

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

18.03.02 «Энерго-, ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии»
(код и наименование направления подготовки)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: **Энергосбережение при использовании микроволнового
излучения для интенсификации процесса получения синтетических смол**

Студент(ка) Д.А. Задиран _____
(И.О. Фамилия) (личная подпись)

Руководитель П.А. Глухов _____
(И.О. Фамилия) (личная подпись)

Допустить к защите

Зав. кафедрой

«Рациональное

природопользование

и ресурсосбережение»

к.п.н., М.В.Кравцова
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 2016г.

Тольятти 2016

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой «РПиР»

_____ М.В. Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)
« _____ » _____ 20__ г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение бакалаврской работы

Студент: Задиран Дарья Аркадьевна

1. Тема: Энергосбережение при использовании микроволнового излучения для интенсификации процесса получения синтетических смол
2. Срок сдачи студентом законченной бакалаврской работы 10.06.2016г.
3. Исходные данные к бакалаврской работе:
 - 3.1 Методика получения смолы традиционным методом.
 - 3.2 Методики анализа технических показателей смол.
4. Содержание бакалаврской работы:
 - 4.1 Обзор литературы по вопросу интенсификации процессов в производстве синтетических смол.
 - 4.2 Синтез и исследование свойств циклогексанон-формальдегидных смол.
 - 4.3 Эколого-экономическое обоснование работы.
5. Ориентировочный перечень графического и иллюстративного материала.
 - 5.1 Схема лабораторной установки.
 - 5.2 Таблица сравнения технических показателей и результаты технико-экономических расчетов.

5.3 Принципиальная технологическая схема рассматриваемого процесса.

5.4 Принципиальная технологическая схема рассматриваемого процесса с применением микроволнового излучения.

6. Дата выдачи задания «16» марта 2016г.

Руководитель бакалаврской
работы

(подпись) _____ П.А. Глухов
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись) _____ Д.А. Задиран
(И.О. Фамилия)

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой «РПиР»

_____ М.В. Кравцова
(подпись) (И.О. Фамилия)
« _____ » 20__ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

выполнения бакалаврской работы

Студента: Задиран Дарьи Аркадьевны

по теме: Энергосбережение при использовании микроволнового излучения
для интенсификации процесса получения синтетических смол

| Наименование раздела работы | Плановый срок выполнения раздела | Фактический срок выполнения раздела | Отметка о выполнении | Подпись руководителя |
|--|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------|----------------------|
| Введение | 15.03.2016 | | | |
| Обзор литературы по вопросу интенсификации процессов в производстве синтетических смол | 10.04.2016 | | | |
| Синтез и исследование свойств циклогексанон-формальдегидных смол | 25.04.2016 | | | |
| Эколого-экономическое | 15.05.2016 | | | |

| | | | | |
|--------------------|-----------|--|--|--|
| обоснование работы | | | | |
| Заключение | 5.06.2016 | | | |

Руководитель бакалаврской
работы

(подпись)

П.А. Глухов

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

Д.А. Задиран

(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнила: Задиран Д.А.

Тема работы: Энергосбережение при использовании микроволнового излучения для интенсификации процесса получения синтетических смол.

Научный руководитель: Глухов П.А.

Данная бакалаврская работа посвящена изучению влияния микроволнового излучения на интенсификацию процесса получения синтетических смол, которые находят широкое применение во многих отраслях промышленности.

Объектом исследования является способ получения циклогексанон-формальдегидной смолы с применением микроволнового излучения. Свойства полученных смол были изучены с помощью различных методик, сравнены с показателями смол, полученных при обычном нагревании, и на основе полученных данных были сделаны выводы о влиянии микроволнового излучения на процесс протекания синтеза.

Работа состоит из введения, 3-х глав, заключения и списка использованных источников. Объем бакалаврской работы составляет 79 страниц. В работе использованы 22 таблицы, 11 рисунков и 66 источников литературы.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ВОПРОСУ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ | 9 |
| 1.1 Производство полимерных материалов..... | 9 |
| 1.2 Поликонденсационные смолы на основе формальдегида | 10 |
| 1.5 Микроволновое излучение..... | 21 |
| 1.6 Применение микроволнового излучения в процессе интенсификации химических реакций..... | 23 |
| 1.7 Применение микроволнового излучения в промышленности | 35 |
| 1.8 Роль уротропина в механизме поликонденсации | 37 |
| 1.9 Методы исследования полученных смол | 41 |
| ГЛАВА 2. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦИКЛОГЕКСАНОН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ..... | 44 |
| 2.1 Синтез ЦГТ | 44 |
| 2.2 Синтез ЦГМ..... | 52 |
| 2.3 Синтез ЦГТ – В..... | 56 |
| 2.4 Синтез смолы ЦГМ – В | 58 |
| ГЛАВА 3. ЭКОЛОГО – ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАБОТЫ .. | 62 |
| 3.1 Материальный баланс на 1 тонну реакционной массы..... | 62 |
| 3.2 Расчет сокращения эмиссии CO ₂ | 65 |
| 3.3 Воздействие микроволнового излучения и методы защиты от него | 65 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ | 74 |

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время синтетические смолы находят очень широкое применение в промышленности: в строительстве, в производстве клеев, пропиточных составов, эмульсионных красок, лакокрасочных материалов, а также синтетические смолы сами зачастую являются сырьем для производства пластических масс. Однако, при их производстве существуют огромные затраты не только на ресурсы, но и на энергопотребление. Поэтому темой выпускной квалификационной работы было выбрано изучение влияния микроволнового излучения на интенсификацию процесса синтеза синтетических смол – активно развивающуюся область науки в наши дни, которая может стать отличной альтернативой термическому нагреву, как в лабораторных условиях, так и в промышленности.

В данной работе исследовались два метода получения смол, в ходе которых были выявлены явные преимущества использования микроволнового излучения по сравнению с обычным термическим нагревом.

Цель работы – энергосбережение и интенсификация процесса получения циклогексанон-формальдегидной смолы при использовании микроволнового излучения.

Задачи работы:

1. Изучить методики выполнения микроволнового синтеза в лабораторных условиях.
2. Синтезировать циклогексанон-формальдегидные смолы с использованием микроволнового излучения и без.
3. Проанализировать ключевые показатели полученных смол.
4. Сравнить характеристики полученных смол и величины энергозатрат.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ВОПРОСУ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ

1.1 Производство полимерных материалов

Применение полимерных материалов в народном хозяйстве обеспечивает прогресс всех отраслей техники [1]. Полимеры являются заменителями цветных металлов, стекла, кожи, а также применяются как конструкционные, тепло- и звукоизоляционные, химически стойкие материалы. В настоящее время мировой объем производства полимеров исчисляется десятками миллионов тонн. Наиболее распространены пластмассы – полиолефины, полистирол, поливинилхлорид, феноло- и аминопласты. На их долю приходится треть мирового производства полимеров [2].

Полимерные соединения не являются химически индивидуальными веществами. Обычно они представляют собой смеси полимергомологов – соединений с различным числом элементарных звеньев в макромолекуле, т.е. с различной длиной цепи. Поэтому полимер можно характеризовать лишь величиной средней молекулярной массы.

1.1.1 Классификация и физико – химические свойства полимеров

Полимерные материалы условно классифицируются на пластические массы (пластмассы), эластомеры (каучуки) и волокна [3].

Пластическими массами называются материалы, полученные на основе синтетических полимеров и способные под влиянием нагревания и давления формоваться и сохранять приданную им форму при обычных условиях. Кроме полимеров в состав пластических масс входят различные добавки: наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, красители, отвердители.

По способу получения пластические массы делятся на две группы:

1) пластические массы на основе полимеров, получаемых реакциями полимеризации;

2) пластические массы на основе полимеров, получаемых реакциями поликонденсации.

К первой группе относятся полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, политетрафторэтилен и др.; ко второй группе – фенолоформальдегидные, карбамидо- и меламинаформальдегидные полимеры, полиэферы.

1.2 Поликонденсационные смолы на основе формальдегида

Наиболее распространенными видами поликонденсационных смол на основе формальдегида являются:

- Феноло-формальдегидные смолы.
- Меламина-формальдегидные смолы.
- Карбамидо-формальдегидные смолы.

Карбамидо-формальдегидные смолы представляют собой продукты конденсации формальдегида с карбамидом (мочевинной). Широко применяются в мебельной промышленности при производстве древесно-стружечных плит (ДСП), а также в производстве пенопластов [4].

Меламина-формальдегидными смолами называются термореактивные олигомерные продукты поликонденсации меламина с формальдегидом. Смолы данного вида применяются как связующее в производстве аминопластиков (пресспорошков, прессматериалов, декоративных бумажнослоистых пластиков, асбопластиков и искусственного мрамора), для пропитки бумаги, картона и тканей с целью придания им водостойкости, несминаемости и снижения усадки [5].

Феноло-формальдегидные смолы используются в производстве лаков и клея, прессовочных композиций с различными наполнителями. Добавляя к феноло-формальдегидному полимеру различные наполнители, получают феноло-формальдегидные пластмассы и фенопласты, которые, в свою очередь, очень широко применяются: шарикоподшипники, шестерни и тормозные накладки для машин; прекрасный электроизоляционный материал

в радио- и электротехнике. Еще с использованием феноло-формальдегидных смол изготавливают детали больших размеров, телефонные аппараты, электрические контактные платы. Они прекрасно подходят для склеивания пенополистирольных плит, применяемых для изготовления моделей в литейном производстве [6].

1.3 Циклогексанон – формальдегидные смолы

Смолы на основе формальдегида и циклогексанона находят специализированное промышленное применение в качестве компонента лаков, красок, различных грунтовок [7].

Технические свойства циклогексанон – формальдегидных смол.

Найдены предприятия по производству и продаже смол на основе циклогексанона [8,9]. Смола «Химпласт-ЦГФ» находит широкое применение в лакокрасочной, мебельной промышленности и полиграфии благодаря высокой растворимости как в полярных растворителях (спирты, сложные эфиры, циклические и алифатические кетоны), так и в основных смесевых растворителях. Лакокрасочные материалы на основе «Химпласт –ЦГФ» имеют высокий сухой остаток при относительно невысокой вязкости, прекрасно совмещаются с нитроцеллюлозными (НЦ), меламино – формальдегидными (МЛ), и пентафталевыми (ПФ) лаками и эмалями.

Покрyтия на основе «Химпласт – ЦГФ» имеют высокий глянец, адгезию к металлу, стеклу, древесине, и бумаге. Продажа осуществляется в упаковке по ГОСТ 9980. 3-86 в бумажных мешках или мягких контейнерах.

1.4 Технологическое оформление производства смол

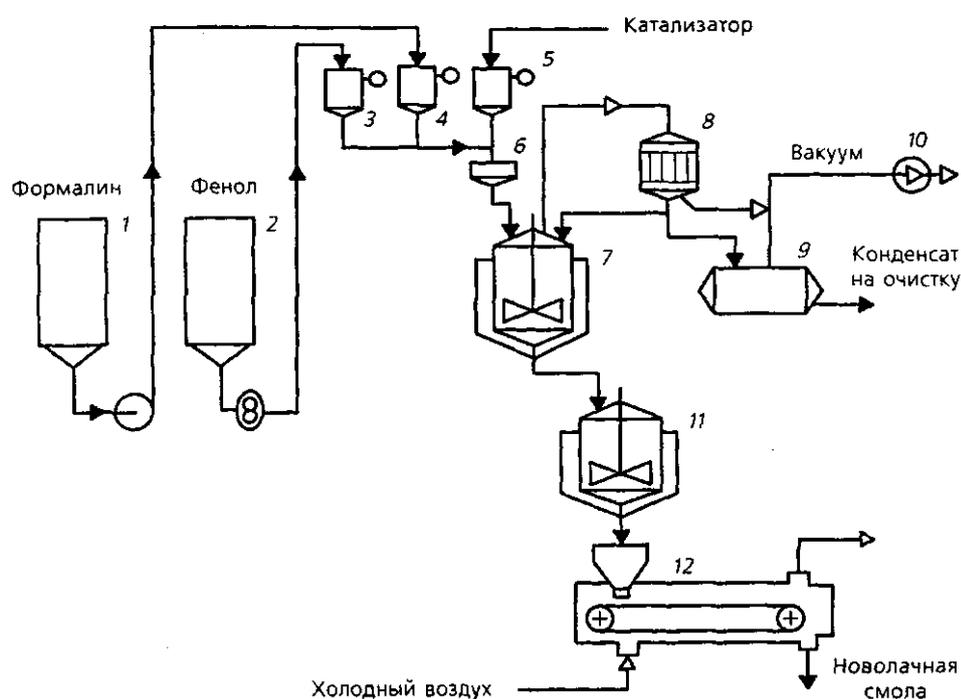
1.4.1 Методы синтеза смол на производстве и оборудование

В комплект оборудования для изготовления синтетических смол входят следующие аппараты: реактор, конденсатор (холодильник), вакуум-сборник, напорные сборники и весовые мерники для всех используемых видов сырьевых материалов, приемники готовых смол и вакуум-насосы [10].

Как правило, синтетические смолы на производстве изготавливают двумя методами [11]:

- периодическим;
- непрерывным.

Технологический процесс получения твердой новолачной смолы периодическим методом состоит из следующих стадий: подготовка, загрузка и конденсация сырья, сушка смолы, ее слив, охлаждение и измельчение (рис.1).



- 1 – емкость – хранилище формалина; 2 – емкость – хранилище фенола; 3, 4, 5 – мерники – дозаторы; 6 – фильтр; 7 – реактор; 8 – конденсатор (холодильник); 9 – сборник конденсата; 10 – вакуум – насос; 11 – промежуточная емкость для смолы; 12 – гранулятор

Рисунок 1 – Схема производства новолачных смол периодическим методом

По периодической (одноаппаратной) схеме основные стадии процесса – конденсацию компонентов и сушку смолы – проводят в одном реакторе. Контроль процесса осуществляют по температуре и кислотности

реакционной смеси на стадии конденсации, по температуре и давлению в реакторе на стадии сушки смолы.

Формалин и фенол из емкостей 1,2 цехового отделения подготовки сырья насосами подают в весовые мерники 3,4, из которых самотеком через сетчатый фильтр 6 они поступают в конденсационно-сушильный реактор 7 объемом 5-10 м³. Реактор снабжен мешалкой и трубчатым холодильником 8. В период поликонденсации сырья он работает в замкнутом цикле (как обратный): пары воды формалина и фенола в нем конденсируются и возвращаются обратно в реактор. В период сушки смолы все летучие вещества после охлаждения в холодильнике конденсируются и собираются в сборнике 9.

При перемешивании реакционной смеси мешалкой в реактор 7 из мерника 5 поступает концентрированная соляная кислота до достижения рН смеси 1,6 – 2,3 в зависимости от марки смолы. Поликонденсацию проводят при кипении смеси (98 – 100°С) и перемешивании ее мешалкой (0,5 об/с) в течение 1,5 – 2 ч в зависимости от марки смолы. Периодически для поддержания необходимой скорости реакции в реактор загружают порциями оставшуюся часть кислоты. Об окончании поликонденсации судят по вязкости смолы.

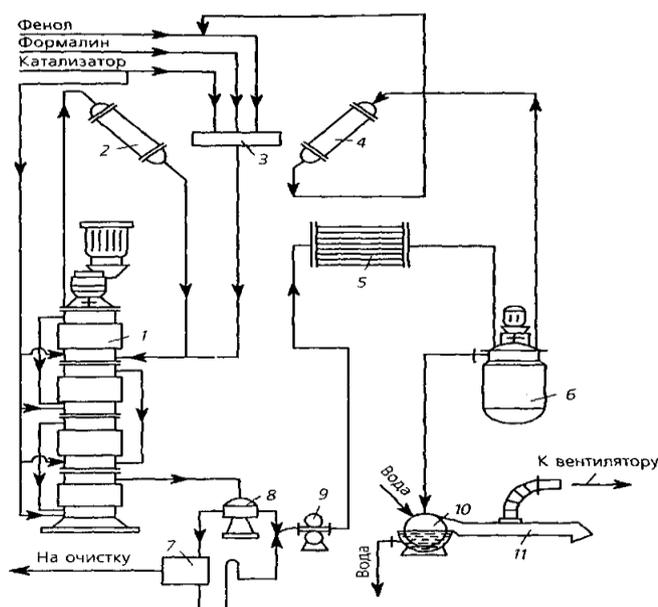
Для сушки смолы холодильник 8 переключают на прямой и постепенно, во избежание сильного вспенивания, создают вакуум 0,03 – 0,04 МПа. После отгонки основного количества летучих продуктов и надсмольной воды, собираемой в сборнике 9, температура смолы начинает повышаться. Процесс сушки ведут при 100 – 130°С до достижения определенной температуры каплепадения, характерной для каждой марки смолы.

Общий цикл производства НС, составляющий 4-8 ч, определяется видом сырья, свойствами конечного продукта и используемым оборудованием.

Периодический метод производства обеспечивает получение новолачных смол широкого марочного ассортимента. Непрерывный метод создает условия для стабильного крупнотоннажного производства смол узкого марочного ассортимента.

Новолачные смолы непрерывным методом (рис. 2) получают в аппаратах идеального смешения, например в четырехсекционной колонне.

В смеситель 3 при помощи дозирочных насосов подают расплавленный фенол, формалин и часть катализатора — соляной кислоты (остальная часть соляной кислоты подается непосредственно в каждую секцию колонны 1), и затем смесь поступает в первую секцию колонны 1. Паровые пространства всех четырех секций колонны сообщаются между собой и соединены с общим обратным холодильником 2. Паровые пространства всех четырех секций колонны сообщаются между собой и соединены с общим обратным холодильником 2.



1 – колонна; 2,4 – холодильники; 3 – смеситель; 5 – сушильный аппарат; 6 – смолоприемник; отстойник; 8– флорентийский сосуд; 9 – насос; 10 – охлаждающий барабан; 11 – транспортер

Рисунок 2 – Схема производства новолачных смол непрерывным методом

Поликонденсация проходит при 98 – 100°C (температуре кипения смеси) и атмосферном давлении. Перемешивание реакционной смеси осуществляется в результате ее кипения и работы мешалки, обогрев – за счет

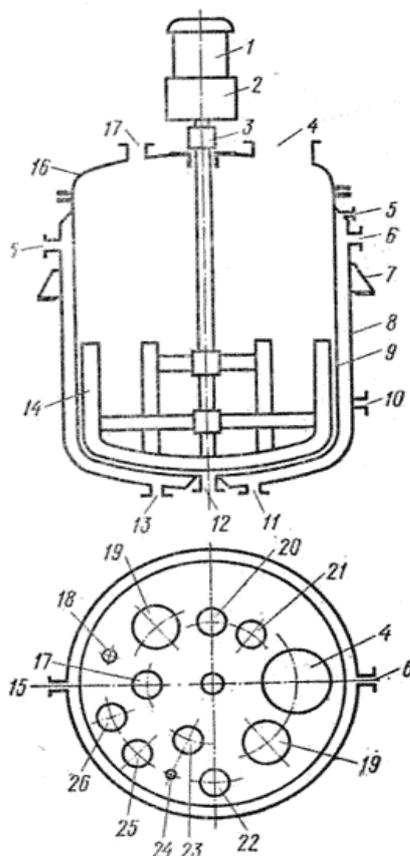
тепла пара, подаваемого в рубашки секций. Через смотровые фонари наблюдают за ходом реакции. Надсмольная вода после дополнительного отстаивания в отстойник направляется на очистку от содержащихся в ней фенола, формальдегида и кислот, а жидкая смола при помощи шестеренчатого насоса 9 подается в трубчатый сушильный аппарат 5. Сушильный аппарат представляет собой трубчатый теплообменник по трубам которого проходит смола, нагреваемая до 140 – 160 °С паром, а в межтрубное пространство поступает пар давлением до 2,5 МПа.

В целях интенсификации процесса сушка проводится в тонком слое. Подаваемая на сушку смола при перемещении по трубам нагревается до температуры кипения воды. При достижении критического значения скорости паров смола начинает перемещаться по трубам в виде тонкого кольцевого слоя. Из сушильного аппарата смола и пары летучих веществ попадают в смолосборник 6, в котором смола отделяется от паров летучих веществ. Смолосборник служит также для непрерывной стандартизации смолы. Пары летучих веществ из смолосборника поступают в холодильник 4. Образовавшийся дистиллят, так называемая фенольная вода, возвращается на стадию поликонденсации в качестве фенольного сырья.

Расплавленная смола из смолосборника 6 непрерывно подается на барабан 10, на котором при помощи специального устройства распределяется равномерным слоем. При вращении барабана смола попадает под струю воды, подаваемую из оросителя. Внутренняя поверхность барабана также охлаждается водой. Окончательное охлаждение смолы происходит на транспортере 11. Вода, попавшая на поверхность смолы, при этом испаряется. Сходящая с транспортера измельченная смола (кусочки толщиной 1 – 2 мм и шириной 0,5 – 5 мм) упаковывается в мешки или при помощи пневмотранспорта направляется на последующую переработку (смешение с уротропином, другими смолами и полимерами, эпоксидирование и т. п.).

Реактор (рис. 3) — основной аппарат для производства синтетической

смолы. Он представляет собой цилиндрический котел с двумя стенками: наружной 8 и внутренней 9.



1 – электродвигатель, 2 – редуктор, 3 – муфта, 4 – загрузочный люк, 5 – воздушный кран, 6 – штуцер входа пара, 7 – лапы крепления, 8 – наружная стенка, 9 – внутренняя стенка, 10 – штуцер входа горячей воды, 11 – штуцер входа холодной воды, 12 – штуцер слива смолы, 13 – штуцер выхода конденсата, 14 – лопастная мешалка, 15 – штуцер выхода горячей воды, 16 – крышка реактора, 17 – подача воды, 18 – отверстия для установки манометра и вакуумметра, 19 – смотровое окно, 20 – отверстие для возврата конденсата из холодильника, 21 – предохранительный клапан, 22 – отверстие для реактора, 23 – отверстие для подачи формалина, 24 – отверстие для термометра, 25 – отверстие для подачи фенола, 26 – отверстие для подачи материалов, регулирующих рН среды

Рисунок 3 – Реактор для варки синтетических смол

Крышка 16 реактора и его днище имеют сферическую поверхность. Крышка снабжена загрузочным люком 4, двумя смотровыми окнами 19,

отверстиями 17, 18, 20, 23, 25, 26 для подачи воды установки манометра, вакуумметра, предохранительного клапана, подачи формалина, подачи фенола, подачи материалов, регулирующих рН среды. На крышке также имеются отверстие 22 для выхода паров из реактора в холодильник и отверстие 20 для возврата конденсата из холодильника в реактор. В отверстие 24 устанавливается термометр или датчик температуры в металлической оправе.

На наружной стенке реактора имеются штуцер 6 для подвода пара и штуцер 13 для выхода образующегося в паровой рубашке конденсата. Подвод холодной воды для охлаждения производится через штуцер 11, а выход нагретой воды — через штуцер 15. При необходимости обогрева реактора горячей водой установлен штуцер 10. Для периодического выпуска скопившегося в паровой рубашке воздуха имеется лопастная мешалка 14, приводимая во вращение электродвигателем 1, через редуктор 2 и муфту 3. Мешалка с лопастями, установленными под углом, позволяет перемещать смолу или конденсационный раствор от стенок реактора к центру и снизу вверх. Частота вращения мешалки составляет 50—60 оборотов в минуту. Устанавливается реактор и крепится с помощью лап 7. Готовую смолу сливают через штуцер 12.

Рабочее давление при варке смолы — атмосферное, однако реактор рассчитан на повышение давления внутри емкости до 3 кгс/см². Рабочая температура внутри реактора достигает 100°С.

Холодильник (конденсатор) представляет собой цилиндр с металлическими трубками внутри. На концах трубки соединены в общий коллектор. Между трубками циркулирует холодная вода, а в коллектор и в трубки поступает пар, содержащий воду, летучие компоненты формальдегида, фенола и других компонентов.

Сборники готовой смолы — это цилиндрические сосуды вместимостью 2500, 5000 и 10 000 л, снабженные трубопроводами для слива в них смолы и

передачи ее в производство. Сборники снабжены водяной рубашкой для охлаждения и мешалками для перемешивания смолы [12].

1.4.2 Промышленные микроволновые установки

Схема реактора для проведения термokatалитических процессов показана на рис. 4 [13]. Она включает в себя источник микроволнового излучения непрерывного действия с фиксированной частотой колебаний 2450 МГц и регулируемой выходной мощностью 0 – 5 кВт.

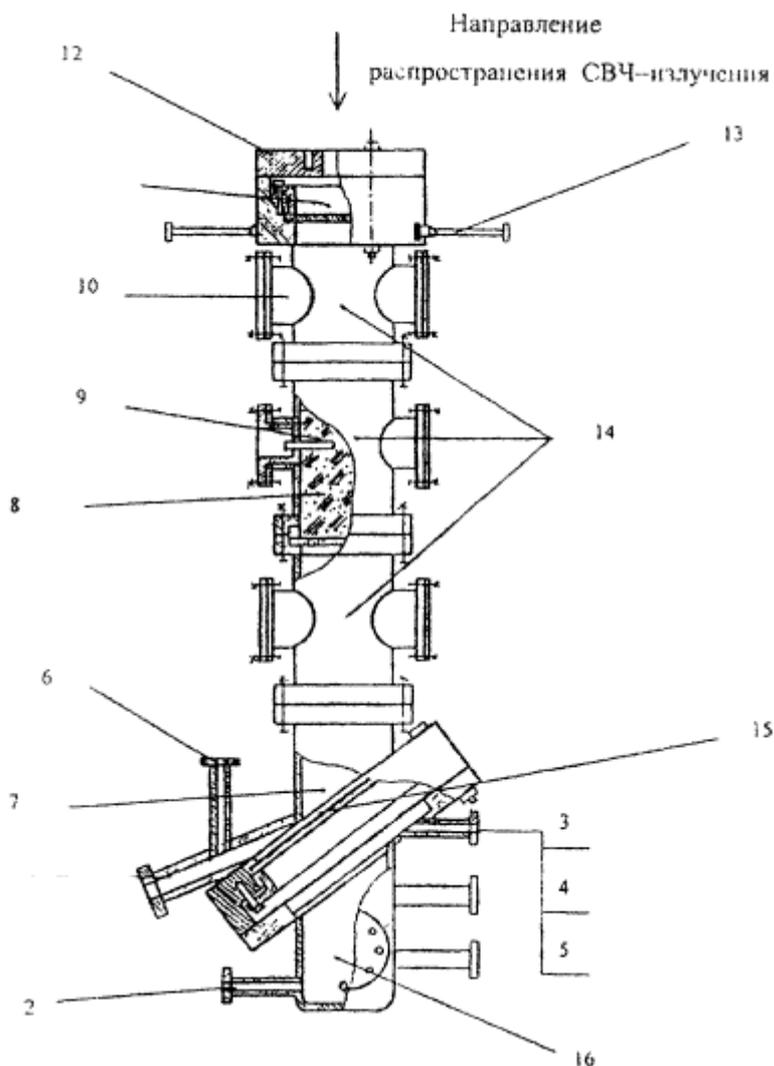
Реактор установки для проведения термokatалитических процессов (резонатор для генератора МВИ) представляет собой вертикальный, цилиндрический, теплоизолированный сосуд. Реактор состоит из трех основных узлов: узла ввода сырья и энергоносителя (микроволнового излучения), реакционного узла и узла вывода.

Верхняя крышка реактора играет роль излучающей антенны, обеспечивающей равномерное распределение энергии по поперечному сечению реактора. В качестве материала для изготовления реактора предлагается легированная сталь 08X18H10T, устойчивая к действию агрессивных сред, применяемая в широком интервале температур и обладающая достаточной электропроводностью в связи с малым содержанием углерода. Последнее условие необходимо для предотвращения потерь электромагнитной энергии.

Узел ввода 11, в котором устанавливается фторопластовая мембрана, герметично локализуя технологическую среду в реакционной зоне, предназначен для ввода в реактор сырья и микроволнового излучения.

В узле вывода продуктов реакции находится согласующая камера, предназначенная для утилизации остаточного излучения. Остаточное излучение в результате неполного поглощения его веществом катализатора, проникая через мембрану согласующей камеры, поглощается согласующей нагрузкой, роль которой выполняет вода. Согласующая камера имеет наклонную поверхность, которая предназначена для отражения избыточного излучения от внутренней поверхности днища реактора в противоположную

сторону, чтобы исключить его отражение обратно в магнетрон. Кроме того, согласующая камера способствует сбору просыпавшихся частиц катализатора.



1 – штуцер для сбора частиц катализатора; 2, 3, 4, 5 – штуцеры ввода и вывода воды; 6 – штуцер вывода контактного газа; 7 – узел вывода (верхняя часть); 8 – катализатор; 9 – карман термомпары; 10 – люк; 11 – узел ввода; 12 – шайба переходная; 13 – штуцер ввода сырья; 14 – реакционный узел; 15 – фторопластовая крышка согласующей камеры; 16 – узел вывода (согласующая камера)

Рисунок 4 – Реактор для проведения термокatalитических процессов

1.4.3 Лабораторные микроволновые установки

Доступные микроволновые установки включают в себя одномодовые и многомодовые микроволновые реакторы [14]. В одном эксперименте с использованием микроволнового многомодового микроволнового устройства может быть выполнено несколько сотен химических реакций [15].

Мономодальные микроволновые системы (рис. 5) нагревают только один реакционный сосуд за раз [16], следовательно, объем реакционной камеры уменьшается, и полученное однородное поле излучения равномерно нагревает реакционную жидкость.



A: Emrys Liberator (Biotage, Sweden); B: CEM Discover BenchMate (CEM, USA) Copyright CEM Corporation; C: Milestone Ethos TouchControl (Milestone, Italy); D: Lambda MicroCure2100 BatchSystem (Lambda, USA).

Рисунок 5 – Микроволновые реакторы для химических синтезов

Большинство этих микроволновых реакторов работают со стандартными реакционными сосудами, которые закрыты перегородками, что позволяет точно контролировать давление (искривлениями перегородки), а также температуру внутри реакционного сосуда (обнаруживаемую ИК-датчиком, который направлен в сторону стенки сосуда). В зависимости от этого контроля, можно управлять мощностью излучения («настройка динамического поля») для поддержания необходимых условий реакции (например, фиксированной температуры и порога максимального давления). Таким образом, мощный инструмент предназначен для минимизации риска

опасных взрывов, которые связаны с реакциями, выполненными в бытовых микроволновых печах; кроме того, экзотермические реакции могут быть подвергнуты аналогичным наблюдениям, предотвращая их выхода из-под контроля.

1.5 Микроволновое излучение

Диапазон частот 300 ГГц–300 МГц (длина волны от 1 мм до 1м), располагающийся в интервале между инфракрасным излучением и радиочастотами, называется микроволновой областью спектра электромагнитного излучения (табл. 1). Международным соглашением для использования в бытовой и промышленной нагревательной аппаратуре регламентирован ряд частот: 915, 2450, 5800, 22125 МГц. В большинстве микроволновых установок используется частота 2450 МГц, на которой работают бытовые микроволновые печи.

Таблица 1 – Шкала электромагнитного излучения

| Вид излучения | Частота, Гц |
|-------------------|---------------------|
| Радиоволновое | $10^3 - 10^9$ |
| Микроволновое | $10^9 - 10^{12}$ |
| Инфракрасное | $10^{12} - 10^{15}$ |
| Ультрафиолетовое | $10^{15} - 10^{18}$ |
| Рентгеновское | $10^{18} - 10^{21}$ |
| Гамма – излучение | $10^{21} - 10^{23}$ |

В настоящее время термически управляемые органические реакции проводят с помощью одного из двух способов: обычного нагрева или ускоренного нагрева при использовании микроволнового излучения [17]. При первом способе реагенты медленно активируются с помощью обычного внешнего источника тепла. Тепло проникает в вещество, проходя сначала через стенки сосуда, чтобы достигнуть растворителя и реагирующих веществ. Это медленный и неэффективный метод передачи энергии реакционной системе. Во втором способе микроволны контактируют

непосредственно с молекулами всей реакционной смеси, что приводит к быстрому повышению температуры. Так как процесс не ограничен теплопроводностью сосуда, результатом является мгновенный локализованный перегрев любого вещества, который будет вызывать либо дипольное вращение, либо ионную проводимость – два основных механизма передачи энергии микроволнового излучения нагретому веществу.

Реакции, протекающие с помощью микроволнового излучения, разнообразны. Микроволновое излучение напрямую активирует большинство молекул, которые обладают элементарным диполем. Поскольку передача энергии происходит за время, меньшее, чем наносекунды (10^{-9} с), молекулы не в состоянии полностью разрядиться ($\sim 10^{-5}$ с) или достичь состояния равновесия. Это создает состояние неравновесия, что приводит к мгновенному повышению температуры молекул, которая является функцией микроволнового затрата энергии.

На основе экспериментальных данных многочисленных исследований, которые были проведены за последние десять лет, химики установили, что скорость химических реакций, проведенных с помощью микроволнового излучения, может быть быстрее, чем при использовании обычных способов нагрева в целых 1000 раз [18].

Следует отметить следующие преимущества, которые могут быть приписаны к основным характеристикам реакций, выполненных при микроволновом излучении [16]: сочетание многократного увеличения скорости реакции (вызванного высокими использованными температурами) и селективного возбуждения, которые позволяют избежать образование побочных продуктов или расхода катализаторов и сокращают время, отведенное на разложение целевого продукта. Однако, в литературе возникло спорное обсуждение относительно того, что увеличение скорости реакции возникает не только из-за тепловых эффектов, но также из-за «микроволновых эффектов» (нетепловых).

В настоящее время можно смело сказать, что человечеством накоплен

достаточно большой опыт по использованию микроволнового излучения в различных отраслях промышленности и областях науки, технике, в сельском хозяйстве, медицине, быту, однако, литературы по этому вопросу имеется совсем не много, особенно научно-популярной и учебно-методической для студентов и аспирантов ВУЗов [19].

1.6 Применение микроволнового излучения в процессе интенсификации химических реакций

Микроволновая химия возникла на стыке таких естественных наук, как физика и химия [20]. Она представляет собой химические превращения при участии твердых диэлектриков и жидкостей, происходящие за счет использования энергии микроволнового поля или, как говорили раньше, сверхвысокочастотного поля, то есть СВЧ – излучения. Было выявлено, что с помощью микроволнового излучения возможно в десятки и сотни раз ускорять различные химические реакции, осуществлять быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов, сверхэффективно удалять влагу из твердых, включая высокопористые препараты, преобразовывать свойства различных сорбентов.

Микроволновая технология развивается как альтернативный источник энергии, достаточно мощный для выполнения химических превращений в течение нескольких минут, а не часов или даже дней [17]. По этой причине, микроволновое излучение в настоящее время представляет собой активно развивающуюся область для принятия ее в качестве метода для совершенствования химического синтеза. Все большее число исследователей проводят синтезы с помощью микроволн в качестве средства повышения производительности.

Микроволновая химия может быть очень эффективно реализована в параллельном формате с использованием специальных роторов или систем микротитрационных планшетов [21]. Многие исследователи выявили

преимущества, получаемые за счет использования микроволнового нагрева в тандеме с комбинаторной химией [22].

При исследовании действия микроволновой активации на процессы синтеза ряда органических и координационных соединений было выявлено, что время синтеза сокращается практически на два порядка и значительно увеличивается выход продуктов по сравнению с традиционными методами нагрева [23]. Совершенно невероятным оказалось поведение воды — под действием микроволнового излучения различные органические соединения начинают растворяться в воде. Таким образом, в синтезе можно заменить органический растворитель на воду.

Также авторами данной работы было достигнуто снижение температуры протекания процесса получения наноструктурированного углерода на 100 - 200 градусов по сравнению с традиционным способом нагревания при воздействии микроволнового излучения на интеркалированные соединения фторированного графита. С помощью видеокамеры, используемой в микроволновой системе, удалось зарегистрировать на появляющихся углеродных волокнах образование периодически возникающего коронного разряда при действии микроволновой активации. Также важно заметить, что экстракционные процессы также протекают более эффективно и за более короткое время под действием микроволнового излучения, а в качестве экстрагента можно использовать воду. Микроволновая экстракция была удачно применена для выделения биологически активных соединений из природного сырья для производства лекарств. При микроволновом синтезе п-ацетотолуидина, являющегося замещенным аналогом парацетамола, было достигнуто упрощение схемы протекания синтеза, также удалось сократить время реакции в 12 раз и увеличить выход целевого продукта практически в два раза. Микроволновый синтез довольно широко используется для получения оптически активных соединений, замещенных фуллеренов, а также аналогов различных лекарств.

1.6.1 Получение конденсационных смол с использованием микроволнового излучения

В одной из изученных работ [24] было использовано понятие химии "Совершенствование органических реакций, обусловленное воздействием микроволнового излучения" для более быстрого и эффективного синтеза. В данной работе продемонстрированы сравнительные аспекты синтеза меламиноформальдегидных смол с использованием обычного термического нагрева и при использовании микроволнового излучения (с твердой подложкой или без нее) и свойств смолы, таких как содержание сухого остатка, время желатинизации, вязкость и содержание свободного формальдегида.

Синтез проводили в бытовой микроволновой печи модели LG MS 194 W при частоте 2450 МГц, работающей при 160 Вт. Использование Al_2O_3 и силикагеля в качестве твердой подложки давало возможность легкого выделения продукта реакции.

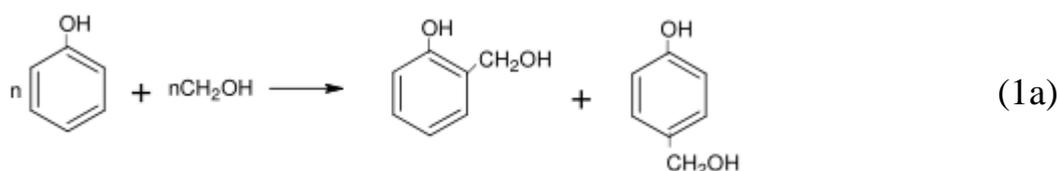
Микроволновое излучение в сочетании с твердой подложкой пользуется вниманием, как новая стратегия органического синтеза, из-за того, что многие реакции протекают более быстро в отличие от соответствующих реакций, протекающих при термическом нагреве, в аналогичных условиях [25]. Также представляют большой интерес в настоящее время твердофазные реакции в условиях отсутствия растворителя, особенно по отношению к окружающей среде и к проблемам, связанным с использованием летучих растворителей. Смола, синтезированная с использованием микроволнового излучения, имела меньшее содержание свободного формальдегида и более высокое содержание сухого остатка [24].

Авторы другой работы [26] также получали фенолформальдегидную смолу двумя способами: при обычном термическом нагревании и при использовании микроволнового излучения в одинаковых условиях. Затем смола, синтезированная двумя методами, была анализирована на такие свойства, как вязкость, время желатинизации, содержание сухого остатка и

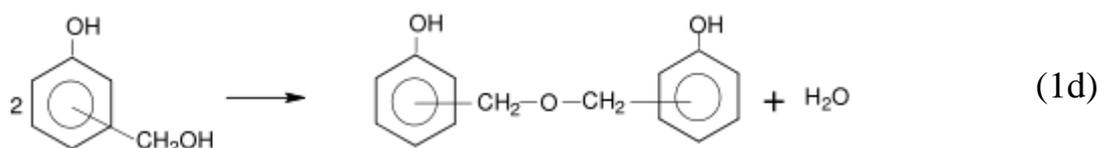
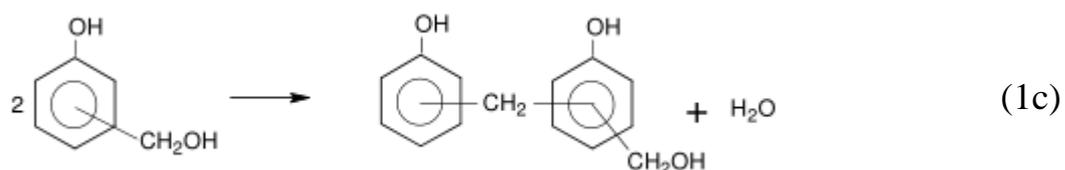
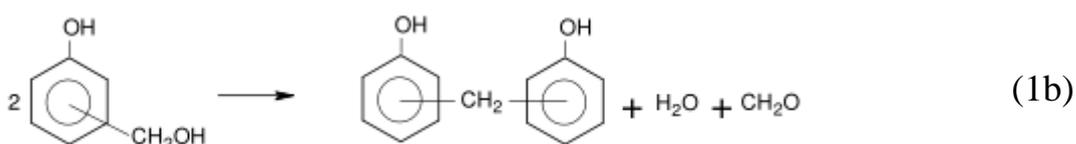
содержание свободного формальдегида.

Фенолформальдегидные смолы получают путем конденсации фенола и формальдегида в щелочной среде [27]. В ходе синтеза протекают две основные реакции: реакция присоединения (I) и реакция конденсации (II) [26].

Стадия I. Реакция присоединения (1a):



Стадия II. Реакция конденсации (1b), (1c), (1d):



Синтез проводили, как и в работе [24], в микроволновой печи модели LG MS – 194 W, работающей при 160 Вт, генерирующей 2450 МГц частоты.

Фенолформальдегидные смолы синтезировали в различных мольных соотношениях путем добавления фенола (94%) и формальдегида (37% -ный водный раствор). Значение pH (9,0) регулировали с помощью водного раствора каустической соды (20%). Традиционный способ получения: реакционную смесь нагревали до 90 °С в течение 30 минут, затем полученную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 2 ч. В разное время проверяли содержание свободного формальдегида в смоле, а затем смолу охлаждали.

Под воздействием микроволнового излучения: реакцию проводили в колбе Эрленмейера, закрытой пробкой с трубочкой при 160 Вт в микроволновой печи в течение определенного периода времени. Окончание реакции контролировали путем определения содержания свободного формальдегида. Температуру внутри реакционной смеси измеряли бесконтактным И.К. термометром.

Процентное содержание свободного формальдегида в смоле определяли с помощью усовершенствованного «метода Уолкера» с использованием гидроксилamina и сульфида натрия. Приблизительно 3 г. смолы, разбавляли 25 мл воды, и рН доводили до 4,0 с использованием 0,1 М раствора HCl. Добавляли 30 мл гидрохлорид гидроксилamina (0,5 М, рН 4,0) и перемешивали в течение 10 мин. Содержание свободного формальдегида определяли обратным титрованием при рН 4,0 с использованием 0,1 М водного раствора гидроксида натрия.

Содержание сухого остатка смолы определяли путем нагревания 1 г пробы смолы при 125 °C в течение 1,75 ч.

После проделанных опытов, были сделаны следующие выводы. Под воздействием микроволнового излучения была вызвана мгновенная конденсация реагирующего вещества для получения фенолформальдегидной смолы за очень короткое время за счет усиленного диполь-дипольного взаимодействия. Смола, синтезированная с использованием микроволнового излучения, имела меньшее содержание свободного формальдегида, большее содержание сухого остатка. Синтез, проходящий при микроволновом излучении, проводился в 24 раза быстрее при почти одинаковых выходах смолы.

1.6.2 Полимерная промышленность

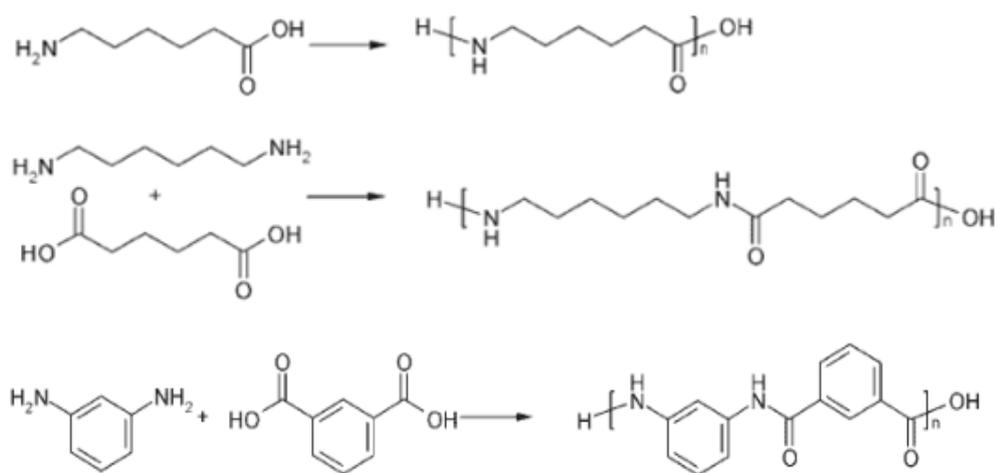
В наши дни ступенчатая полимеризация является наиболее изученной реакцией полимеризации под воздействием микроволнового излучения [16]. В ходе изучения литературы, был сделан вывод, что на данный момент

учеными собрано множество данных, в частности, для полиамидов и полиимидов.

Полиамиды

Амидные связи наиболее распространены в природе из-за их деятельности в пептидах, белках и ферментах. Авторы одной из работ [28] подвергали полиаминоамидокислоты (промежуточный продукт при синтезе пирронов) повторяющимся циклам гидратации-дегидратации в бытовой микроволновой печи. Смесь соединений была составлена из эквимольных количеств глицинамида, аланинамида, валинамида и альфа-амидо-янтарной кислоты в качестве модельных веществ для молекул, образующихся на ранней стадии химического извлечения. Продолжение сольватации в водном растворе и последующее испарение воды в микроволновой печи привело к образованию полипептидов с молекулярной массой до 4000 Дальтон (а.е.м.). Было обнаружено, что молекулярные массы не зависят от количества циклов гидратаций-дегидратаций; 10% выход предельных углеводов был получен после десяти циклов. Сравнение экспериментов с обычным нагревом показало, что микроволны не влияют на достижение максимальной молекулярной массы, но улучшает выход полипептидов с коэффициентом 100. Авторы объясняют этот успех краткостью периодов нагрева, сводящих к минимуму нежелательные побочные реакции, такие как гидролиз концевых активных амидных групп.

Авторами другой работы [29] были получены искусственные полиамиды из аминокислот, а также найлоновые соли – гексаметилендиаминдипат (для синтеза полиамидов из капролактама). Используя бытовую микроволновую печь, они полимеризовали аминокислоты состава $H_2N(CH_2)_xCOOH$ ($x=5, 6, 10, 11, 12$) (рис. 6).



(a) найлон из ϵ -аминокапроновой кислоты, как пример полимера состава $[\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{CO}]_n$ ($x=5$); (b) найлон 6,6 (анид) из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, как пример полимера структуры $[\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{NHCO}(\text{CH}_2)_y\text{CO}]_n$ ($x=6$, $y=4$); (c) номекс из изофталевой кислоты и 1,3-метилендиамина, как пример ароматических полиамидов

Рисунок 6 – Схема получения полиамидов полимеризацией с помощью микроволнового излучения

В результате неспособности мономеров к поглощению микроволнового излучения, реакции полимеризации проводили в растворе с растворителем, дополнительно действующим, как поглотитель. Растворители с высокими точками кипения и высокой диэлектрической проницаемостью, как м-крезол, о-хлорфенол, этиленгликоль, сульфолан и N-цикло-гексил-2-пирролидон, оказались наиболее успешными. Синтез полиамидов проводился в открытых сосудах, которые позволяли испаряться растворителям; в течение пяти минут были получены полимеры с большой характеристической вязкостью около 0,5 условных единиц. Однако, не были определены средние молекулярные массы и их распределения. Тип растворителя не оказывал влияния на удельную вязкость раствора полимеров (следовательно, и на молекулярный вес). Количество растворителя, тем не менее, сыграло незначительную роль: использование меньшего количества растворителя привело к более высокой конечной температуре за более

короткий промежуток времени реакции с получением полимеров с более высокими характеристическими вязкостями.

Аналогичные наблюдения были сделаны для полимеризации эквимольных количеств диаминов и дикарбоновых кислот в «найлоновые соли» [30]. Авторы этой работы исследовали реакции полимеризации алифатических диаминов и дикарбоновых кислот для получения полимеров состава $[-NH(CH_2)_xNHCO(CH_2)_yCO-]_n$ (с комбинациями $x / y = 6/4, 6/6, 6/8, 6/10, 8/4, 12/4, 12/6, 12/8, 12/10$), а также процессы полимеризации ароматических диаминов (например, 4,4'-метилendiанилин, 4,4'-оксидианилин, 1,3- и 1,4-фенилендиамин) и дикарбоновых кислот (например, изофталевоыкислоты и терефталевоыкислоты), получая полимеры структуры $[-NH-Ar-NHCO-Ar'-CO-]_n$ после реакции фосфорилирования Ямазаки (схема 1b и c). Для полимеризации с участием ароматических мономеров бытовой микроволновый реактор дополнительно снабжали изолированной тефлоновой термопарой (рис.7) [31].

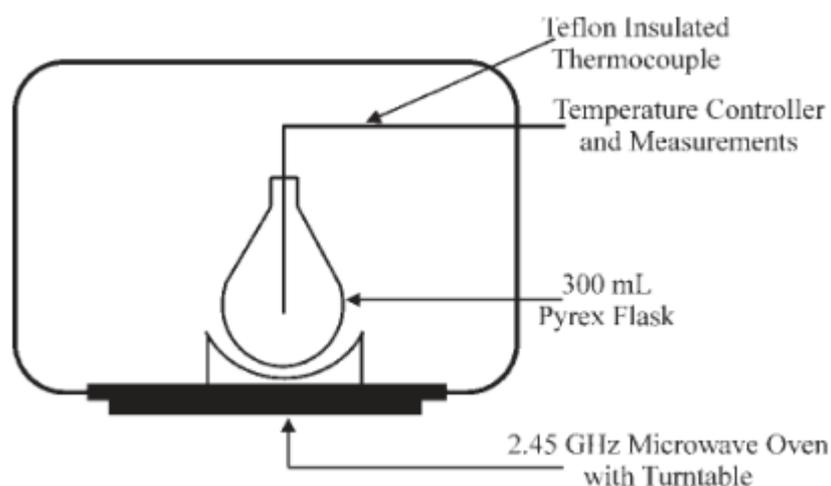


Рисунок 7 - Экспериментальная установка для измерения температуры в бытовой микроволновой печи

Как и процессы полимеризации аминокислот, эти реакции были проведены также с высококипящими растворителями с высокими диэлектрическими моментами. Продукты были получены по истечении малого времени реакции (менее одной минуты) с высоким выходом (85-96%),

а также полиамиды показали значения характеристической вязкости от средней до высокой (до 0,86 условных единиц). Полимеризацию проводили при периодическом микроволновом облучении, что позволило облегчить регулирование температуры и получить полимеры с более высокой характеристической вязкостью (по сравнению с непрерывным нагревом).

Также увеличение скоростей реакций показали авторы еще одной из рассмотренных работ (для найлона 6,6) [32], которое определялось повышенной скоростью диффузии под воздействием микроволнового излучения.

В работе [33] был исследован синтез высокого давления полиамидов в реакции фосфорилирования Ямазаки алифатических дикарбоновых кислот ($x=2, 4, 6, 8$) и ароматических диаминов (например, 1,4-фенилендиамин и 2,5-бис-(4-аминофенил)-3,4-дифенилтиофен).

Выделенные вещества растворяли в N-метилпирролидоне и переносили в бытовую микроволновую печь. С помощью этой реакции также были получены полимеры с высокой характеристической вязкостью и с хорошими выходами(средними) за короткое время реакции (менее одной минуты).

Полиимиды

Ступенчатая полимеризация алифатических диаминов $H_2N-(CH_2)_x-NH_2$ ($x=6-12$) с двумя пиромеллитовыми кислотами и диэтиловым эфиром исследовалась в работе [34].

По аналогии с синтезом полиамидов, реакции проводили в растворе в бытовой микроволновой печи. Все исследованные растворители имели высокие температуры кипения и высокую диэлектрическую проницаемость. 1,3-диметил-2-имидазолидон оказался более подходящим в качестве первичного микроволнового абсорбера и растворителя для мономеров и полимеров. Были получены полиимиды с характеристической вязкостью 0,7 условных единиц в течение двух минут из пиромеллитовой кислоты в качестве исходного материала. В особенности для пиромеллитового

диэтилового эфира в качестве мономера, авторы доказали достоинства полимеризации с помощью микроволн, получив серию полиимидов с характеристической вязкостью до 1,6 условных единиц. Полимеризация в растворе в микроволновой печи показала, что такая полимеризация протекает значительно быстрее, чем соответствующий твердофазный синтез при обычном нагреве в течение первых пяти минут.

Для того, чтобы получить новую серию полимеров с нелинейными оптическими свойствами третьего порядка, авторы работы [35] синтезировали полиимиды с жесткими структурами из диангирида пиромеллитовой кислоты и ароматических диаминов (например, бензогуанамин или 3,3'-диаминобензофенона) или преполимеров полиуретана, полученных из бензогуанамина и толуол-2,4-диизоцианата. Получение полимеров состоит из двухстадийной реакции, первая стадия которой была направлена на микроволновый синтез полупродукта полиаминовой кислоты в условиях рефлюкса (в метаноле или тетрагидрофуране). Этот полупродукт полимера был извлечен из реакционной жидкости, смешан с диангидридом пиромеллитовой кислоты и подвержен полимеризации в твердой фазе в бытовой микроволновой печи. Реакция имидизации оказалась очень выгодна при микроволновом излучении, так как время реакции было сокращено от 5 ч до 8 минут. Кроме того, наблюдалось увеличение характеристической вязкости.

Для полиаминовой кислоты, полученной из 3,3',4,4'-бензофенон-тетракарбоновой кислоты и диаминодифенилсульфона, авторы в своей работе [36] показали, что увеличение скоростей реакций и сопутствующее уменьшение кажущейся энергии активации явилось следствием селективного возбуждения диполей путем воздействия микроволнового излучения. Согласно этой теории, было предсказано повышение температуры на 50 К в области возбужденного дипольного момента.

Также в одной из работ [37] было описано использование полиаминовой кислоты, полученной при микроволновом излучении, для

проведения привитой сополимеризации. Для этой реакции, бытовая микроволновая печь была снабжена внешним контроллером напряжения, чтобы обеспечить регулирование мощности. Таким образом, можно вручную управлять температурой внутри реакционного сосуда (рис. 8).

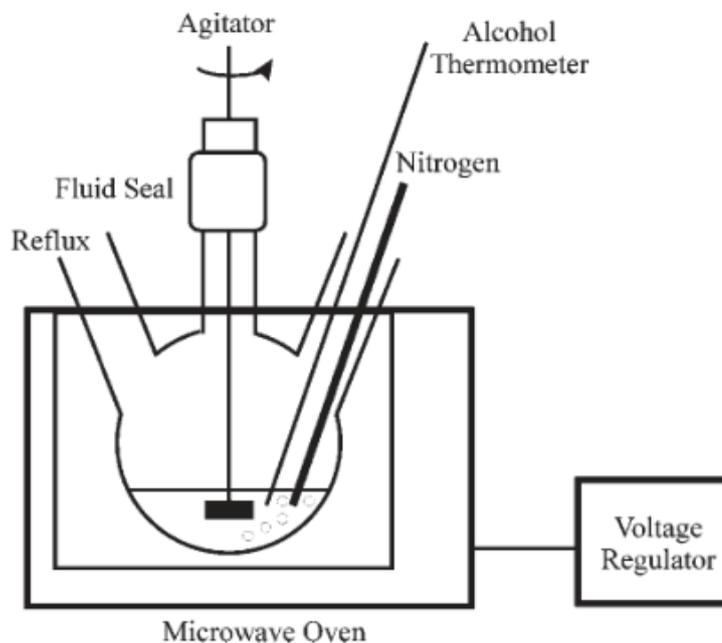


Рисунок 8 - Модифицированная бытовая микроволновая печь для поддержания необходимых температур реакции путем регулировки подводимой мощности

Авторы другой работы [38] также сделали выводы, что увеличение скорости реакции (для найлона 6,6 и полиэтилентерефталата) обусловлено селективностью микроволнового излучения. Тем не менее, они предположили, что повышение скорости диффузии (малых молекул, участвующих в закрытии кольца реакции имидизации) повлекло за собой наблюдаемое увеличение скоростей реакций и уменьшение кажущейся энергии активации. Это увеличение скорости реакции оказалось наиболее выраженным для молекул воды, которые, как известно, оптимально поглощают микроволновое излучения, - феномен, который был оценен, как еще одно доказательство для прогнозирования механизма реакции.

Также в одной из изученных работ [39] рассматривается применение микроволнового излучения для синтеза ненасыщенных полиэфирных смол,

которое также привело к сокращению времени реакции. Наблюдалось более чем двукратное сокращение времени реакции при температуре 120°C, в то время как при температуре 130°C и 140°C время реакции было сокращено примерно на 40%.

Полимеры, полученные при 130 и 140°C при обычном нагревании и при действии микроволнового излучения, характеризовались более высокими значениями (молекулярно-массового распределения) \overline{M}_n , \overline{M}_w и $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, что, вероятно, было вызвано побочными реакциями гидроксильных групп с двойной связью малеинового ангидрида.

Все синтезы были выполнены с помощью двух видов нагревания: обычного термического нагрева или микроволнового излучения (в одно- и многомодовом реакторах). Авторами был замечен такой факт, что помимо того, что применение микроволнового излучения ускоряет процесс синтеза, однако, выбор СВЧ-резонатора влияет на молекулярную массу ненасыщенных полиэфирных смол: смолы, полученные в многомодовой системе демонстрировали более высокую молекулярную массу.

В настоящее время наряду с основными дискуссиями о существовании или несуществовании микроволновых эффектов, всем работам следует уделять особое внимание. Постоянно растущее число экспериментов приводит к последним из представленных теорий и прогнозирует, что микроволновое излучение - быстрый и эффективный источник нагрева без дальнейшего воздействия на большинство выполняемых реакций. Для других теорий, однако, следует отметить, что наблюдаемые улучшения могут возникать из-за селективного возбуждения диполей (которое наиболее выражено для молекул воды) [16].

В связи с этим, предварительные результаты реакций полимеризации, проведенных в бытовых микроволновых печах, могут быть взяты, как крайне важные значения, поскольку затрагиваются вопросы измерения условий реакции или воспроизводимости и масштабирования – перехода от лабораторного и опытного к промышленному производству [40].

1.7 Применение микроволнового излучения в промышленности

Микроволновые установки широко используются в наши дни. Они обслуживают различные учреждения, от университетов до промышленных и горнодобывающих предприятий. СВЧ установки (фирмы Grandtek) подходят для сушки, нагрева и стерилизации продуктов питания, древесины, химических продуктов, чая, лекарств, бумажной продукции и т.д. [41]. Кроме того, они могут быть использованы и для других целей, например, для спекания керамики и экстракции. Оборудование может быть туннельного, печного и кабинетного типов.

Пищевая промышленность

В пищевой промышленности микроволновую энергию используют для сушки, стерилизации, выпечки, устранения запахов, вспучивания и обработки для сохранения свежести. Также микроволновое оборудование применяется в производстве рисовой лапши, овсянки, сухого соевого молока, лапши быстрого приготовления, чая, кондитерских изделий, вяленой говядины, картофельных чипсов, сушеных филе, арахиса и т.д. И с каждым годом использование СВЧ оборудования в пищевой промышленности увеличивается.

Фармацевтическая промышленность

СВЧ технология может применяться для сушки и стерилизации порошкообразных, гранулированных, слоистых, шарообразных или жидких лекарственных препаратов, экстракции лекарственных трав.

При синтезе фторхинолоновых рибонуклеозидов с помощью микроволнового излучения, было выявлено превосходство во времени реакции и выходе, особенно в этапе декарбоксилирования карбоксихинолиновых эфиров [42]. Было описано несколько схем микроволнового синтеза, объединенных в процессе исследований по поиску новых лекарств в биотехнологии [43]. Были синтезированы одиннадцать производных флавоноидов с использованием модифицированной перегруппировки Бейкера-Венкатарамана, и последующее закрытие

гетероциклического кольца с помощью микроволн сопровождалось противогрибковой активностью против плесневого гриба *Aspergillus niger* и *Fusarium oxysporium*. Также несколько синтетических аналогов флавоноидов проявили значительную активность в отношении метициллин-резистентного золотистого стафилококка *Staphylococcus aureus* [44].

Микроволновое излучение можно использовать в качестве упрощенного и обобщенного метода получения широкого спектра триазолохиназололинов и бензимидазохиназолинонов [45].

Очевидные особенности микроволновой технологии такие, как сокращение времени химических и фармацевтических реакций, мгновенный и равномерный нагрев, проведение реакций в отсутствие растворителя и возможность параллельных химических реакций, оказались золотой жилой для исследователей, вовлеченных в открытие и разработку процессов высокоскоростной комбинаторной и медицинской химии [21].

Авторами одной из работ [17] был использован усовершенствованный микроволновый синтез (воздействие микроволнового излучения при одновременном внешнем охлаждении реакционного сосуда сжатым воздухом) для получения разнообразных α -кетоамидов для поиска ингибитора протеазы(представителя класса противовирусных средств). В конечном итоге это может привести к улучшению процесса лечения инсульта, болезни Альцгеймера и мышечной дистрофии.

Деревообрабатывающая промышленность

Промышленное СВЧ оборудование широко применяется для сушки и стерилизации изделий из древесины [41]. Установке требуется не более 20 минут, чтобы равномерно высушить деревянную доску толщиной 1 – 6 см, не приводя к появлению трещин или деформации. Яйца и личинки вредных насекомых будут уничтожены в таких условиях. Кроме того, микроволновое сушильное оборудование идеально подходит для отверждения фанеры или склеенных досок.

Резиновая промышленность

Японское микроволновое нагревательное оборудование с частотой 2450 МГц и мощностью 5 – 10 кВт вулканизирует 3 – 4 тонны шин за 1 раз. Произведенная в Германии рупорная антенна с частотой 915 МГц и мощностью 50 кВт используется в качестве радиационного нагревателя, а программное управление применяется для вращательного сканирования больших шин [46]. Это оборудование отличается равномерным нагревом и коротким временем вулканизации.

Угольная промышленность

В угольной промышленности СВЧ – энергия используется для десульфурации серного колчедана, не влияя на качество угля. Идеальный метод десульфурации заключается в использовании импульсной волны 0,1 с для периодического нагрева материала до температуры 650 °С. Этот метод не требует дорогостоящего катализатора, что позволяет экономить расходы и гарантировать высокую энергетическую эффективность с меньшим загрязнением.

Керамическая промышленность

Микроволновая энергия обеспечивает равномерное компактное спекание керамики. Максимальная температура составляет 1800 °С.

Химическая промышленность

Сушильная СВЧ установка имеет широкий спектр применения в химической промышленности, например, разложение, экстракция, каталитические реакции и многое другое [47].

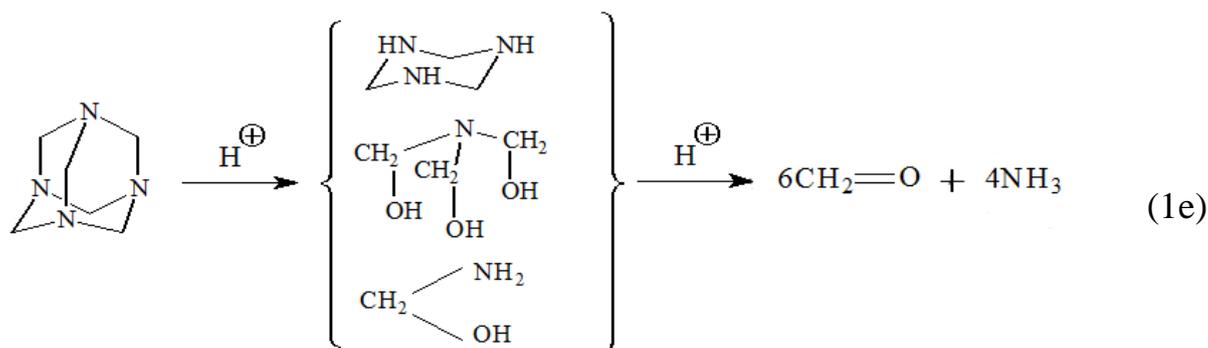
1.8 Роль уротропина в механизме поликонденсации

На кафедре «Химия и химические технологии» в ТГУ был разработан способ получения модифицированной циклогексанон – формальдегидной смолы на основе гексаметилентетрамина (уротропина) и циклогексанона [48]. Термопластичные циклогексанон – формальдегидные смолы менее распространены, чем феноло – формальдегидные, однако находят

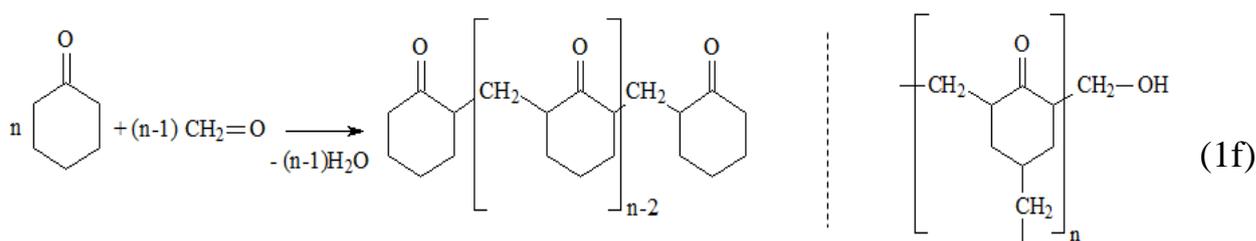
промышленное применение, как вспомогательные связующие, например, в лакокрасочной промышленности.

Недостатком как фенолформальдегидных, так и циклогексанон-формальдегидных смол является наличие остаточного формальдегида после окончания синтеза [49]. А при получении циклогексанон – формальдегидных смол в процессе синтеза уротропин разлагается на формальдегид и аммиак, формируя, таким образом, приток реагентов для конденсации с циклогексаноном.

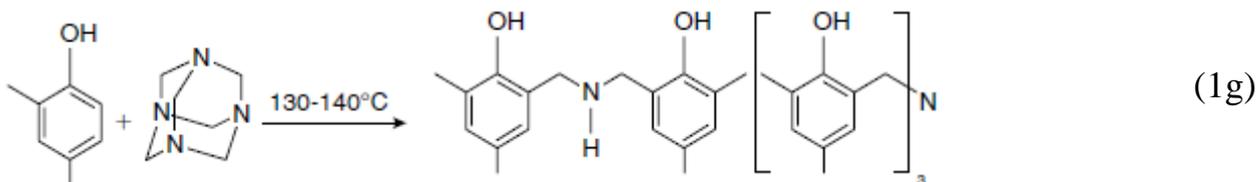
Обычно в промышленности уротропин используют в качестве вулканизирующего агента [50], а в данном случае он является источником конденсирующего агента – формальдегида (1e):



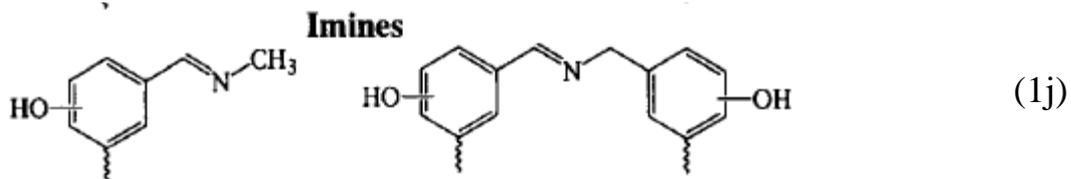
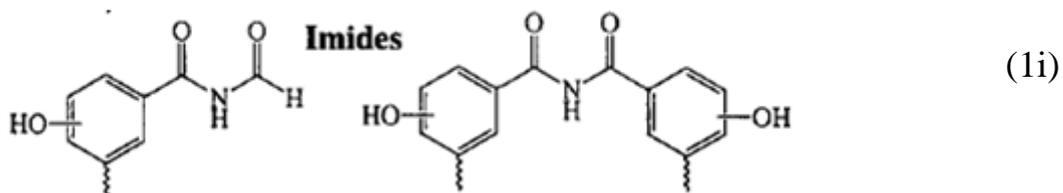
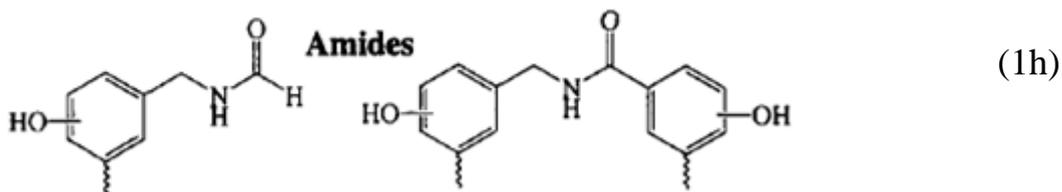
Побочными (но не нежелательными) процессами являются процессы аминирования. Схема конденсации циклогексанона с формальдегидом представлена в реакции (1f).



Авторами одной из работ [51] представляются результаты по идентификации новых промежуточных продуктов вулканизации фенола с уротропином (1g).

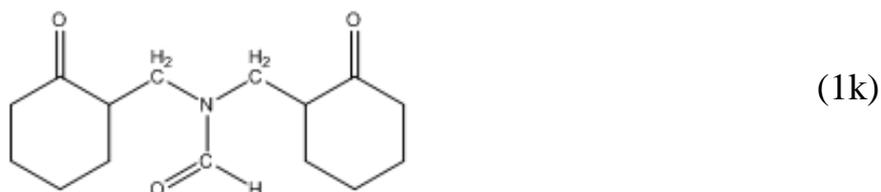


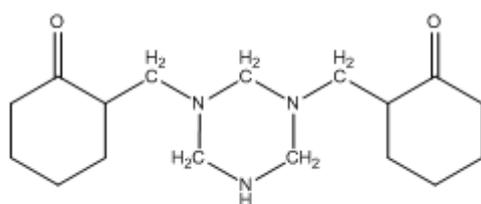
В этих работах доказано образование различных азотсодержащих производных - амидов, имидов, иминов (1h), (1i), (1j).



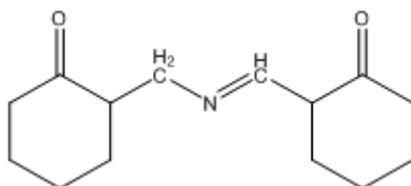
Для исследуемых циклогексанон – формальдегидных смол диапазон средних молекулярных масс составляет 300÷400 г/моль. Молекулярная масса циклогексанона составляет 98 г/моль, что позволяет говорить о олигомерных продуктах с тремя-четырьмя элементарными звеньями, содержащими циклогексановое кольцо.

Исходя из вышеизложенных данных, можно предположить следующие варианты связывания циклогексановых колец (1k), (1l), (1m), (1n).

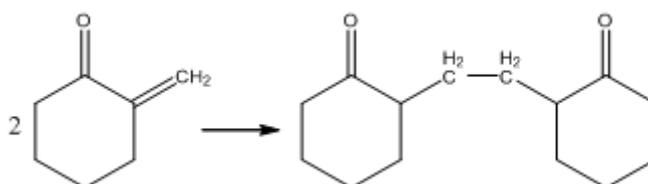




(1l)

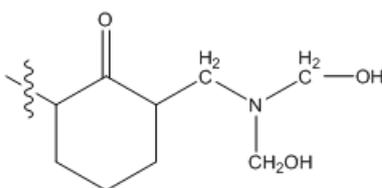


(1m)

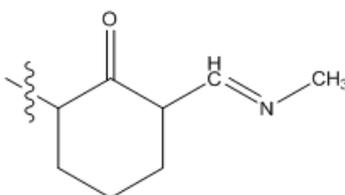


(1n)

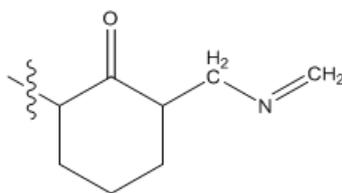
А также варианты строения концевых групп (1o), (1p), (1q), (1r).



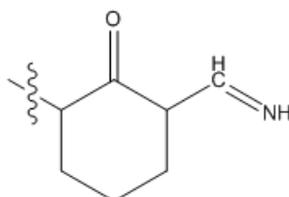
(1o)



(1p)



(1q)



(1r)

1.9 Методы исследования полученных смол

1.9.1 Эбуллиоскопический метод для определения молекулярной массы смолы

Экспериментально молекулярную массу определяют криоскопическим или эбуллиоскопическим методами.

Криоскопический метод основан на понижении температуры замерзания этого вещества по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя. В качестве растворителя легких фракций обычно применяют бензол, а более высокомолекулярных фракций – нафталин, камфору [52].

Эбуллиоскопический метод основан на повышении температуры кипения раствора вещества по сравнению с температурой кипения чистого растворителя. Обычно этот метод применяют при анализе легких фракций. В качестве растворителей используют бензол, нитробензол и некоторые другие вещества [53].

Для измерения температуры замерзания раствора обычно применяют дифференциальный термометр Бекмана [54]. Этот термометр имеет шкалу, разделенную на 5 – 6 градусов. Каждый градус в свою очередь разделен на десятые и сотые доли градуса, так что с помощью лупы можно производить отсчеты до 0,002 °С. Особенностью термометра Бекмана является то, что он в отличие от обычных ртутных термометров имеет дополнительный резервуар с ртутью наверху капиллярной трубки, что дает возможность менять количество ртути в нижнем резервуаре [55].

При определении ΔT сначала отмечают, где останавливается столбик ртути при замерзании чистого растворителя, а после погружения термометра в исследуемый раствор отмечают температуру замерзания раствора. Разность между этими отсчетами и есть ΔT [56].

На рисунке 9 изображен прибор, предназначенный для определения температур понижения замерзания растворов. В приборе исследуемый раствор помещают в пробирку 1, которая вставляется в более широкую пробирку 3, погружаемую в охлаждающую смесь. Этой смесью заполняется

сосуд 4, покрытый снаружи термоизоляционным слоем (войлок, пенопласт). С помощью мешалки 2 устраняют возможность переохлаждения раствора.

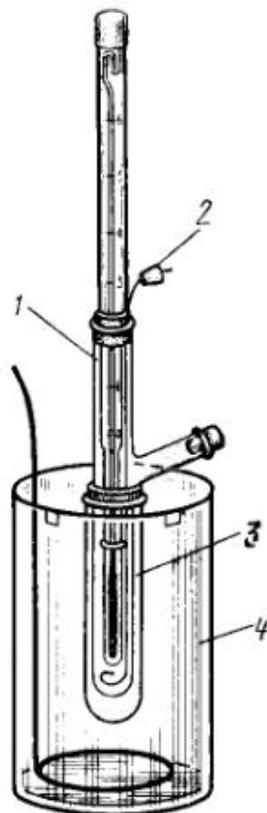


Рисунок 9 – Прибор для криоскопического определения молекулярных масс

Физический смысл криоскопических и эбуллиоскопических постоянных состоит в следующем: они показывают, на сколько градусов выше кипит и на сколько градусов ниже замерзает одномолярный раствор (содержащий 1 моль растворенного вещества на 1 кг растворителя) по сравнению с температурами кипения и замерзания чистого растворителя.

Криоскопические и эбуллиоскопические константы не зависят от природы растворенного вещества, а являются характеристиками растворителя.

После определения ΔT расчет молекулярной массы исследуемого вещества ведут по формуле:

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta t}, \quad (1.1)$$

где K – криоскопическая ($K_{кр}$) или эбуллиоскопическая ($K_{эб}$) константа растворителя;

g – масса растворенного исследуемого вещества;

G – масса растворителя;

Δt – понижение температуры замерзания (Δt_3) или повышение температуры кипения (Δt_k) [54].

1.9.2 Определение аминного числа, характеризующего содержание аминок – и иминогрупп

Навеску образца, взвешенную на аналитических весах, помещают в колбу и растворяют в 20 мл изопропилового спирта, затем добавляют 1 мл спиртового раствора индикатора бромкрезолового зеленого [57]. 5% раствор индикатора бромкрезолового зеленого готовят следующим образом: к 0,789 г бромкрезолового зеленого приливают 20 мл этанола. Затем титруют соляной кислотой приготовленный раствор. Далее титруют полученный раствор 0,1N раствором соляной кислоты до появления красно-коньячного цвета.

Определяют аминное число по формуле:

$$A.ч. = \frac{56,1 \cdot V_K \cdot N_K \cdot K}{m} \text{ (в мг КОН/г образца)}, \quad (1.2)$$

где V_K – объем соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл;

N_K – нормальность кислоты;

K – поправочный коэффициент на нормальность кислоты;

m – масса образца смолы, г;

56,1 - молекулярная масса гидроксида калия, г/моль.

ГЛАВА 2. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦИКЛОГЕКСАНОН-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Для понимания установки и порядка проведения синтеза, опишем, в общем, метод получения циклогексанон – формальдегидной смолы, который был использован при проведении опытов: на аналитических весах взвешивают расчетное количество уротропина и циклогексанона. Затем с помощью мерного цилиндра и пипетки отбирают необходимое количество изопропилового спирта и раствора соляной кислоты. Циклогексанон и уротропин последовательно загружают в круглодонную колбу, закрепленную на штативе, тщательно перемешивают и затем добавляют соляную кислоту. К установке подсоединяют обратный холодильник и нагревают реакционную смесь на обычной плитке, либо в микроволновой установке. На протяжении синтеза следят за изменением цвета и вязкости реакционной массы. Об окончании реакции судят по уменьшению интенсивности выделения аммиака и по мере заваривания смолы.

По завершении синтеза реакционную массу переносят в открытую посуду во избежание застывания в колбе. Далее проводят необходимый анализ полученной смолы.

Введем условные обозначения для синтеза: ЦГМ – смола, синтезированная под действием микроволнового излучения, ЦГТ – смола, синтезированная с помощью термического нагревания. Также введем обозначения для отобранных проб, где цифра обозначает порядковый номер пробы соответствующей смолы, например, ЦГМ – 1, ЦГМ – 2, ЦГТ – 1, ЦГТ – 2 и т.д. А смолы, синтезированные в водной среде, назовем ЦГМ – В и ЦГТ – В.

2.1 Синтез ЦГТ

В круглодонную колбу производили загрузку синтеза в последовательности: циклогексанон – 10 г., уротропин – 4,76 г.,

изопропиловый спирт (в качестве растворителя) – 50 мл., концентрированная соляная кислота (в качестве катализатора) – 1 мл. При мольном соотношении уротропин: циклогексанон, равном 1: 3. Визуально не осталось уротропина через 3 ч 13 мин. После выгрузки из колбы смола была вязкой, имела красно-коричневый цвет. В ходе синтеза было отобрано 3 разных пробы для анализа.

Протекание синтеза представлено в табл. 2.

Таблица 2 – Особенности режимов нагрева при проведении синтеза ЦГТ

| Режим плитки | Время, мин | Соответствующая мощность, Вт |
|--------------|------------|------------------------------|
| «2» | 3 ч 3 мин | 400,00 |
| «2,5» | 1 ч 18 мин | 500,00 |
| «3» | 3 ч 15 мин | 600,00 |
| «3,5» | 1 ч 37 мин | 700,00 |

Общее время = 9 ч 13 мин.

Общая мощность = 5927,7254 Вт·ч.

Далее проводили анализ полученной смолы.

Определение аминного числа ЦГТ – 1

Для начала готовили 5% раствор индикатора бромкрезолового зеленого: к 0,789 г бромкрезолового зеленого прилили 20 мл этанола. Затем приготовили анализируемый раствор смолы: взвесили 0,2 г сухой смолы на аналитических весах, растворили данное количество смолы в 20 мл изопропилового спирта и прибавили 1 мл приготовленного индикатора.

Далее титровали полученный раствор 0,1 Н раствором соляной кислоты до появления красно-коричневого цвета. Зафиксировали объем израсходованного титранта: $V_{HCl} = 8,1$ мл.

Определяли аминное число по формуле (1.2):

$$A.ч. = \frac{56,1 \cdot 8,1 \cdot 0,1 \cdot 1}{0,2} = 227,205 \text{ мг КОН/г.}$$

Определение молекулярной массы ЦГТ – 1 криоскопическим методом при использовании в качестве растворителя бензола.

Для определения молекулярной массы полученной смолы сначала использовали в качестве растворителя бензол.

В первую очередь экспериментально определили температуру замерзания чистого бензола (табл. 3).

Таблица 3 – Результаты определения температуры замерзания чистого бензола

| Температура | Соответствующий эффект |
|-------------|---|
| 5,50 °C | намерзание на стенках |
| 5,20 °C | данная температура очень долго не спадала |
| 5,10 °C | более плотное намерзание |
| 4,90 °C | практически полное замерзание бензола |
| 4,85 °C | полное замерзание |

Далее производили непосредственное определение молекулярной массы смолы.

Провели 3 опыта, результаты которых приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Результаты криоскопического определения молекулярной массы ЦГТ – 1 (при использовании в качестве растворителя бензола)

| № опыта | Масса смолы, г | Масса бензола, г | Температура полного замерзания смеси, °C | Криоскопическая константа | Полученная молекулярная масса, г/моль | Криоскопическая константа | Полученная молекулярная масса, г/моль |
|---------|----------------|------------------|--|---------------------------|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 1,043 | 15 | 4,0 | 5,7 | 414,746 | 5,12 | 418,836 |
| 2 | 1,043 | 16 | 4,0 | | 388,824 | | 392,659 |
| 3 | 0,826 | 15,641 | 3,7 | | 232,823 | | 235,119 |

Так как полученные значения молекулярной массы смолы слишком разрозненны и в справочниках приведены два коэффициента для расчета

молекулярной массы (5,07 и 5,12), был проведен дополнительный опыт с веществом известной молекулярной массы - уротропином для уточнения криоскопической константы. Но, к сожалению, данный опыт не показал удовлетворительных результатов, в ходе чего было принято решение заменить растворитель бензол для криоскопического метода определения молекулярной массы на камфору.

Определение температуры плавления и кристаллизации чистой камфоры (табл. 5)

Таблица 5 – Результаты определения температуры замерзания чистой камфоры

| Температура начала плавления (капли на стенках), °C | Температура полного расплава, °C | Температура начала кристаллизации (кристаллики на стенках), °C | Температура полного затвердевания, °C |
|---|----------------------------------|--|---------------------------------------|
| 80 | 180 | 176 | 122 |

Определение молекулярной массы ЦГТ – 1 криоскопическим методом (с использованием камфоры) (табл. 6)

Таблица 6 – Результаты криоскопического определения молекулярной массы ЦГТ – 1

| № опыта | Температура начала плавления, °C | Температура полного расплава смеси, °C | Температура начала кристаллизации, °C | Температура полного затвердевания смеси, °C |
|---------|----------------------------------|--|---------------------------------------|---|
| 1 | 69 | 162 | 157 | 140 |

Масса смолы = 1,045 г.

Масса камфоры = 12,180 г.

Потери камфоры = 1,450 г. => Масса камфоры = 10,730 г.

Рассчитываем молекулярную массу смолы по формуле (1.1):

$$M = \frac{38,5 \cdot 1,045 \cdot 1000}{10,730 \cdot 18} = 208,3074 \text{ г/моль.}$$

Определение аминного числа ЦГТ – 2

Для начала готовили 5% раствор индикатора бромкрезолового зеленого: к 0,789 г бромкрезолового зеленого прилили 20 мл этанола. Затем приготовили анализируемый раствор смолы: взвесили 0,2 г сухой смолы на аналитических весах, растворили данное количество смолы в 20 мл изопропилового спирта и прибавили 1 мл приготовленного индикатора.

Далее титровали полученный раствор 0,1 Н раствором соляной кислоты до появления красно-коньячного цвета. Зафиксировали объем израсходованного титранта: $V_{HCl} = 6,8 \text{ мл.}$

Определяли аминное число по формуле (1.2):

$$A.ч. = \frac{56,1 \cdot 6,8 \cdot 0,1 \cdot 1}{0,2} = 190,740 \text{ мг КОН/г.}$$

Определение молекулярной массы ЦГТ – 2 криоскопическим методом (табл. 7)

Таблица 7 – Результаты криоскопического определения молекулярной массы ЦГТ – 2

| № опыта | Температура начала плавления, °C | Температура полного расплава смеси, °C | Температура начала кристаллизации, °C | Температура полного затвердевания смеси, °C |
|---------|----------------------------------|--|---------------------------------------|---|
| 1 | 72 | 163 | 156 | 141 |
| 2 | 73 | 162 | 159 | 145 |

Масса смолы = 1,056 г.

Масса камфоры = 12,058 г.

Потери камфоры = 1,199 г. => Масса камфоры = 10,859 г.

Рассчитываем молекулярную массу смолы по формуле (1.1):

$$1) \quad M = \frac{38,5 \cdot 1,056 \cdot 1000}{10,859 \cdot 17} = 220,2348 \text{ г/моль;}$$

$$2) \quad M = \frac{38,5 \cdot 1,056 \cdot 1000}{10,859 \cdot 18} = 207,9995 \text{ г/моль};$$

$$3) \quad M_{cp} = \frac{220,2348 + 207,9995}{2} = 214,1172 \text{ г/моль}.$$

Определение аминного числа ЦГТ – 3

Для начала готовили 5% раствор индикатора бромкрезолового зеленого: к 0,789 г бромкрезолового зеленого прилили 20 мл этанола. Затем приготовили анализируемый раствор смолы: взвесили 0,2 г сухой смолы на аналитических весах, растворили данное количество смолы в 20 мл изопропилового спирта и прибавили 1 мл приготовленного индикатора.

Далее титровали полученный раствор 0,1 Н раствором соляной кислоты до появления красно-коньячного цвета. Зафиксировали объем израсходованного титранта: $V_{HCl} = 5,9 \text{ мл}$.

Определяли аминное число по формуле (1.2):

$$A.ч. = \frac{56,1 \cdot 5,9 \cdot 0,1 \cdot 1}{0,2} = 165,495 \text{ мг КОН/г}.$$

Определение молекулярной массы ЦГТ – 3 криоскопическим методом (табл. 8)

Таблица 8 – Результаты криоскопического определения молекулярной массы ЦГТ – 3

| № опыта | Температура начала плавления, °C | Температура полного расплава смеси, °C | Температура начала кристаллизации, °C | Температура полного затвердевания смеси, °C |
|---------|----------------------------------|--|---------------------------------------|---|
| 1 | 67 | 164 | 160 | 149 |
| 2 | 66 | 164 | 161 | 150 |

Масса смолы = 1,058 г.

Масса камфоры = 12,072 г.

Потери камфоры = 0,853 г. => Масса камфоры = 11,219 г.

Рассчитываем молекулярную массу смолы по формуле (1.1):

$$1) \quad M = \frac{38,5 \cdot 1,058 \cdot 1000}{11,219 \cdot 16} = 226,9197 \text{ г/моль};$$

$$2) \quad M = 226,9197 \text{ г/моль};$$

$$3) \quad M_{\text{ф}} = 226,9197 \text{ г/моль}.$$

Определение аминного числа ЦГТ – 4

Для начала готовили 5% раствор индикатора бромкрезолового зеленого: к 0,789 г бромкрезолового зеленого прилили 20 мл этанола. Затем приготовили анализируемый раствор смолы: взвесили 1,004 г смолы на аналитических весах, растворили данное количество смолы в 20 мл изопропилового спирта и прибавили 1 мл приготовленного индикатора.

Далее титровали полученный раствор 0,1 Н раствором соляной кислоты до появления красно-коньячного цвета. Зафиксировали объем израсходованного титранта: $V_{\text{HCl}} = 28,2 \text{ мл}$.

Определяли аминное число по формуле (1.2):

$$A.ч. = \frac{56,1 \cdot 28,2 \cdot 0,1 \cdot 1}{1,004} = 157,572 \text{ мг КОН/г}.$$

Определение молекулярной массы ЦГТ – 4 криоскопическим методом (табл. 9)

Таблица 9 – Результаты криоскопического определения молекулярной массы ЦГТ – 4

| № опыта | Температура начала плавления, °C | Температура полного расплава смеси, °C | Температура начала кристаллизации, °C | Температура полного затвердевания смеси, °C |
|---------|----------------------------------|--|---------------------------------------|---|
| 1 | 80 | 170 | 156 | 130 |
| 2 | 83 | 168 | 160 | 127 |

Масса смолы = 1,020 г.

Масса камфоры = 12,072 г.

Потери камфоры = 1,457 г. => Масса камфоры = 10,615 г.

Рассчитываем молекулярную массу смолы по формуле (1.1):

$$1) \quad M = \frac{38,5 \cdot 1,020 \cdot 1000}{10,615 \cdot 10} = 369,9482 \text{ г/моль};$$

$$2) \quad M = \frac{38,5 \cdot 1,020 \cdot 1000}{10,615 \cdot 12} = 308,2902 \text{ г/моль};$$

$$3) \quad M_{\text{ср}} = \frac{369,9482 + 308,2902}{2} = 339,1192 \text{ г/моль}.$$

Определение аминного числа ЦГТ

Для начала готовили 5% раствор индикатора бромкрезолового зеленого: к 0,789 г бромкрезолового зеленого прилили 20 мл этанола. Затем приготовили анализируемый раствор смолы: взвесили 0,25 г сухой смолы на аналитических весах, растворили данное количество смолы в 20 мл изопропилового спирта и прибавили 1 мл приготовленного индикатора.

Далее титровали полученный раствор 0,1 Н раствором соляной кислоты до появления красно-коньячного цвета. Зафиксировали объем израсходованного титранта: $V_{\text{HCl}} = 5,6 \text{ мл}$.

Определяли аминное число по формуле (1.2):

$$A.ч. = \frac{56,1 \cdot 5,6 \cdot 0,1 \cdot 1}{0,25} = 125,664 \text{ мг КОН/г}.$$

Определение молекулярной массы ЦГТ криоскопическим методом (табл. 10)

Таблица 10 – Результаты криоскопического определения молекулярной массы ЦГТ

| № опыта | Температура начала плавления, °C | Температура полного расплава смеси, °C | Температура начала кристаллизации, °C | Температура полного затвердевания смеси, °C |
|---------|----------------------------------|--|---------------------------------------|---|
| 1 | 70 | 169 | 161 | 149 |
| 2 | 69 | 170 | 161 | 147 |

Масса смолы = 1,099 г.

Масса камфоры = 12,032г.

Потери камфоры = 0,550 г. => Масса камфоры = 11,482 г.

Рассчитываем молекулярную массу смолы по формуле (1.1):

$$1) \quad M = \frac{38,5 \cdot 1,099 \cdot 1000}{11,482 \cdot 11} = 335,0026 \text{ г/моль};$$

$$2) \quad M = \frac{38,5 \cdot 1,099 \cdot 1000}{11,482 \cdot 10} = 368,5029 \text{ г/моль};$$

$$3) \quad M_{cp} = \frac{335,0026 + 368,5029}{2} = 351,7528 \text{ г/моль}.$$

2.2 Синтез ЦГМ

В круглодонную колбу производили загрузку синтеза в последовательности: циклогексанон – 10 г., уротропин – 4,76 г., изопропиловый спирт (в качестве растворителя) – 50 мл., концентрированная соляная кислота (в качестве катализатора) – 1 мл. При мольном соотношении уротропин : циклогексанон, равном 1: 3. Визуально не осталось уротропина через 1ч 41 мин. После выгрузки из колбы смола была вязкой, имела красно - коричневый цвет. В ходе синтеза было отобрано 2 разных пробы для анализа.

Протекание синтеза представлено в табл. 11.

Таблица 11 – Особенности режимов нагрева при проведении синтеза ЦГМ

| Режим МКВ-печи | Время |
|----------------|------------|
| 70 Вт | 5 мин |
| 350 Вт | 5 ч 36 мин |
| 500 Вт | 1 ч 5 мин |

Общее время = 6 ч 46 мин.

Общая мощность = 2507, 50 Вт·ч.

Далее проводили анализ полученной смолы.

Определение аминного числа ЦГМ – 1

Для начала готовили 5% раствор индикатора бромкрезолового зеленого: к 0,789 г бромкрезолового зеленого прилили 20 мл этанола. Затем приготовили анализируемый раствор смолы: взвесили 1,068 г смолы на

аналитических весах, растворили данное количество смолы в 20 мл изопропилового спирта и прибавили 1 мл приготовленного индикатора.

Далее титровали полученный раствор 0,1 Н раствором соляной кислоты до появления красно-коньячного цвета. Зафиксировали объем израсходованного титранта: $V_{HCl} = 6,4$ мл.

Определяли аминное число по формуле (1.2):

$$A.ч. = \frac{56,1 \cdot 6,4 \cdot 0,1 \cdot 1}{1,068} = 33,618 / 0,7 = 48,026 \text{ мг КОН/г.}$$

Определение молекулярной массы ЦГМ – 1 криоскопическим методом (табл. 12)

Таблица 12 – Результаты криоскопического определения молекулярной массы ЦГМ – 1

| № опыта | Температура начала плавления, °C | Температура полного расплава смеси, °C | Температура начала кристаллизации, °C | Температура полного затвердевания смеси, °C |
|---------|----------------------------------|--|---------------------------------------|---|
| 1 | 88 | 167 | 160 | 131 |
| 2 | 70 | 166 | 160 | 140 |

Масса смолы = 1,000 г.

Масса камфоры = 12,050 г.

Потери камфоры = 0,954 г => Масса камфоры = 11,096 г.

Рассчитываем молекулярную массу смолы по формуле (1.1):

$$1) \quad M = \frac{38,5 \cdot 1,000 \cdot 1000}{11,096 \cdot 13} = 266,9014 \text{ г/моль;}$$

$$2) \quad M = \frac{38,5 \cdot 1,000 \cdot 1000}{11,096 \cdot 14} = 247,8371 \text{ г/моль;}$$

$$3) \quad M_{cp} = \frac{266,9014 + 247,8371}{2} = 257,3693 \text{ г/моль.}$$

Определение аминного числа ЦГМ – 2

Для начала готовили 5% раствор индикатора бромкрезолового зеленого: к 0,789 г бромкрезолового зеленого прилили 20 мл этанола. Затем

приготовили анализируемый раствор смолы: взвесили 1,0241 г смолы на аналитических весах, растворили данное количество смолы в 20 мл изопропилового спирта и прибавили 1 мл приготовленного индикатора.

Далее титровали полученный раствор 0,1 Н раствором соляной кислоты до появления красно-коньячного цвета. Зафиксировали объем израсходованного титранта: $V_{HCl} = 11,3$ мл.

Определяли аминное число по формуле (1.2):

$$A.ч. = \frac{56,1 \cdot 11,3 \cdot 0,1 \cdot 1}{1,0241} = 61,901/0,7 = 88,430 \text{ мг КОН/г.}$$

Определение молекулярной массы ЦГМ – 2 криоскопическим методом (табл. 13)

Таблица 13 – Результаты криоскопического определения молекулярной массы ЦГМ – 2

| № опыта | Температура начала плавления, °C | Температура полного расплава смеси, °C | Температура начала кристаллизации, °C | Температура полного затвердевания смеси, °C |
|---------|----------------------------------|--|---------------------------------------|---|
| 1 | 90 | 170 | 163 | 132 |

Масса смолы = 1,008 г.

Масса камфоры = 12,018 г.

Потери камфоры = 0,962 г => Масса камфоры = 11,056 г.

Рассчитываем молекулярную массу смолы по формуле (1.1):

$$M = \frac{38,5 \cdot 1,008 \cdot 1000}{11,056 \cdot 13} = 351,0130 \text{ г/моль.}$$

Определение аминного числа ЦГМ – 3

Для начала готовили 5% раствор индикатора бромкрезолового зеленого: к 0,789 г бромкрезолового зеленого прилили 20 мл этанола. Затем приготовили анализируемый раствор смолы: взвесили 1,076 г смолы на аналитических весах, растворили данное количество смолы в 20 мл изопропилового спирта и прибавили 1 мл приготовленного индикатора.

Далее титровали полученный раствор 0,1 Н раствором соляной кислоты до появления красно-коньячного цвета. Зафиксировали объем израсходованного титранта: $V_{HCl} = 18,1$ мл.

Определяли аминное число по формуле (1.2):

$$A.ч. = \frac{56,118,1 \cdot 0,1 \cdot 1}{1,076} = 94,369/0,7 = 134,813 \text{ мг КОН/г.}$$

Определение молекулярной массы ЦГМ – 3 криоскопическим методом (табл. 14)

Таблица 14 – Результаты криоскопического определения молекулярной массы ЦГМ – 3

| № опыта | Температура начала плавления, °C | Температура полного расплава смеси, °C | Температура начала кристаллизации, °C | Температура полного затвердевания смеси, °C |
|---------|----------------------------------|--|---------------------------------------|---|
| 1 | 94 | 170 | 160 | 130 |

Масса смолы = 1,00 г.

Масса камфоры = 12,00 г.

Потери камфоры = 1,15 г => Масса камфоры = 10,85 г.

Рассчитываем молекулярную массу смолы по формуле (1.1):

$$M = \frac{38,5 \cdot 1,00 \cdot 1000}{10,85 \cdot 10} = 354,8387 \text{ г/моль.}$$

Определение аминного числа ЦГМ

Для начала готовили 5% раствор индикатора бромкрезолового зеленого: к 0,789 г бромкрезолового зеленого прилили 20 мл этанола. Затем приготовили анализируемый раствор смолы: взвесили 0,703 г смолы на аналитических весах, растворили данное количество смолы в 20 мл изопропилового спирта и прибавили 1 мл приготовленного индикатора.

Далее титровали полученный раствор 0,1 Н раствором соляной кислоты до появления красно-коньячного цвета. Зафиксировали объем израсходованного титранта: $V_{HCl} = 20,4$ мл.

Определяли аминное число по формуле (1.2):

$$A.ч. = \frac{56,1 \cdot 20,4 \cdot 0,1 \cdot 1}{0,703} = 162,794 \text{ мг КОН/г.}$$

Определение молекулярной массы ЦГМ криоскопическим методом (табл. 15)

Таблица 15 – Результаты криоскопического определения молекулярной массы ЦГМ

| № опыта | Температура начала плавления, °C | Температура полного расплава смеси, °C | Температура начала кристаллизации, °C | Температура полного затвердевания смеси, °C |
|---------|----------------------------------|--|---------------------------------------|---|
| 1 | 85 | 170 | 161 | 149 |

Масса смолы = 1,064 г.

Масса камфоры = 12,052 г.

Потери камфоры = 1,802 г => Масса камфоры = 10,250 г.

Рассчитываем молекулярную массу смолы по формуле (1.1):

$$M = \frac{38,5 \cdot 1,064 \cdot 1000}{10,250 \cdot 10} = 399,6488 \text{ г/моль.}$$

2.3 Синтез ЦГТ – В

В круглодонную колбу производили загрузку синтеза в последовательности: циклогексанон – 10 г., уротропин – 4,76 г., вода (в качестве растворителя) – 50 мл., концентрированная соляная кислота (в качестве катализатора) – 1 мл. При мольном соотношении уротропин : циклогексанон, равном 1: 3.

Общее время = 3 ч 37 мин.; общая мощность = 2281,6666 Вт·ч.

Протекание синтеза представлено в табл. 16.

Таблица 16 – Особенности режимов нагрева при проведении синтеза ЦГТ–В

| Режим плитки | Время, мин | Соответствующая мощность, Вт |
|--------------|------------|------------------------------|
| «2» | 20 мин | 400,00 |
| «3» | 9 мин | 600,00 |
| «3,5» | 9 мин | 700,00 |
| «1,5» | 3 мин | 300,00 |
| «2» | 9 мин | 400,00 |
| «3» | 1 ч 12 мин | 600,00 |
| «3,5» | 1 ч 5 мин | 700,00 |
| «4» | 30 мин | 800,00 |

Далее проводили анализ полученной смолы.

Определение аминного числа ЦГТ – В

Для начала готовили 5% раствор индикатора бромкрезолового зеленого: к 0,789 г бромкрезолового зеленого прилили 20 мл этанола. Затем приготовили анализируемый раствор смолы: взвесили 0,2 г смолы на аналитических весах, растворили данное количество смолы в 20 мл изопропилового спирта и прибавили 1 мл приготовленного индикатора.

Далее титровали полученный раствор 0,1 Н раствором соляной кислоты до появления красно-коньячного цвета. Зафиксировали объем израсходованного титранта: $V_{HCl} = 5,85$ мл.

Определяли аминное число по формуле (1.2):

$$A.ч. = \frac{56,1 \cdot 5,85 \cdot 0,1 \cdot 1}{0,2} = 164,093 \text{ мг КОН/г.}$$

Определение молекулярной массы ЦГТ – В криоскопическим методом (табл. 17)

Таблица 17 – Результаты криоскопического определения молекулярной массы ЦГТ – В

| № опыта | Температура начала плавления, °C | Температура полного расплава смеси, °C | Температура начала кристаллизации, °C | Температура полного затвердевания смеси, °C |
|----------------|---|---|--|--|
| 1 | 68 | 167 | 161 | 148 |

Масса смолы = 1,053 г.

Масса камфоры = 12,034 г.

Потери камфоры = 0,976 г => Масса камфоры = 11,058 г.

Рассчитываем молекулярную массу смолы по формуле (1.1):

$$M = \frac{38,5 \cdot 1,053 \cdot 1000}{11,058 \cdot 13} = 282,0130 \text{ г/моль.}$$

2.4 Синтез смолы ЦГМ – В

В круглодонную колбу производили загрузку синтеза в последовательности: циклогексанон – 10 г., уротропин – 4,76 г., вода (в качестве растворителя) – 50 мл., концентрированная соляная кислота (в качестве катализатора) – 1 мл. При мольном соотношении уротропин : циклогексанон, равном 1: 3.

Протекание синтеза представлено в табл. 18.

Таблица 18 – Особенности режимов нагрева при проведении синтеза ЦГМ – В

| Режим МКВ-печи | Время |
|-----------------------|--------------|
| 70 Вт | 1 ч 6,5 мин |
| 210 Вт | 45,5 мин |

Общее время = 1 ч 52 мин.

Общая мощность = 236,8333 Вт·ч.

Далее проводили анализ полученной смолы.

Определение аминного числа ЦГМ – В

Для начала готовили 5% раствор индикатора бромкрезолового зеленого: к 0,789 г бромкрезолового зеленого прилили 20 мл этанола. Затем приготовили анализируемый раствор смолы: взвесили 0,2 г смолы на аналитических весах, растворили данное количество смолы в 20 мл изопропилового спирта и прибавили 1 мл приготовленного индикатора.

Далее титровали полученный раствор 0,1 Н раствором соляной кислоты до появления красно-коньячного цвета. Зафиксировали объем израсходованного титранта: $V_{HCl} = 5,5 \text{ мл}$.

Определяли аминное число по формуле (1.2):

$$A.ч. = \frac{56,1 \cdot 5,5 \cdot 0,1 \cdot 1}{0,2} = 154,275 \text{ мг КОН/г.}$$

Определение молекулярной массы ЦГМ – В криоскопическим методом (табл. 19)

Таблица 19 – Результаты криоскопического определения молекулярной массы ЦГМ – В

| № опыта | Температура начала плавления, °C | Температура полного расплава смеси, °C | Температура начала кристаллизации, °C | Температура полного затвердевания смеси, °C |
|---------|----------------------------------|--|---------------------------------------|---|
| 1 | 82 | 167 | 160 | 146 |
| 2 | 80 | 166 | 159 | 147 |

Масса смолы = 1,091 г.

Масса камфоры = 12,081 г.

Потери камфоры = 0,868 г => Масса камфоры = 11,213 г.

Рассчитываем молекулярную массу смолы по формуле (1.1):

$$1) \quad M = \frac{38,5 \cdot 1,091 \cdot 1000}{11,213 \cdot 13} = 288,1511 \text{ г/моль};$$

$$2) \quad M = \frac{38,5 \cdot 1,091 \cdot 1000}{11,213 \cdot 14} = 267,5689 \text{ г/моль};$$

$$3) \quad M_{cp} = \frac{288,1511 + 267,5689}{2} = 277,8600 \text{ г/моль.}$$

Полученные результаты сведены в общую табл. 20.

Таблица 20 – Результаты экспериментальной части

| № синтеза | Соответствующая мощность, Вт·ч | Время | Аминное число, мг КОН/г | Молекулярная масса, г/моль |
|------------------|---------------------------------------|--------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| ЦГТ – 1 | 1303,3333 | 3 ч 13 мин | 227,205 | 208,3 |
| ЦГТ – 2 | 2390,0000 | 5 ч 13 мин | 190,740 | 214,1 |
| ЦГТ – 3 | 3633,3333 | 7 ч 13 мин | 165,495 | 226,9 |
| ЦГТ – 4 | 4951,6666 | 8 ч 34 мин | 157,572 | 339,1 |
| ЦГТ | 5927,7154 | 9 ч 13 мин | 125,664 | 351,8 |
| ЦГМ – 1 | 795,6667 | 3 ч 40 мин | 48,026 | 257,4 |
| ЦГМ – 2 | 1295,6667 | 4 ч 40 мин | 88,430 | 351,0 |
| ЦГМ – 3 | 1795,6667 | 5 ч 40 мин | 134,813 | 354,8 |
| ЦГМ | 2507,5000 | 6 ч 46 мин | 162,794 | 399,6 |
| ЦГТ – В | 2281,6666 | 3 ч 37 мин | 164,093 | 282,0 |
| ЦГМ – В | 236,8335 | 1 ч 52 мин | 154,275 | 277,9 |

Исходя из результатов экспериментальной части, были построены зависимости молекулярной массы от затрачиваемой энергии и аминного числа от затрачиваемой энергии (рис. 10 и 11).

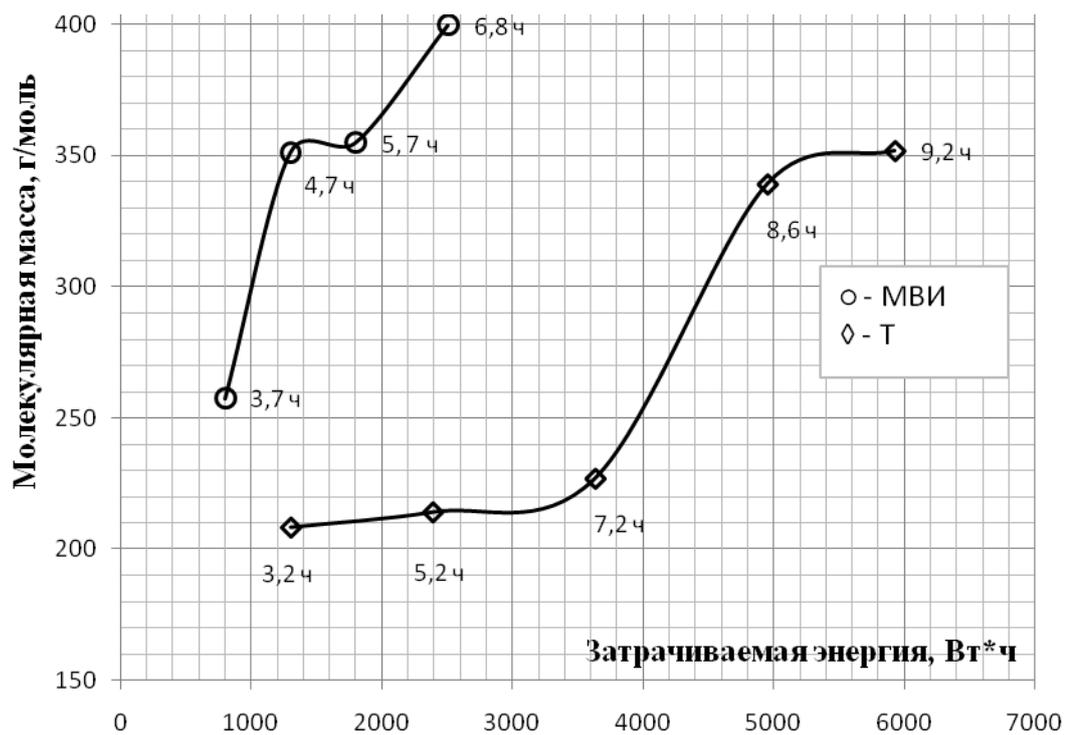


Рисунок 10 – Зависимость молекулярной массы от затрачиваемой энергии

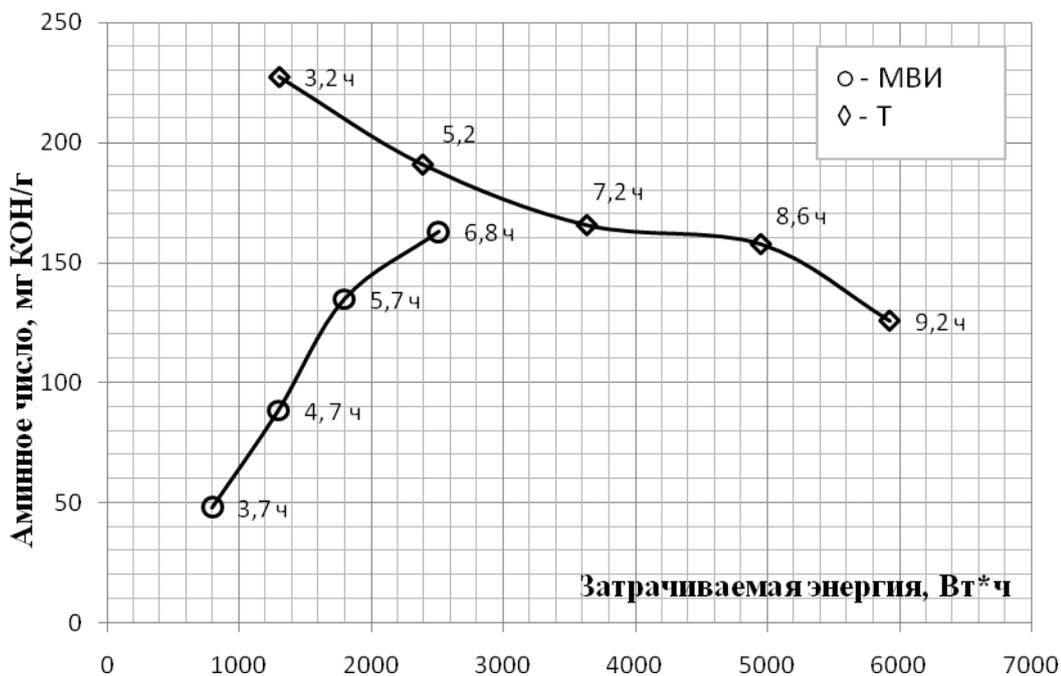


Рисунок 11 – Зависимость аминного числа от затрачиваемой энергии

ГЛАВА 3. ЭКОЛОГО – ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РАБОТЫ

3.1 Материальный баланс на 1 тонну реакционной массы

Загрузку реагентов синтеза производили в следующей последовательности:

Циклогексанон (Ц) = 10 г.

Изопропиловый спирт (i-PrOH) = 47,4 г.

Соляная кислота (HCl) = 1,19 г.

Уротропин (У) = 4,76 г.

Масса всей реакционной смеси (РС) = 63,35 г.

Далее рассчитали процентный массовый состав реагентов по формуле:

$$w\%(реагента) = \frac{m(реагента)}{m(РС)} \cdot 100\%, \quad (3.1)$$

где $w\%(реагента)$ - массовая доля реагента в реакционной смеси, %;

$m(реагента)$ - масса соответствующего реагента, г;

$m(РС)$ - масса реакционной смеси, г.

Отсюда:

$$w\%(Ц) = \frac{m(Ц)}{m(РС)} \cdot 100\% = \frac{10г}{63,35г} \cdot 100\% = 15,8\%;$$

$$w\%(i-PrOH) = \frac{m(i-PrOH)}{m(РС)} \cdot 100\% = \frac{47,4г}{63,35г} \cdot 100\% = 74,8\%;$$

$$w\%(HCl) = \frac{m(HCl)}{m(РС)} \cdot 100\% = \frac{1,19г}{63,35г} \cdot 100\% = 1,9\%;$$

$$w\%(У) = \frac{m(У)}{m(РС)} \cdot 100\% = \frac{4,76г}{63,35г} \cdot 100\% = 7,5\%.$$

Пересчитали массы реагентов на 1000 кг реакционной массы по формуле:

$$m'(реагента) = \frac{w\%(реагента)}{100\%} \cdot 1000, \quad (3.2)$$

где $m'(реагента)$ - масса соответствующего реагента, пересчитанная на тонну реакционной массы.

$$m'(Ц) = \frac{w\%(Ц)}{100\%} \cdot 1000 = \frac{15,8\%}{100\%} \cdot 1000 = 158 \text{ кг};$$

$$m'(i-PrOH) = \frac{w\%(i-PrOH)}{100\%} \cdot 1000 = \frac{74,8\%}{100\%} \cdot 1000 = 748 \text{ кг};$$

$$m'(HCl) = \frac{w\%(HCl)}{100\%} \cdot 1000 = \frac{1,9\%}{100\%} \cdot 1000 = 19 \text{ кг};$$

$$m'(У) = \frac{w\%(У)}{100\%} \cdot 1000 = \frac{7,5\%}{100\%} \cdot 1000 = 75 \text{ кг}.$$

Полученный материальный баланс свели в табл. 21.

Таблица 21 – Материальный баланс на 1 тонну реакционной смеси

| Наименование компонента | Приход | | Наименование компонента | Расход | |
|-------------------------|--------|---------|---------------------------------------|--------|---------|
| | т, кг | %, масс | | т, кг | %, масс |
| Циклогексанон | 158 | 15,8 | Циклогексанон – формальдегидная смола | 359 | 35,9 |
| Изопропиловый спирт | 748 | 74,8 | Изопропиловый спирт | 641 | 64,1 |
| Соляная кислота | 19 | 1,9 | | | |
| Уротропин | 75 | 7,5 | | | |
| Σ реагентов | 1000 | 100 | Σ продуктов | 1000 | 100 |

Энергия, затрачиваемая на синтез при микроволновом излучении, равна: $P_{МКВ} = 1795,67 \text{ Вт} \cdot \text{ч}$ – на 63,35 г реакционной смеси.

Энергия, затрачиваемая на синтез при обычном нагревании на плитке, равна: $P_t = 4951,73 \text{ Вт} \cdot \text{ч}$ – на 63,35 г реакционной смеси.

Для пересчета энергии на 1000 кг реакционной смеси, вычислили коэффициент по формуле:

$$k = \frac{1000000P}{m(PC)} \quad (3.3)$$

Подставив соответствующие данные в формулу (3.3), получим:

$$k = \frac{1000000\text{г}}{63,35\text{г}} = 15785,32.$$

Далее рассчитали количество энергии, необходимое для синтеза с массой реакционной смеси 1000 кг по формулам:

$$P'_{МКВ} = P_{МКВ} \cdot k; \quad (3.4)$$

$$P'_t = P_t \cdot k, \quad (3.5)$$

где $P'_{МКВ}$ - энергия, необходимая для микроволнового синтеза с массой реакционной смеси 1000 кг, Вт·ч;

P'_t - энергия, необходимая для термического синтеза с массой реакционной смеси 1000 кг, Вт·ч;

$P_{МКВ}$ и P_t - энергия, затрачиваемая на микроволновый и термический синтезы, соответственно, на 63,35 г реакционной смеси, Вт·ч;

k – коэффициент для пересчета энергии.

Подставив необходимые значения в формулы (3.4) и (3.5), получим:

$$P'_{МКВ} = 1795,67 \cdot 15785,32 = 283452256 \text{ Вт} \cdot \text{ч} = 28,3 \text{ МВт} \cdot \text{ч};$$

$$P'_t = 4951,73 \cdot 15785,32 = 781646426 \text{ Вт} \cdot \text{ч} = 78,2 \text{ МВт} \cdot \text{ч}.$$

Рассчитали разницу между мощностью, затрачиваемой на синтез при обычном нагревании на плитке, и мощностью, затрачиваемой на синтез при микроволновом излучении, на 1000 кг реакционной смеси по формуле:

$$\Delta P = P'_t - P'_{МКВ}; \quad (3.6)$$

$$\Delta P = 78,2 - 28,3 = 49,9 \text{ МВт} \cdot \text{ч}.$$

В 2010 году 1 Гкал пара стоил 676 рублей [58]. Учитывая инфляцию с 2010 по 2015 гг, 1 Гкал пара на сегодняшний день стоит 1141 рубль [59].

При условии того, что 1 кал = 4,3 Дж и 1 МВт·ч = $3,6 \cdot 10^9$ Дж:

$$1 \text{ МВт} \cdot \text{ч} = \frac{3,6 \cdot 10^9}{4,3} = 0,8 \cdot 10^9 \text{ кал} = 0,8 \text{ Гкал}.$$

$$\text{Тогда } 49,9 \text{ МВт} \cdot \text{ч} = 49,9 \cdot 0,8 = 39,9 \text{ Гкал}.$$

Рассчитаем эквивалентную стоимость данному расчетному количеству энергии:

$$39,9 \text{ Гкал} = 39,9 \cdot 1141 = 45549 \text{руб/ тонну реакц.смеси.}$$

Исходя из полученного результата, можно сделать вывод, что применение микроволнового излучения позволяет не только сократить время проведения самого синтеза, но и экономить энергопотребление, при этом не оказывая отрицательного влияния на качество и выход продукта.

3.2 Расчет сокращения эмиссии CO₂

Согласно данным по выбросам CO₂ для мини-ТЭЦ с газотурбинным двигателем [60], 1 МВт*ч энергии соответствует эмиссия CO₂ 1,2 кг/ч.

Используя приведенные данные, рассчитаем эквивалентное количество сокращения выброса CO₂, соответствующее полученному сокращению затрат энергетических ресурсов:

Так как $\Delta P = 49,9 \text{ МВт} \cdot \text{ч}$ и $1 \text{ МВт} \cdot \text{ч} = 1,2 \text{ кг}$ эмиссии CO₂, то можно составить следующую пропорцию:

$$\begin{aligned} 1,2 \text{ кг/ч} &- 1 \text{ МВт} \cdot \text{ч} \\ x \text{ кг/ч} &- 49,9 \text{ МВт} \cdot \text{ч} \end{aligned}$$

Отсюда $x = 59,9 \text{ кг/ч}$.

Следовательно, при использовании микроволнового излучения эмиссия CO₂ в атмосферный воздух сокращается на 59,9 кг/ч по сравнению с обычным термическим нагревом. Это очень важный фактор, так как углекислый газ является парниковым газом.

3.3 Воздействие микроволнового излучения и методы защиты от него

Сверхвысокочастотные (СВЧ) излучения могут вызывать следующие отрицательные воздействия [61]:

- Выделение тепловой энергии в тканях организма;
- Морфологические изменения тканей и органов (изменения внешнего вида и строения);
- Изменение регуляторной функции нервной системы.

Излучения с длинами волн короче 10 см в основном поглощаются слоем кожи. Это влечет за собой выделение большого количества тепловой энергии. При попадании СВЧ излучения на облучаемую поверхность, происходит частичное поглощение поступающей энергии тканями человека, в результате чего в них возбуждаются высокочастотные токи, которые нагревают организм [62].

Так как срабатывает реакция механизма терморегуляции, следует усиление циркуляции крови. Если облучение локально, то возможен быстрый отвод тепла от разогретых участков. При общем же облучении такой возможности нет, следовательно оно является более опасным, чем локальное.

Известен факт, что повышение температуры тела более чем на 1°C отрицательно отражается на состоянии организма. Поэтому пороговая интенсивность электромагнитных полей с точки зрения теплового эффекта составляет [61]:

- На частоте 3 ГГц — 10 мВт/см²;
- На частоте 10 ГГц — 5..10 мВт/см².

Поскольку циркуляция крови выполняет роль охлаждающего фактора, то в органах, которые обеднены кровеносными сосудами, тепловой эффект выражен наиболее ярко [62]. В первую очередь — в хрусталике глаза, вызывая его помутнение и разрушение. К сожалению, эти изменения являются необратимыми.

Наибольшей поглощательной способностью обладают ткани, содержащие большое количество жидкого компонента: крови, лимфы, слизистой желудка, кишечника, хрусталика глаза.

В результате могут наблюдаться следующие эффекты:

- изменения в крови и щитовидной железе;
- снижение эффективности адаптационных и обменных процессов;
- изменения в психической сфере, которые могут привести к депрессивным состояниям, а у людей с неустойчивой психикой спровоцировать склонность к суициду.

Микроволновое излучение обладает кумулятивным эффектом или кумуляцией. То есть если в первое время его воздействие проходит бессимптомно, то со временем начинают формироваться патологии. Вначале они проявляются в учащении головных болей, быстрой утомляемости, нарушениях сна, повышении артериального давления, сердечных болях.

Морфологические изменения чаще всего наблюдаются в тканях периферической и центральной нервной системы [61]. При этом нарушаются их регуляторные функции, что вызывает нарушения нервных связей в организме или даже изменение структуры самих нервных клеток.

Морфологические изменения в крови выражаются в изменении её состава. Такие изменения возникают при воздействии как сантиметровых, так и дециметровых длин волн.

Другим видом изменений, вызываемых воздействием электромагнитных полей, являются изменения регуляторной функции нервной системы.

Это выражается в следующих нарушениях:

- Нарушения ранее выработанных условных рефлексов;
- Нарушения характера и интенсивности физиологических и биохимических процессов в организме;
- Нарушения функций различных отделов нервной системы;
- Нарушения нервной регуляции сердечно-сосудистой системы.

Сверхвысокочастотные поля с интенсивностями значительно ниже теплового порога могут вызывать истощение нервной системы. При этом изменения в сердечно-сосудистой деятельности выражаются в гипотонии, брадикардии, что приводит к изменениям состава крови, изменениям печени, селезенки.

Наиболее общим эффектом действия на организм СВЧ излучений малых уровней (единицы мВт) является дезадаптация — нарушение механизмов адаптации, регулирующих приспособительные реакции

организма к изменениям условий внешней среды (к теплу, холоду, шуму, психологическим травмам и т.д.) [63].

Механизм и последствия нетеплового воздействия электромагнитного излучения микроволнового диапазона на биологические объекты еще недостаточно изучены, несмотря на большое количество публикаций, посвященных этой проблеме [13].

В настоящий момент выяснено, что микроволновое излучение не является ионизирующим, как, например, рентгеновское или гамма-излучение, поэтому явной радиоактивной угрозы для человека оно не представляет. Прямое же воздействие излучения на человека, оказывающего негативное влияние, предотвращает конструкция современных микроволновых печей: они оснащены надежной системой защиты, которая исключает распространение микроволн за пределы рабочей камеры. Это и автоматическое отключение печки при открытии её дверцы, и защитная металлическая сетка на дверцах печи, и прочный герметичный корпус [64].

Для количественной оценки опасности введено понятие плотности излучения и допустимой нормы облучения. В нашей стране этот стандарт взят с десятикратным «запасом прочности» и равен 10 микроватт на сантиметр (10 мкВт/см), то есть мощность потока СВЧ энергии, на рабочем месте человека не должна превышать 10 мкВт на каждый сантиметр поверхности [62].

Что касается микроволнового нагревательного оборудования, то в настоящее время определены санитарные нормы при работе на нем и меры защиты от паразитного излучения. В утвержденных санитарных нормах показателем измерения является плотность излучения. Стандарт, разработанный Американским национальным Институтом стандартов (ANSI), определяет безопасным уровень плотности мощности в 10 мВт/см². Для бытовых микроволновых печей этот уровень установлен в 1 мВт/см² на расстоянии 5 см от источника излучения. Для промышленных микроволновых установок допустимый уровень плотности излучения в

зависимости от продолжительности воздействия регламентируется СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96 (табл. 22) [65].

Таблица 22 – Предельно допустимые уровни плотности потока энергии (ПДУ)

| Продолжительность воздействия, ч | ПДУ, мВт/см² | Продолжительность воздействия, ч | ПДУ, мВт/см² |
|---|--------------------------------|---|--------------------------------|
| 8,0 | 0,025 | 3,5 | 0,057 |
| 7,5 | 0,027 | 3,0 | 0,067 |
| 7,0 | 0,029 | 2,5 | 0,080 |
| 6,5 | 0,031 | 2,0 | 0,100 |
| 6,0 | 0,033 | 1,5 | 0,133 |
| 5,5 | 0,036 | 1,0 | 0,2 |
| 5,0 | 0,040 | 0,5 | 0,4 |
| 4,5 | 0,044 | 0,25 | 0,8 |
| 4,0 | 0,050 | 0,2 и менее | 1,0 |

Мероприятия защиты от СВЧ излучений можно разделить на три большие группы [63]:

- Организационные;
- Технические;
- Санитарно-профилактические.

Основными возможными организационными мероприятиями, целью которых является ослабление воздействия СВЧ излучений на персонал лабораторий и испытательных участков, являются:

- ограничение времени работы СВЧ установок, создающих потоки электромагнитной энергии значительной интенсивности;
- защита расстоянием (удаление излучающих источников от мест расположения людей);
- проведение настроечных работ в те часы, когда на участке присутствует минимальное количество людей, непосредственно не связанных с данными работами;

- по возможности частая смена персонала, непосредственно обслуживающих работу СВЧ устройств;
- проведение инструктажа о правилах техники безопасности в поле СВЧ (не реже одного раза в квартал);
- широкое применение средств наглядного предупреждения (плакаты, инструкции на стенах и т.п.).

Целью технических мероприятий является разработка новых и использование уже существующих средств защиты от воздействий СВЧ излучений.

Различают коллективные, локальные и индивидуальные средства защиты.

Коллективные средства защиты призваны обеспечить безопасность больших групп людей при работе мощных радиотехнических систем.

В лабораторных условиях широко применяются локальные средства защиты, которые представляют собой различного вида экраны.

Основная задача защитных экранов — существенно ослабить интенсивность излучения, особенно в направлении нахождения людей. Применяют экраны, изготовленные из радиопоглощающих и радиоотражающих материалов.

Наибольшее ослабление СВЧ излучений дают сплошные металлические экраны. Сетчатые экраны дают меньшее ослабление, но они дешевле, легче, удобнее в работе. Через сетчатый экран можно наблюдать за работой расположенных за ним устройств.

Защитные экраны подразделяются на отражающие и поглощающие.

Отражательные экраны выполняются из листового металла, металлической сетки и металлизированной ткани. Арсенал защитных экранов достаточно разнообразен. Это листовые экраны из однородного металла и многослойные пакеты, включающие слои изоляционных и поглощающих материалов (шунгита, углеродистых соединений) и т. д.

Распространяющееся по всему помещению и выходящее за его пределы электромагнитное излучение можно считать фактором, ухудшающим состояние окружающей среды. При таком подходе к вопросам защитных мероприятий ограничения, направленные на снижение интенсивности СВЧ излучений, можно считать мероприятиями по охране окружающей среды.

К средствам индивидуальной защиты от электромагнитного излучения относятся очки, халаты, комбинезоны. Комбинезоны и халаты изготавливаются из трёх слоёв ткани. Наружный и внутренний слои делают из хлопчатобумажной ткани. Средний, защитный, слой изготавливается из радиотехнической ткани, имеющей проводящую металлическую сетку. Защита глаз от вредного воздействия СВЧ излучения осуществляется применением очков, вмонтированных в капюшон комбинезона или используемых отдельно. Стекла очков покрыты двуокисью свинца PbO_2 , что позволяет ослабить мощность излучения на 22 дБ (т.е. более чем в 100 раз) при сохранении прозрачности стекла [61]. Ношение защитных обязательно при облучении в 1 мкВт/см [62].

Ношение спецодежды снижает уровень облучения в 100–1000 раз.

Микроволновое излучение низкой мощности применяется в медицине для лечения некоторых видов заболеваний, основанного на избирательном нагреве микроволнами тканей организма человека [66]. Среди специфических действий микроволновых лучей встречается термин стимуляция, то есть улучшение под их влиянием общего состояния организма или чувствительности его органов [62]. То есть воздействие СВЧ-излучения на человека может быть и полезным. Терапевтическое свойство микроволнового излучения основано на его биологическом действии при физиотерапии.

Излучения, исходящие от специализированного медицинского генератора, проникает в организм человека на заданную глубину, вызывая

прогревание тканей и целую систему полезных реакций. Сеансы СВЧ-процедур оказывают болеутоляющее и противовосудное действие.

Их с успехом используют для лечения фронтита и гайморита, невралгии тройничного нерва.

Для воздействия на эндокринные органы, органы дыхания, почки, и лечения гинекологических заболеваний используют микроволновое излучение с большей проникающей способностью.

Исследование влияния СВЧ-излучения на организм человека начались несколько десятилетий назад. Накопленных знаний достаточно, чтобы быть уверенными в безвредности естественного фона этих излучений для человека.

Разнообразные генераторы этих частот, создают дополнительную дозу воздействия. Однако, их доля очень мала, а, используемая защита достаточно надёжна. Поэтому фобии об их огромном вреде не более чем миф, если соблюдаются все условия эксплуатации и защиты от промышленных и бытовых источников микроволновых излучателей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Был выполнен ряд синтезов циклогексанон – формальдегидной смолы при использовании микроволнового излучения и с помощью обычного термического нагрева.

В результате исследования были выявлены следующие преимущества синтеза с применением микроволнового излучения над термическим нагревом:

- происходит сокращение времени синтеза в 1,5 раза;
- затраты энергии уменьшаются более, чем в 2 раза;
- эмиссия CO₂ в атмосферный воздух сокращается на 59,9 кг/ч;
- значительная экономия в денежном эквиваленте, которая составляет 45 549 руб;
- реагенты намного быстрее вступают в реакцию друг с другом: уротропин быстрее вступает во взаимодействие по мере его разложения, молекулярная масса и аминное число быстрее достигают высоких значений.

По полученным результатам работы можно сделать вывод, что при применении микроволнового излучения по сравнению с обычным термическим нагревом происходило заметное уменьшение времени проведения реакции и, следовательно, сокращение потребляемой мощности, что является очень важным экономическим фактором для химических предприятий. Наряду с этим, микроволновое излучение не оказывало никаких отрицательных воздействий ни на качество продукта, ни на его выход. Следовательно, микроволновое излучение может стать прекрасной альтернативой термическому нагреву в процессе получения синтетических смол как в лабораторных условиях, так и в промышленности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Капкин В.Д., Савинецкая Г.А., Чапурин В.И. Технология органического синтеза. – М.: Химия, 1987.
2. Макаров В.Г., Коптенармусов В.Б. Промышленные термопласты: справочник.– М. – 2003.
3. Сорокин М.Ф., Шоде Л.Г., Кочнова З.А. Химия и технология плёнкообразующих веществ. Учебник для вузов. - М.: Химия, 1981.
4. Токарева О.Ф., Вилипп Е.М. Технология и оборудование древесных плит. – Томск: ТГАСУ, 2010. – 63 с.
5. Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В. Производство изделий из полимерных материалов. – Профессия, 2004. – 464 с.
6. Odian G., Principles of Polymerization, John Wiley and Sons, New York, 1981.
7. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – т.1, 1224 с.
8. [Электронный ресурс]. URL:http://himpost.ru/index.php?issue_id=5&cat=1&id=24.
9. [Электронный ресурс]. URL:<http://ya-sorbi.prom.ua/p2015448-tsiklogeksanon-formaldegidnaya-smola.html>.
10. Доронин Ю.Г., Свиткина М.М., Мирошниченко С.Н. Синтетические смолы в деревообработке. – М.: Лесная промышленность, 1979. – 24 с.
11. Николаев А.Ф. Технология пластических масс.- Л.: Химия, 1977.
12. [Электронный ресурс]. URL:<http://fanmash.yartpp.ru/process/j5.htm>.
13. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. – М.: Химия, 2003. – 88 с.
14. Stadler A, Yousefi B H., Dallinger D., Walla P., Vander Eycken E., Kaval N., Kappe C.O., Scalability of microwave-assisted organic synthesis. From

single-mode to multimode parallel batch reactors. *Org. Process Res. Dev.*, 707-716, 2003.

15. Kappe C.O., Dallinger D., Murphree S. S., *Practical microwave synthesis for organic chemists - Strategies, instruments, and protocols*. 1 st Ed. Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.

16. Wiesbrock F., Hoogenboom R., Schubert U. S., *Microwave-Assisted Polymer Synthesis: State-of-the-Art and Future Perspectives*. *Macromol. Rapid Commun.*, 2004.

17. Hayes B. L., *Recent Advances in Microwave-Assisted Synthesis*. *Aldrichimica Acta*, 2004.

18. Бердоносков С.С., Бердонослова Д.Т., Знаменская И.В. *Микроволновое излучение в химической практике*. – М.: Хим. технология. - 2000.

19. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С. *Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов*. – М.: Химия, 2003. – 10 с.

20. Михеев А.Н., Панкрушина Н.А. Особенности и возможности микроволновой химии//*Наука в Сибири* – 2010 – №21 – 9 с.

21. Sekhon B. S., *Microwave-Assisted Pharmaceutical Synthesis: An Overview*. *Int.J. PharmTech Res.*, 2010.

22. Lidström P., Westman J., Lewis A., *Enhancement of combinatorial chemistry by microwave-assisted organic synthesis*. *Comb. Chem. High Throughput Screening*, 5: 441-458, 2002.

23. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю. *Применение энергии микроволнового излучения для интенсификации химических, физико-химических и химико-технологических процессов*. / Тезисы докладов XX Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии». – Минск: Институт химии новых материалов, 2007.

24. Bajia S., Sharma R., Bajia B., *Solid-State Microwave Synthesis of*

Melamine-Formaldehyde Resin. E-Journal of Chemistry, 2009.

25. Шавшукова С. Ю., Масленников С. И. Применение микроволнового излучения в органических реакциях // Материалы XXXXVII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Т. 1.– Уфа: УГНТУ. – 1996.

26. Bajia S. C., Swarnkar P., Kumar S., Vajia B., Microwave Assisted Synthesis of Phenol-Formaldehyde Resole. E-Journal of Chemistry, 2007.

27. Горбунова Т.К., Туркина С. П. Производство фенол-формальдегидных смол. М.: Химия, 1982.

28. Yanagawa H., Kojima K., Ito M., Handa N., Mol J. Evol. 1990, 31, 180.

29. Imai Y., Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.) 1995,36,711.

30. Watanabe S., Hayama K., Park K. H., Kakimoto M., Imai Y., Macromol. Chem. RapidCommun.1993, 14, 481.

31. Park K. H., S. Watanabe, M. Kakimoto, Y. Imai, Polym. J. 1993, 25, 209.

32. Mallon F. K., Ray W. H., Appl J. Polym. Sci. 1998, 69, 1203.

33. Pourjavadi A., Zamanlu M. R., Zohuriaan-Mehr M. J., Angew. Macromol. Chem. 1999, 269, 54.

34. Imai Y., Nemoto H., Kakimoto M., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1996, 34, 701.

35. Lu J., Chen N., Ji S., Sun Z., Ding M., Zhu X., J. Appl. Polym. Sci. 2001, 82, 1356.

36. Lewis D.A., Summers J. D., Ward T. C., McGrath J. E., J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1992, 30, 1647.

37. Lu J., Tang X., Zhang Z., Li N., Li H., Wang L., Zhu X., www.chemistrymag.org 2003, 5, 10.

38. Mallon F.K., Ray W. H., J. Appl. Polym. Sci. 1998, 69, 1203.

39. Pieliowski J., Penczek P., Bogdal D., Wolff E., Gorczyk J., Microwave assisted synthesis of unsaturated polyester resins. *Polimery*, 2004.
40. Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. Ю., Латыпова Ф. Н. Развитие работ по нетрадиционным источникам энергии. // *Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Материалы VII Международной научной конференции.* – Уфа: Реактив. – 2006.
41. [Электронный ресурс]. URL: <http://grandtekco.ru/profile/chemical-industry/161818/0>.
42. Adams M.M., Bats J. W., Nikolaus N. V., Witvrouw M., Debyser Z. E., Engels J. W., Microwave-assisted synthesis of fluoroquinolones and their nucleosides as inhibitors of HIV integrase. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 71: 978 - 990, 2006.
43. Sandoval W.N., Pham V.C., Lill J. R., Recent developments in microwave-assisted protein chemistries – can this be integrated into the drug discovery and validation process? *Drug Discovery Today*, 13: 1075-1081, 2008.
44. Ghani S.B. A., Weaver L., Zidan Z. H., Ali H. M., Keevil C. W., Brown R. C. D., Microwave assisted synthesis and antimicrobial activities of flavonoid derivatives. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 18: 518-522, 2008.
45. Mourad A.E., Aly A.A., Farag H. H., Beshr E.A., Microwave assisted synthesis of triazoloquinazolinones and benzimidazoquinazolinones. *Beilstein J. Org. Chem.*, 3:11, 2007.
46. Иванова, В.Н. Технология резиновых изделий./В.Н. Иванова, Л.А. Алешунин. – Л.: Химия. – 1988.
47. Архангельский Ю.С., Девяткин И.И. Сверхвысокочастотные нагревательные установки для интенсификации технологических процессов. – Саратов: Саратов. гос. ун-т, 1983.
48. Синтетические смолы на основе циклогексанона и гексаметилентетрамина / Глухов П.А., Писарева В.С., Завражнов Я.Ю., Сабитов С.С.//*Башкирский химический журнал.* – 2012. – № 5. – 25 – 28 с.

49. Шайбер И. Химия и технология искусственных смол. – М. – 1949.
50. Минуленко, Л.И. Активаторы вулканизации. / Л.И. Минуленко, Н.А. Бояркина, Л.Е. Заикина. // Сырье и материалы для производства РТИ. - 2001.
51. Xiaoqing Zhang, M. Looney, D. Solomon and A, Whittaker // Polymer. 1997.- V. 38, N. 23, 5835-5848.
52. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. – М.: Химия. – 1974.
53. Бурдынь Т.А. Химия нефти, газа и пластовых вод / Т.А. Бурдынь, Ю.Б. Закс. – М.: Наука. – 2005. – 25 с.
54. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия: Учебник для сельскохозяйственных вузов. – 2 – е изд., перераб. и доп. – М: Высш. шк. – 1983.
55. Вилков Л. В., Пентин Ю, А. Физические методы исследования в химии. – М. – 1987.
56. Глинка Н.Л. Общая химия. –М.: Химия. – 1965.
57. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений изд. 2-е доп. – М.: Химия. – 1975.
58. [Электронный ресурс]. URL: <http://bvf.ru/forum/archive/index.php/t-525740.html>
59. Уровень инфляции в Российской Федерации [Электронный ресурс].URL: уровень-инфляции.рф.
60. Экологический портал [Электронный ресурс]. URL: www.econews.uz.
61. Крылов В.В., Юрченкова Т.П. Защита от электромагнитных излучений. – М.: Советское радио. – 1972.
62. [Электронный ресурс]. URL:<http://otravleniya.net/izluchenie/mikrovolnovoe-izluchenie-vred-i-polza-dlya-cheloveka.html>.

63. Минин Б.А. СВЧ и безопасность человека. – М. – Советское радио. – 1972.

64. MEDINTERES.RU – Просто о сложном в мире медицины [Электронный ресурс]. URL: <http://medinteres.ru/interesnyiefaktyi/microvolnova-resh-rochemu-boyatsya-eyo.html>.

65. Сапунов Г. С. Ремонт микроволновых печей. – М.: Солон-Р. – 2000. – 268 с.

66. Клингер Г. Г. Сверхвысокие частоты. Основы и применение техники СВЧ. – М.: Наука, 1969. – 272 с.