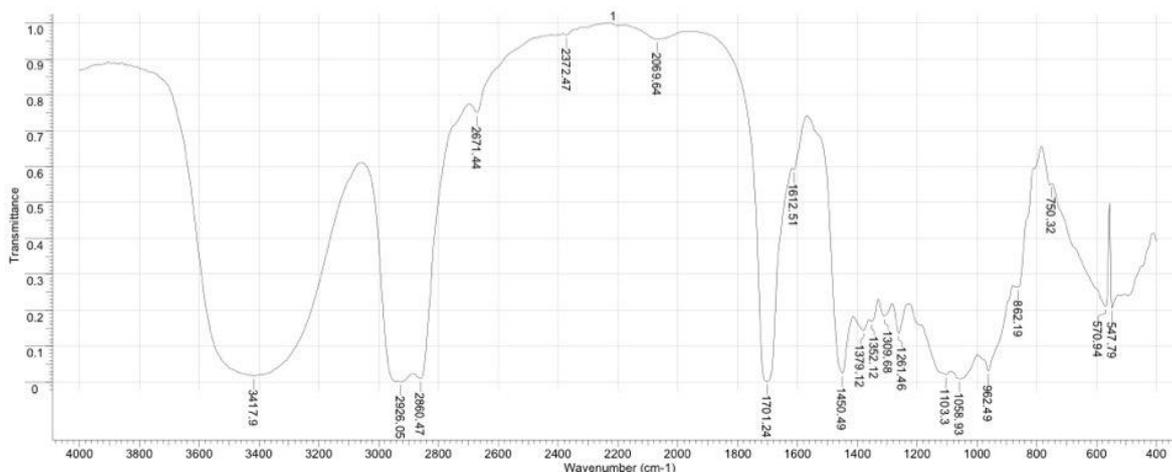
3265.52 амины, имины и их соли. Валентные колебания NH. Первичные амины. Две полосы V_{as} и V_s NH₃. Стандартные значения (3500-3300). Интенсивность слабая.

1382.98 соединения, содержащие ковалентные азот-кислородные связи. Первичные и вторичные нитросоединения. Деформационные CH₂ в -CH₂-NO₂. Стандартные значения (1385-1360). Интенсивность средняя.

1435.06 карбоновые кислоты. Другие колебания. Стандартные значения (1440-1395). Интенсивность слабая.

2966.55 аминокислоты, амидокислоты. Все хлористоводородные соли аминокислот. Ряд почти неразрешающихся кислот. Стандартные значения (3030-2500). Интенсивность слабая.

Рисунок 8



Смола 2 имеет следующие характеристические полосы:

547.79 амиды кислот, полоса «Амид II» (составные частоты деформационных колебаний NH и колебаний C-N). Стандартные значения (630-530). Интенсивность слабая.

750.32 амиды кислот, полоса «Амид III» (составные частоты деформационных колебаний NH и колебаний C-N). Стандартные значения (770-620). Интенсивность средняя.

1379.12 соединения, содержащие ковалентные азот-кислородные связи. Первичные и вторичные нитросоединения. Деформационные CH_2 в $-\text{CH}_2-\text{NO}_2$. Стандартные значения (1385-1360). Интенсивность средняя.

1612.51 амиды кислот, полоса «Амид I» (полоса поглощения $\text{C}=\text{O}$). Первичные амиды твердые. Стандартные значения (≈ 1650). Интенсивность слабая.

1701.24 амиды кислот, полоса «Амид I» (полоса поглощения $\text{C}=\text{O}$). γ -лактамы моноциклические. Стандартные значения (≈ 1700). Интенсивность слабая.

2069.64 амины, имины и их соли. Соли аминов $\text{C}=\text{NH}$. Широкая полоса или группа узких полос. Стандартные значения (2200-1800). Интенсивность слабая.

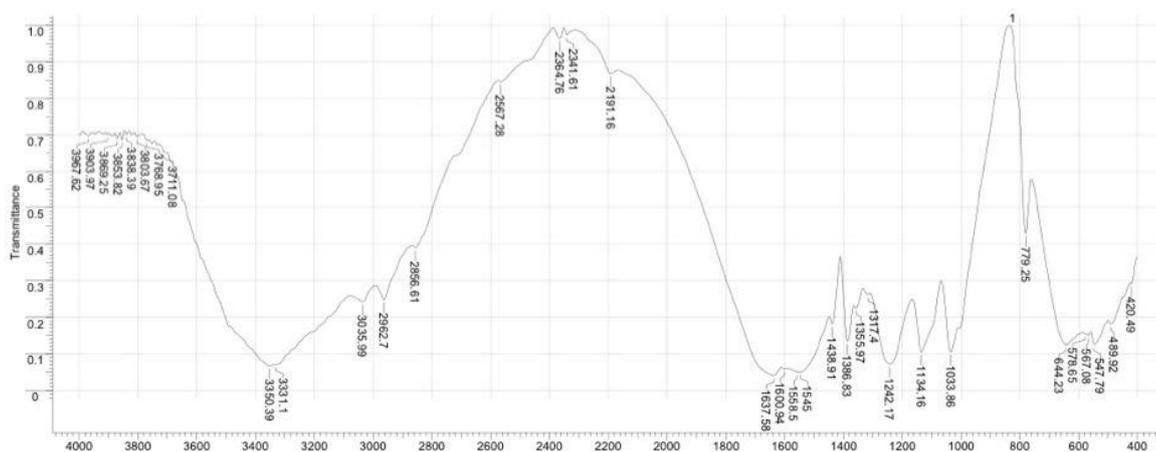
2372.47 амины, имины и их соли. Соли аминов $\text{C}=\text{NH}$. Широкая полоса или группа узких полос. Стандартные значения (2500-2325). Интенсивность слабая.

2671.44 амины, имины и их соли. Соли аминов NH. Широкая полоса или группа узких полос. Стандартные значения (2700-2250). Интенсивность средняя.

2860.47 дополнительные полосы метоксигруппы. Ar-OCH₃. Стандартные значения (≈ 2850). Интенсивность средняя.

3417.9 кетоны. Внутримолекулярная водородная связь. Стандартные значения (3590-3420). Интенсивность переменчивая. Узкая полоса; не меняет интенсивность при разбавлении растворов.

Рисунок 9



Смола 3 имеет следующие характеристические полосы:

547.79 амиды кислот, полоса «Амид II» (составные частоты деформационных колебаний NH и колебаний C-N). Стандартные значения (630-530). Интенсивность слабая.

779.25 амины, имины и их соли. Соли аминов NH₃. Маятниковые NH₃. Стандартные значения (≈800). Интенсивность слабая.

1438.91 карбоновые кислоты. Другие колебания. Стандартные значения (1440-1395). Интенсивность слабая.

1637.58 амиды кислот, полоса «Амид I» (полоса поглощения C=O). Первичные амиды твердые. Стандартные значения (≈1650). Интенсивность слабая.

2364.76 амины, имины и их соли. Соли аминов C=NH. Широкая полоса или группа узких полос. Стандартные значения (2500-2325). Интенсивность слабая.

2856.61 дополнительные полосы метоксигруппы. Ar-OCH₃. Стандартные значения (≈2850). Интенсивность средняя.

3035.99 аминокислоты, амидокислоты. Все хлористоводородные соли аминокислот. Ряд почти неразрешающихся кислот. Стандартные значения (3030-2500). Интенсивность слабая.

Таблица 6 свойства ИК-спектров смол.

Свойства	Смола 1 (1:1,2)	Смола 2 (1:1,4)	Смола 3 (2:1)
Прочностные	Менее выражены	Высокие показатели	Менее выражены
Клеящие	Удовлетворительно	Хорошие	Удовлетворительно
Воздействия на окружающую среду	Значительное воздействие	Малое воздействие	Менее воздействует
Воздействия на организм человека	Значительное воздействие	Малое воздействие	Менее воздействует

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе приведен поиск технической информации и патентной информации.

Выполнен анализ экспериментальных данных по способам получения карбаминоформальдегидных смол и их свойств.

Рассмотрены схемы технологического процесса существующих производств периодического действия и предложена схема непрерывного производства.

При сравнении характеристических показателей смол обращает на себя внимание, структура смолы включает разные функциональные группы, которые по ИК-спектрам, согласуется с данными из лит обзора.

Выявлено влияние соотношения реагентов на свойства КФС: клеящие, прочностные, влияние на организм человека, воздействия на окружающую среду.

Предложены оптимальные условия для получения КФС, обладающих самыми высокими показателями. Оптимальное мольное соотношения карбамида к формальдегиду (1:1,4). Продукт конденсации характеризуется: высокие клеящие свойства, малая подверженность гидролизу.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. РФ 99119213 (2000)
2. Э. Роффазель, Выделение формальдегида из древесностружечных плит. Экология, Москва, 1991, С. 44-48.
3. А.Е. Анохин, Производство малотоксичных древесностружечных плит. –М.: ВНИПИЭИлеспром, 1987, - (Обзор. информ. По информ. обеспечению общесоюзных науч.-техн. программ; Вып. 3). –С.60
4. Методы снижения эмиссии формальдегида из ДСтП. – М.: ВНИПИЭИлемпром, 1989. – (В экспресс. - информ. Плиты и фанеры. Зарубежный опыт; Вып.5). – С.2-5.
5. Пат. США 4536245 (1985).
6. Пат. ЕС 88403236.8 (1998).
7. Пат. США 8088881 (2009).
8. Robert O. Ebewele, George E. Myers, J. Appl. Pol. Sc., 47, 2997-3012 (1996)
9. Пат. РФ 2286356 (2006)
10. No B. Y., Kim M. G., J. Appl. Pol. Sc., 106, 3, 4148-4156 (2007)
11. В. С. Дроздова. Авторефер. дисс. канд. тех. наук. Московский гос. ун-т. леса, Москва, 2010, 22 с.
12. Пат. США 4298512 (1981)
13. Успехи химии и технологии полимеров [Текст] / ред. З. А. Роговин. – Москва: Химия, 1970. – 191 с.
14. Britten A., MacIntyre M. M., Miadonye A. Evaluation of phenolic resins from one-pot microwave synthesis // WIT Transactions on Modelling and Simulation. – 2007. – Vol. 46. – P. 861 – 869.
15. Гигиенические нормативы: ГН 2.3.3.972-00. Гигиена питания. Тара, посуда, упаковка, оборудование и другие виды продукции, контактирующие с пищевыми продуктами. Предельно допустимые количества химических

веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами [Текст]. – Москва. – 2000. – 34 с.

16. Осипова, Г.В. Химия и физика полимеров: учеб. пособие: ч. 2: / Г.В. Осипова, Г.Н. Беспалова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2012. – 92 с.

17. Николаев, А. Ф. Технология пластических масс [Текст] / А. Ф. Николаев. – Л.: «Химия», 1977. – 368 с.

18. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров [Текст]: Учебное пособие для студентов химико-технологических вузов / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнёв. – Москва: «Химия», 1981. – 374 с.

19. Лосев, И. П. Химия искусственных смол [Текст] / И. П. Лосев, Г. С. Петров. – Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. – 1951. – 433 с.

20. Ricardi C. C., Aierbe G. A., Echeverria J. M., Mondragon I. Modelling of phenolic resin polymerization // Polymer. – 2002. – Vol. 43. – P. 1631 – 1639.

21. Воробьев, А. А. Фенолоформальдегидные смолы [Текст] / А. А. Воробьев // Компоненты и технологии. – Москва. – 2003. – № 7. – С. 1 – 4.

22. Доронин, Ю. Г. Синтетические смолы в деревообработке: справочник / Ю. Г. Доронин, М. М. Свиткина, С. Н. Мирошниченко. – Москва: Лесная промышленность, 1979. – 208 с.

23. Шайбер, И. Химия и технология искусственных смол [Текст] / И. Шайбер; пер. с нем. Б. Н. Рутовского, науч. ред. Б. Н. Рутовского. – Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. – 1949. – 594 с.

24. Цфасман, А. Б. Аналитический контроль в производстве карбамидных смол / А. Б. Цфасман. – Москва: Лесная промышленность, 1975. – 128 с.

25. Лосев, И. П. Введение в химию искусственных смол и пластических масс [Текст] / И. П. Лосев, Г. С. Петров. – Москва: Главная редакция химической литературы. – 1938. – 217 с.

26. Вирпша, З. Аминопласты [Текст] / З. Вирпша, Я. Бжезиньский; пер. с польского И. В. Холодовой. – Москва: «Химия». – 1973. – 344 с.

27. https://znaytovar.ru/gost/2/GOST_1423188_Smoly_karbamidof.html

28. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение / Смит А.; пер. с англ. Б.Н. Тарасевича, под ред. А.А. Мальцева. – М.: Мир, 1982– 328 с.

29. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. Учеб. пособие для вузов. / Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. – М.: «Высш. школа», 1971. – 264 с.

30. Бёккер Ю. Спектроскопия / Бёккер Ю.; пер. с нем. Л.Н. Казанцевой, под ред. А.А. Пупышева, М. В. Поляковой. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.

31. J. Kibrik, Oliver Steinhof, Gunter Scherr, Werner R. Thiel, Hans Hasse. On-Line NMR Spectroscopic Reaction Kinetic Study of Urea – Formaldehyde Resin Synthesis // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 53. – P. 12602 – 12613.

32. Hoz A, Díaz-Ortiz A, Moreno A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects // *Chem Soc Rev.* – 2005. – Vol. 34. – № 2. – P. 78 – 164.

33. Ricardi C. C., Aierbe G. A., Echeverria J. M., Mondragon I. Modelling of phenolic resin polymerization // *Polymer.* – 2002. – Vol. 43. – P. 1631 – 1639.

34. Britten A., MacIntyre M. M., Miadonye A. Evaluation of phenolic resins from one-pot microwave synthesis // *WIT Transactions on Modelling and Simulation.* – 2007. – Vol. 46. – P. 861 – 869.

35. Selvakumar P., Sarojadevi M., Sundararajan P. Synthesis, characterization and microwave-enhanced polymerization of a phthalonitrile resin // *Materials Science and Engineering B.* – 2010. – № 168. – P. 214 – 218.