

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии
(наименование института полностью)
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»
(наименование кафедры)
18.03.01 «Химическая технология»
(код и наименование направления подготовки, специальности)
«Химическая технология органических веществ»
(наименование(профиль)/специализации)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Разработка технологии получения карбамидоформальдегидных смол
под воздействием микроволнового излучения

Студент	Б.В. Важенин	
	_____	_____
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Руководитель	П.А. Глухов	
	_____	_____
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Консультанты	А.В. Кириллова	
	_____	_____
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
	И.С. Один	
	_____	_____
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко _____
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) (личная подпись)

« _____ » _____ 2017 г.

Тольятти 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой _____

Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« ____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение Бакалаврской работы

Студенту Важенину Богдану Валентиновичу

1. **Тема:** Разработка технологии получения карбамидоформальдегидных смол под воздействием микроволнового излучения

2. **Срок предоставления законченной готовой работы** _____

3. **Исходные данные к проекту (работе):** Методика синтеза карбамидоформальдегидной смолы, реактивы, микроволновая установка.

4. **Содержание текстового документа (перечень подлежащих разработке вопросов)** 1. Литературный обзор. Общие сведения о карбамидоформальдегидных смолах, принципы и основные механизмы микроволнового излучения, лабораторные и промышленные микроволновые установки, примеры поликонденсации под воздействием микроволнового излучения. 2. Экспериментальное исследование. 3. Методики анализа и расчёта. 4. Обсуждение результатов.

5 **Перечень графического материала** (с точным указанием обязательных чертежей)

Графическая часть представлена в виде презентации

6. **Консультанты** к.п.н., доцент А.В Кириллова

7. **Дата выдачи задания на выполнение Бакалаврской работы** _____

Руководитель _____

Глухов П.А.

Задание принял к исполнению _____

Важенин Б.В.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой

Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« ____ » _____ 20__ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

бакалаврской работы

Студента: Важенина Богдана Валентиновича

по теме: Разработка технологии получения карбамидоформальдегидных смол под воздействием микроволнового излучения

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	26.02.2017	18.04.2017		
Теоретическая часть	2.06.2017	2.06.2017		
Обсуждение результатов	5.06.2017	5.06.2017		
Расчетная часть	6.06.2017	6.06.2017		
Выполнение чертежей:	14.06.2017			
Выполнение плакатов	14.06.2017			
Заключение	16.05.2017	14.05.2017		
Предварительная защита				
Оформление работы				

Руководитель выпускной
квалификационной работы

(подпись)

П.А. Глухов

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

Б.В. Важенин

(И.О. Фамилия)

ABSTRACT

The graduation work deals with urea-formaldehyde resin and the process for its preparation. The aim of the work is to develop a technology for the production of urea-formaldehyde resin under the influence of microwave radiation. The graduation work may be divided into several logically connected parts which are literary review, experimental research, methods of analysis and calculation, discussion of results

We give full coverage to principles and basic mechanisms of exposure to microwave radiation.

The special part of the project gives details about the preparation of urea-formaldehyde resin under the action of microwave radiation and conventional methods. The readers' attention is also drawn to the course of synthesis under microwave radiation. We also examine how microwave radiation contributes to an increase in the rate of synthesis of this resin. Next we elucidate that the process under microwave radiation also contributes to energy saving

In conclusion we'd like to stress that the technology of obtaining urea-formaldehyde resins under the influence of microwave radiation leads to an increase in speed and energy savings in comparison with the traditional conditions of synthesis without adversely affecting the quality of the resin. Progress has been made towards understanding mechanism of such a process. Nevertheless, more experimental data are required

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 65с., 11 рисунков, 13 таблиц, использовано 25 источников.

МИКРОВОЛНОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ, ИНТЕНСИФИКАЦИЯ, УСКОРЕНИЕ, СВЧ, СМОЛА, ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Объектом исследования в данной работе является карбаминоформальдегидная смола и способ ее получения

Цель работы — разработать технологию получения карбаминоформальдегидных смол под воздействием микроволнового излучения

В теоретической части рассмотрены общие сведения о карбаминоформальдегидных смолах, принципы и основные механизмы микроволнового излучения, лабораторные и промышленные микроволновые установки, примеры поликонденсации под воздействием микроволнового излучения

В ходе выполнения работы был поставлен сравнительный эксперимент по способам получения смол в условиях термического и микроволнового нагрева, была предложена проектная технологическая схема, произведен расчет материального и энергетического балансов.

Выпускная квалификационная работа была выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Общие сведения о карбамидоформальдегидных смолах (КФС)	8
1.2 Применение микроволнового излучения в процессах поликонденсации.	10
1.3 Патентный обзор	34
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	37
2.1. Общая методика синтеза	37
2.2 Описание лабораторной установки.....	38
2.3 Синтез КФС термическим способом нагрева	39
2.4 Синтез карбамидоформальдегидной смолы под действием микроволнового излучения.	41
3 МЕТОДИКИ АНАЛИЗА И РАСЧЕТА	43
3.1 Методики анализа	43
3.2 Материальный баланс.....	47
3.3 Тепловой баланс	48
3.4 Расчет качественных параметров смолы	50
4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	52
4.1 Увеличение скорости реакции.....	52
4.2 Энергосбережение.....	57
4.3 Качественные характеристики продуктов, полученных в результате эксперимента.	59
4.4 Итоги эксперимента.....	60
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	62
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	63

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день карбамидоформальдегидные смолы являются важнейшим материалом в деревообрабатывающей промышленности. Благодаря своим отличным адгезионным свойствам, богатой сырьевой базе и низкой токсичности продукт нашел широкое применение. Однако процесс их получения сопровождается невысокой скоростью и большими затратами на энергию, по этой причине темой данной работы является разработка технологии получения данных смол, под действием микроволнового излучения.

В наше время — это развивающаяся быстрыми темпами технология, а исследования в этой области подтверждают ряд преимуществ данной технологии над традиционными.

Поэтому исследование его влияния на протекание синтеза такого востребованного продукта, имеет важнейшую роль в дальнейшем совершенствовании технологии получения карбамидоформальдегидных смол

Цель работы — разработать технологию получения карбамидоформальдегидных смол под воздействием микроволнового излучения.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Общие сведения о карбамидоформальдегидных смолах (КФС)

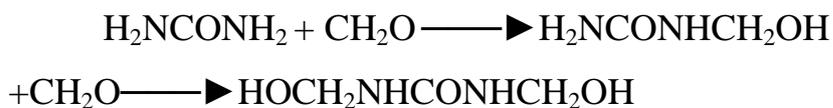
КФС является терморезактивным полимером и относится к числу поликонденсационных смол, так как представляет собой продукт поликонденсации карбамида с формальдегидом, получаемым в присутствии кислотно-основных катализаторов.

Наиболее широкое применение КФС находит в деревообрабатывающей промышленности, такой как производство древесных плит, изделий из измельченной древесины, фанеры и прочих деревянных конструкций и деталей. В соответствии с ГОСТ 14231-88, выпускаются следующие марки КФС: КФ-О, КФ-Б, КФ-БЖ, КФ-Ж. Обозначаются данные марки в соответствии с наименованием продукта (КФ) и основного свойства смолы (О,Б,Ж – общего назначения, быстроотверждающаяся, повышенной жизнеспособности). Так же в промышленности имеют место КФС других марок, которые выпускаются в соответствии с ТУ и их характеристики зависят в первую очередь от требований потребителей. По внешнему виду представляют собой белую жидкость различной вязкости.

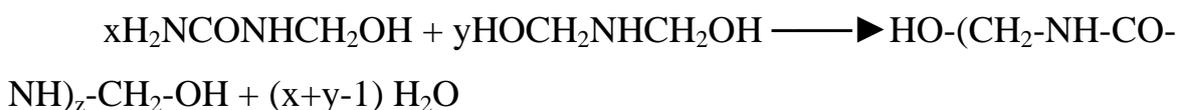
Применение таких смол в деревообработке обусловлено таким рядом качественных свойств данной смолы как высокая способность к адгезии, низкая вязкость, большая скорость отверждения, длительный срок хранения, бесцветность клеевых пленок, полная смешиваемость с водой (ГОСТ), низкая токсичность, богатая сырьевая база [1].

Синтез КФС зачастую проводится в несколько стадий, различающихся между собой соотношением исходных мономеров, концентрацией ионов водорода (рН), температурой и продолжительностью. В зависимости от данных параметров, получаемый продукт может быть в виде водорастворимого индивидуального вещества, растворимого олигомера, аморфного нерастворимого полимера.

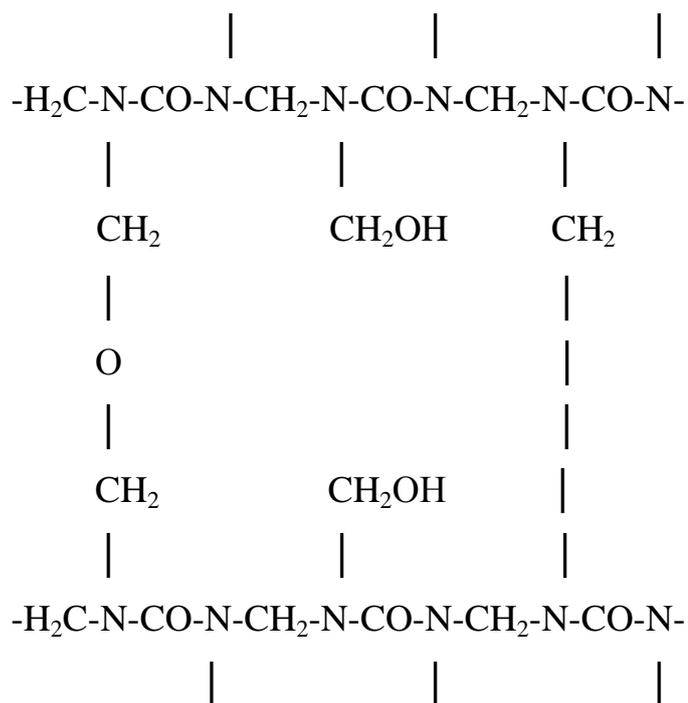
Как правило, первой стадией синтеза является щелочная конденсация, продуктами которой являются моно- и диметиллолмочевины:



Далее на второй стадии идет образование сложной смеси олигомеров разной структуры и молекулярной массы. В кислой среде и при повышенной температуре моно- и диметиллолмочевины конденсируются в линейную полимерную структуру вида:



Дальнейшее нагревание в кислой среде при наличии свободного формальдегида приводит к образованию твердых сетчатых полимеров (отверждение):



Как катализаторы отверждения используются аммониевые соли сильных кислот, органические и неорганические кислоты.

Аммониевые соли, которые чаще всего используются в производстве, по возрастанию кислотных свойств расположены в следующем порядке: сульфат аммония, нитрат аммония, хлорид аммония [2].

Также существует и третья стадия синтеза КФС (доконденсация). После завершения второй (кислой) стадии, загружается вторая порция карбамида для достижения требуемого мольного соотношения реагентов. Это производится с целью достижения оптимальных свойств смолы и ее фракционного состава. Чаще всего данная стадия проводится в слабощелочной среде.

Производство КФС нередко сопровождается выбросом загрязненных стоков в окружающую среду, так как возможные пути утилизации очень дороги. По этой причине были разработаны технологии производства КФС на основе карбамидоформальдегидного концентрата (КФК). Основным достоинством данной технологии является полное отсутствие стоков, что повышает экологичность производства КФС.

Производство данной смолы с использованием КФК имеет ряд особенностей таких как образование разветвленных структур на кислой стадии. Такие структуры склонны к преждевременной желатинизации. При равных молекулярных массах линейных и разветвленных молекул, вторые имеют большую реакционную способность (из-за меньшей длины цепи). Это приводит к повышению вязкости готовой смолы и уменьшению ее реакционной способности (повышенное время желатинизации) [3].

1.2 Применение микроволнового излучения в процессах поликонденсации.

Принципы и основные механизмы действия микроволнового излучения:

СВЧ излучение – это неионизирующее электромагнитное излучение частотой от 300 до 300000 МГц. Микроволновая область спектра находится между инфракрасной и электромагнитной областями. Бесконтактный нагрев под действием СВЧ, осуществляется за счет воздействия электромагнитного излучения дециметрового диапазона. В бытовой СВЧ печи применяется частота 2450 МГц. Радиоволны такой частоты воздействуют на полярные молекулы (чаще всего это молекулы воды), под действием которых, такие

молекулы начинают сдвигаться и выстраиваться вдоль силовых линий электромагнитного поля, вследствие чего происходит выделение тепла, приводящее к нагреву вещества, подвергающемуся воздействию микроволнового излучения. Преимуществом такого способа нагрева является повышение температуры не только снаружи, а до той глубины, на которую проникают радиоволны, такое явление обеспечивает более высокую скорость нагрева по сравнению с обычным (термическим, конвективным).

Источником радиоволн такой частоты в бытовых СВЧ печах является магнетрон. Он представляет собой электровакуумный диод, имеющий медный цилиндрический анод, разделенный на 10 секторов. В центре расположен стержневой катод, служащий для эмиссии электронов, по торцам расположены кольцевые магниты, создающие магнитное поле. С антенны, соединенной с катодом, СВЧ излучение попадает в волновод, а от него в камеру микроволновки. Схема устройства магнетрона представлена на рисунке 1.1

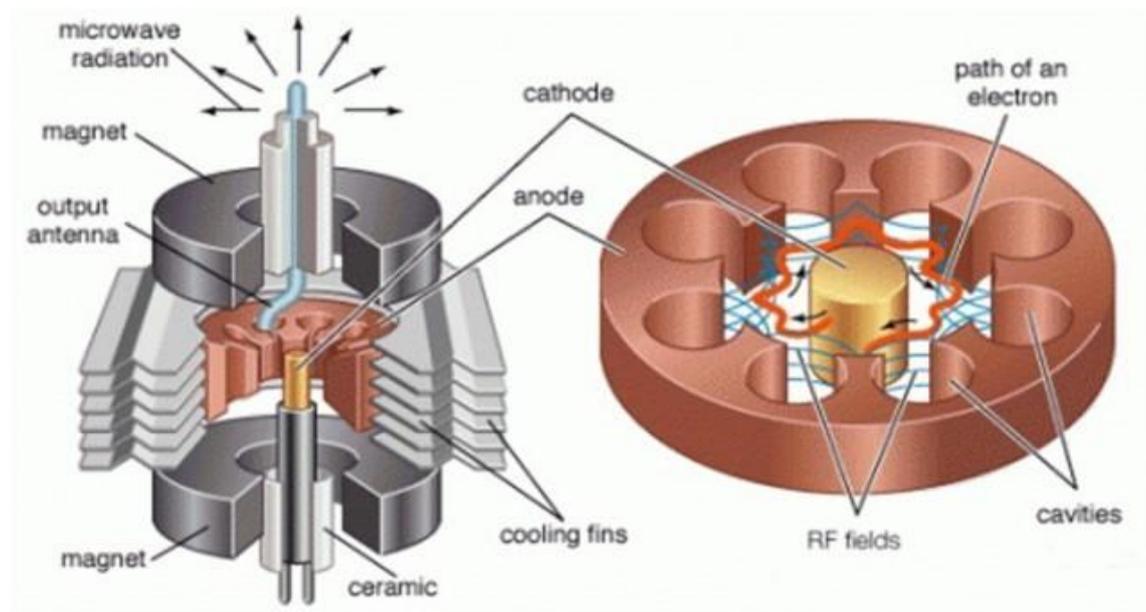


Рисунок 1.1 – Устройство магнетрона (microwave radiation – СВЧ излучение, magnet – магнит, output antenna – выходная антенна, ceramic – керамика, cooling fins – охлаждающие ребра, anode – анод, cathode – катод, RF fields – RF поля, cavities – полости, path of an electron – поток электронов)

Стандартная выходная мощность электронов составляет 800 Вт (для бытовых СВЧ установок). В случае, когда требуется меньшая мощность, генерация излучения осуществляется порциями [4].

1.2.1 Лабораторные установки для синтеза под действием СВЧ

С развитием применения микроволнового излучения в органическом синтезе, производителями СВЧ печей стали выпускаться микроволновые установки для проведения химических процессов в исследовательских лабораториях. Таких лабораторных микроволновых печей было разработано два типа: с мономодовой (Рисунок 1.2) и мультимодовой (Рисунок 1.3) рабочими камерами. В печах первого типа проводятся последовательные эксперименты, то есть параметры процесса снимаются с каждого реакционного сосуда. Печи второго типа позволяют проводить эксперимент параллельно, сосуды закрепляются на вращающийся штатив, это происходит из-за неравномерной интенсивности микроволнового излучения на разных участках рабочей камеры. К такому типу относится рабочая камера бытовой микроволновой печи.

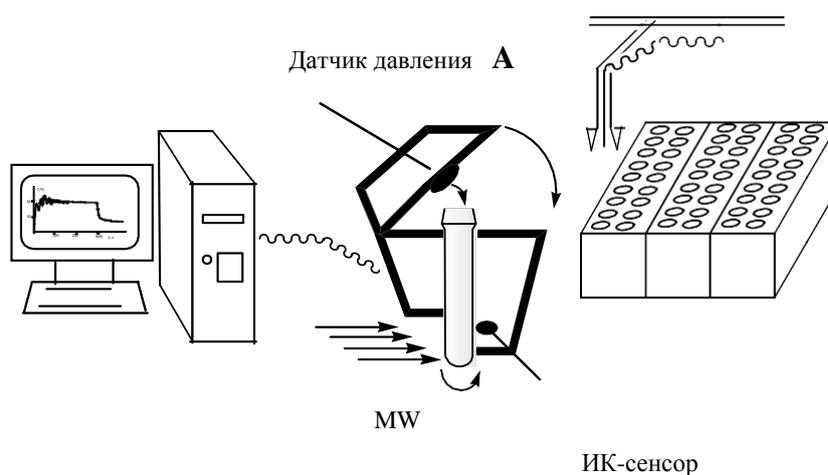


Рисунок 1.2 – Схема установки с мономодовой камерой.

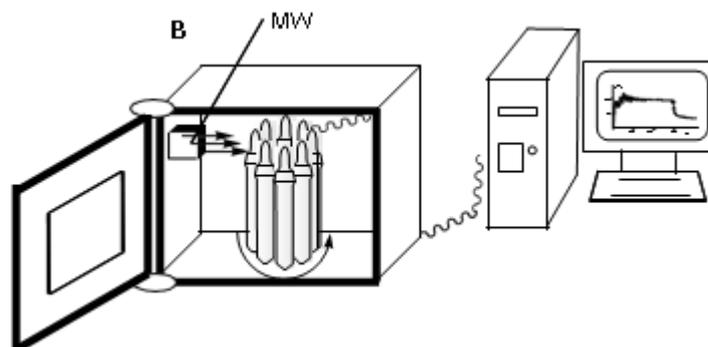


Рисунок 1.3 – Схема установки с мультимодовой камерой

Все лабораторные микроволновые печи снабжены магнитными мешалками, также есть возможность присоединения обратного холодильника, дефлегматора и т.д. Фиксация температурных данных происходит с помощью ИК-сенсора, подключенного к компьютеру. Его задача подобрать такую мощность микроволнового излучения, чтобы температура в рабочей камере достигла заданной.

Микроволновые установки имеют и ряд существенных недостатков, таких как возможность взрыва при ведении процесса на металлическом катализаторе. Из-за небольших скоплений металла на стенках сосуда, происходит плавление стекла, а если процесс ведется под избыточным давлением, такой разогрев ведет к немедленному разрушению сосуда, сопровождающемуся сильным хлопком.

Другим недостатком является проблема увеличения реакционного объема, ввиду затухания микроволнового излучения при прохождении вглубь фазы. Такое явление приводит к более сильному разогреву смеси вблизи стенок сосуда, чем по всему объему, это и является причиной низкой максимальной загрузки лабораторных микроволновых печей.

Увеличить производительность таких установок можно при помощи метода непрерывного потока (Рисунок 1.4):

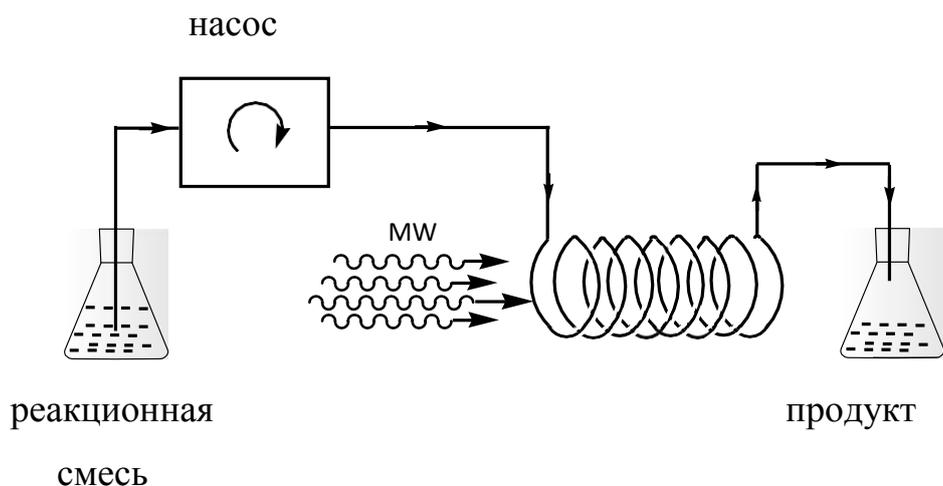


Рисунок 1.4 – Схема метода непрерывного потока

Такой метод требует дополнительное оборудование, что накладывает существенные ограничения для проведения такого процесса.

И еще одним недостатком является высокая стоимость таких микроволновых установок. На сегодняшний день, они производятся несколькими западными компаниями, и их минимальная стоимость 20000\$ без учета обслуживания и других затрат [5].

Далее в таблице 1.1 приведены характеристики некоторых микроволновых установок:

Таблица 1.1 – Некоторые характеристики СВЧ установок

Показатели	Закрытая мультисистем	Моносистема	
		открытая	закрытая
Тип аппарата	Печи Floyd	Дайджесты 301, А301, 401, МХ 350, МХ 4350	Супердайджест
Работа под давлением	+	-	+
Автоматическое добавление	-	+	-

Продолжение таблицы 1.1

Последовательность	До 12 образцов	От 4 до 16 образцов в	До 4 образцов одновременно
Применение кислот 200 °С > с $T_{кип.}$	-	+	-
Применение кислот 200 °С < с $T_{кип.}$	+	+	+
Материал реакционного сосуда	ПТФЭ	ПТФЭ, кварц, борсиликатн	Кварц
Масса образца, г	0,25–0,8	0,1–5,0	0,1–1,0
Доведение до сухого остатка	-	+	+
Основные области применения	Растворение биологических, геологических образцов, не являющихся взрывоопасными	Анализ пластических материалов и нефтепродуктов, композитов, объектов окружающей среды, минеральных образцов, сельскохозяйственных продуктов	Определение следов летучих элементов, гидролиз, растворение керамики

Одним из достоинств мультимодовой системы является максимальное приближение к традиционным условиям синтеза, поэтому результаты параллельных экспериментов в условиях микроволнового и термического нагрева, наиболее корректно сравнивать.

Результаты некоторых таких экспериментов приведены в таблице 1.2:

Таблица 1.2 – Некоторые результаты экспериментов

Реакция	Целевой продукт	Время реакции		Выход, %		Коэфф. Ускор.
		СВЧ	Терм	СВЧ	Терм	
Гидролиз бензамида	C_6H_5COOH	10 мин	1 ч	99	90	6
Окисление толуола	C_6H_5COOH	5 мин	25 мин	40	40	5
Этерификация бензойной кислоты метанолом	$C_6H_5COOH_3$	5 мин	8 ч	76	74	96
Этерификация бензойной кислоты	$C_6H_5COOC_3H_7$	18 мин	7,5 ч	86	89	25
Этерификация бензойной кислоты бутанолом	$C_6H_5COOC_4H_9$	7,5 мин	1 ч	79	82	8
Синтез фенилбензилового эфира	$C_6H_5OCH_2C_6H_5$	3 мин	12 ч	74	72	240

Такие экспериментальные данные говорят о существенном увеличении скорости проведения процессов синтеза в условиях воздействия СВЧ.

В научной литературе такое ускорение химических реакций впервые упоминалось в конце 1990-х годов, тогда и возник вопрос о природе такого эффекта, в частности о нетермическом микроволновом эффекте. Это привело к многочисленным исследованиям кинетики таких процессов и расчетам кинетических параметров. Однако попытки таких исследований привели к неоднозначным результатам. Скорее всего, причиной этому является несовершенство лабораторных установок на основе бытовых СВЧ печей, заключающееся в сложности регистрации температурных параметров, в результате чего, вопрос о нетермической природе ускорения химических процессов под действием микроволнового излучения остается открытым.

Быстрый разогрев под СВЧ излучением также связан с высокой скоростью поглощения излучения полярными молекулами (реагенты, растворители, катализаторы). Скорость химических реакций в таких условиях выше чем в традиционных по причине того, что при обычном нагреве скорость лимитируется низким коэффициентом теплопереноса. Это подтверждается возможностью перегрева растворителей выше точки кипения в условиях микроволнового нагрева [6].

1.2.2 Промышленные установки для синтеза

Промышленное оборудование классически разделяется на реакторы периодического действия и непрерывного потока. Обычный объем загрузки для реактора периодического действия промышленных гетерогенных или гомогенных реакций, около кубического метра. Конструкция микроволновых устройств, способных нагревать эти объемы, способствует низкому проникновению излучения. Глубина такого проникновения микроволн не достигает 10 см для таких растворителей как вода, спирты и т.д. Таким образом, микроволновая обработка кубометров растворителей

обычно технологически невозможна. Кроме того, несколько кубических метров жидкости, находящейся внутри реактора периодического действия, должны подвергаться излучению мощностью, около одного мегаватта. Эта микроволновая мощность выходит за пределы классических устройств СВЧ-технологии, обычно близких к сотне киловатт на частотах 915 МГц или 2,45 ГГц. Следовательно, технологическое управление технологией микроволновой химической реакции в промышленных масштабах несовместимо с реакторами периодического действия с мультимодовыми устройствами. Некоторые традиционные процессы с систематическим уменьшением диэлектрических потерь соответствующего реагента (такие как фильтрация и сушка минеральных или фармацевтических порошков), совместимы с мультимодовыми аппаратами.

Насколько известно, единственным промышленным микроволновым устройством периодического действия является микроволновый вариант турбосферы («все в одном» смесителе / грануляторе / сушилке), разработанный компанией «Moritz». Данный аппарат изображен на рисунке 1.5.



Рисунок 1.5 – Микроволновый вариант турбосферы.

В соответствии с ожидаемыми скоростями потока и нагрева необходимо связать несколько модульных блоков питания, таким образом, величина мощности СВЧ может составлять около 10 кВт. Промышленные системы непрерывных потоков, описанные ниже, были разработаны для пищевой промышленности и для сушки, а не для химических процессов. Однако эти устройства также могут использоваться для химических процессов.

Система Pulsar — это первое промышленное устройство разработанное компанией «MES» для сушки. Оно может быть использовано для твердофазных реакций с порошковыми реагентами. Следовательно, реактор не может быть классической колонной или химическим реактором с мешалкой и другими связанными с ним техническими устройствами, но может быть контейнером, способным заключать в себе слой реагентного порошка.

Геометрическая форма СВЧ-устройства представляет собой параллелепипедную коробку, а реагенты находятся на диэлектрической конвейерной ленте, как изображено на рисунке 1.6. Этот конвейер проходит через несколько открытых микроволновых устройств. Их геометрическая структура волноводов получена из стандартного волновода, адаптированного к режиму на частоте, равной 2450 МГц.

Каждое открытое СВЧ-устройство соединено с одним или двумя микроволновыми генераторами, установленными в обеих боковых частях оборудования. Микроволновое устройство передает электромагнитную мощность, подаваемую генераторами внутрь. Мощность преобразовывается в тепло, и температура реагента постепенно увеличивается. На рисунке 1.6 общий вид этой системы

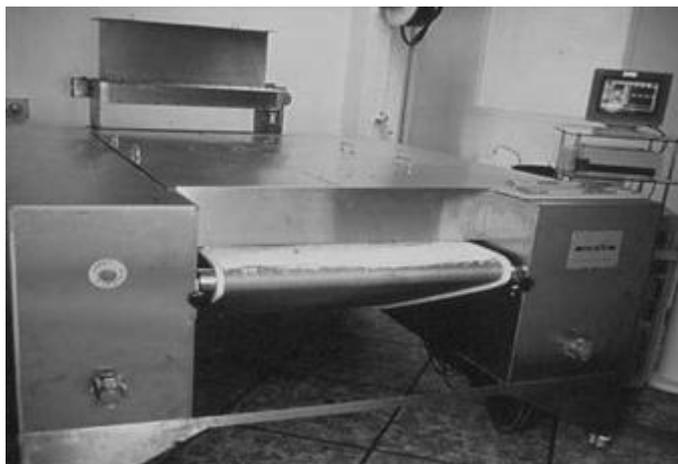


Рисунок 1.6 - Общий вид системы Pulsar.

Такое оборудование может быть использовано для химических реакций на основе взаимодействия «твердого» газа с адсорбированным газом, таких как ограниченное окисление кислородом воздуха с выделением газообразных продуктов (вода, аммиак), а также этерификация. Это оборудование может также использоваться для проведения многих реакций на твердых носителях. Стандартный блок питается от микроволновых генераторов мощностью 2 или 6 кВт для высокой мощности микроволн, близкой к 20 или 60 кВт.

Система Thermostar — это промышленное оборудование спроектированное компанией MES. Эта система состоит из цилиндрического сосуда, связанного с микроволновым устройством в виде параллелепипеда. Циркулярные трубы представлены в виде классической геометрической формы для промышленных реакторов. В общем виде устройство состоит из источников микроволнового излучения (СВЧ устройства), пересекающихся по электрической трубе. Существует два варианта этих устройств, разработанных в зависимости от фазового состояния реагентов (жидкого или твердого). Первый вариант предназначен для жидких фаз. На рисунке 1.7 описан источник микроволн с вертикальной или горизонтальной трубой в соответствии с характером обрабатываемого продукта. На рисунке 1.7 (слева) видны шесть последовательных секций, и они настроены на нагрев реагентов

в вертикальной стеклянной трубе. Каждое СВЧ устройство представлено в виде параллелепипеда с размерами 200 x 200 x 300 мм. Реактор представляет собой диэлектрическую трубу диаметром от 7 до 100 мм. Эта труба проходит через секции, по направлению электрического поля, создаваемого волноводом. Этот волновод можно увидеть на рисунке 1.7:

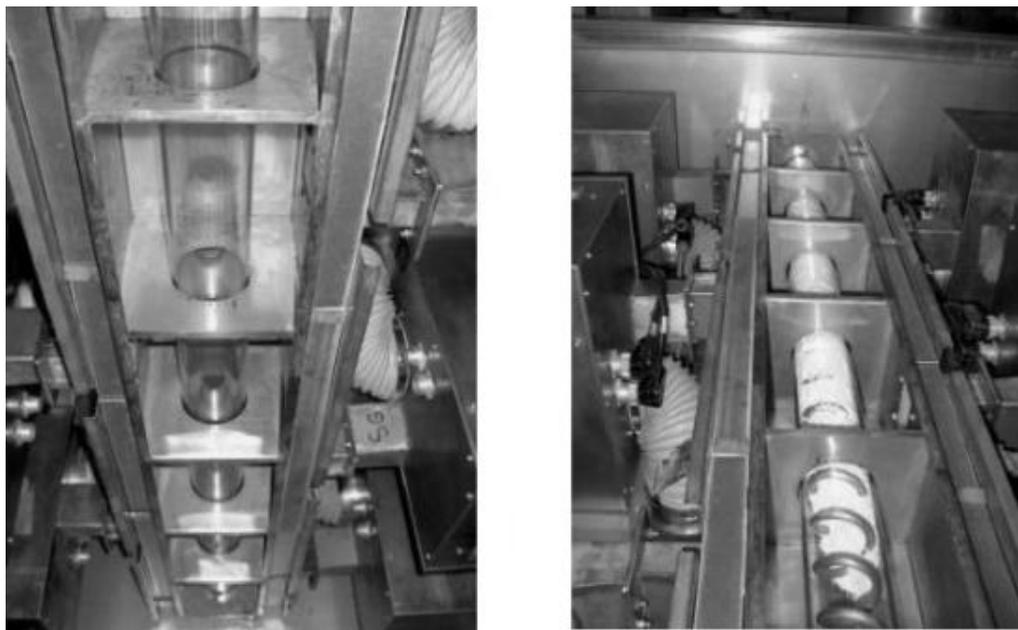


Рисунок 1.7 - Общий вид системы Thermostar. Шесть последовательных СВЧ устройств, связанных с вертикальной трубой (слева) и горизонтальной (справа)

Это система устройство-генератор предполагает теоретический режим распространения т.е., когда труба пуста. Это оборудование предназначено для обогрева реакционной смеси. Жидкость, движется снизу вверх, с более высокой температуре в верхней части трубы. Реагентами могут быть только жидкие фазы или газовая и жидкая фазы с системой газоотвода в нижней части трубы (например, система продувки пузырьками). Второй вариант предназначен для твердофазных реагентов, исключая жидкости или газы. Этот вариант реактора описан на рисунке 1.7 (справа). Микроволновое устройство такое же, как и для устройства для нагрева жидкостей, но

повторный перенос обеспечивается металлическим винтовым набором в диэлектрической трубе. Этот специальный металлический винт пересекает все микроволновые устройства. Сосуществование этого металлического винта с электрическим полем обеспечивается тем, что основное направление электрического поля параллельно главному направлению и перпендикулярно локальному сверлению винта. Типовая промышленная установка для твердых или жидких реагентов питается от микроволновых генераторов мощностью 2 или 6 кВт для общей мощности микроволн, близкой к 20 или 60 кВт [7].

1.2.4 Примеры поликонденсации под воздействием СВЧ

1) Синтез резольных смол:

Резольные фенолформальдегидные смолы (ФФС) – одни из самых важных терморезистивных материалов для изготовления композитных панелей на основе древесины, таких как фанера. После отверждения резольная смола является твердым, нерастворимым, жестким материалом с высокой огнестойкостью, термической, механической стабильностью, высокой прочностью, низкой токсичностью и отличными изолирующими свойствами [8].

Известно, что микроволновое облучение способствует синтезу различных органических соединений, где химические реакции ускоряются из-за избирательного поглощения микроволн полярными молекулами. В рамках данного эксперимента по отношению к нестандартному подходу к органическим реакциям для быстрого, устойчивого и эффективного синтеза использовалась «Микроволновая индуцированная химическая реакция». Микроволновый органический синтез привлек внимание в последние годы из-за повышенной скорости реакции, высоких выходов, высокой чистоты, легкости обработки после реакции и проведения реакции в экологически чистых условиях по сравнению с традиционными способами нагрева. Синтез

под действием микроволнового излучения был проведен авторами статьи [9].

Здесь представлены сравнительные аспекты синтеза фенолформальдегидной (резольной) смолы (полученной при обычном и микроволновом нагреве) и их характеристики. Были определены такие свойства, как вязкость, время желатинизации, содержание сухого остатка и содержание свободного формальдегида в синтезированной смоле.

Реактивы использовались после дистилляции, вязкость измеряли в соответствии с ASTM D1084, Methods with Brookfield Digital Viscometer. Эффективная реакция синтеза при СВЧ-облучении проводилась в микроволновой печи LG MS-194 W, работающей при 160 Вт, генерирующей частоту 2450 МГц. Внутреннюю температуру реакционной смеси измеряли термометром Mini Gun Type Non-Contact R. Спектры регистрировали с помощью ИК-спектрометра Perkin-Elmer 16 с использованием гранул KBr. Содержание сухого остатка смолы определяли нагреванием образца массой 1 г при 125°C в течение 1,75 ч. Процентное содержание свободного формальдегида в смоле определяли с использованием модифицированной версии гидрохлорида гидроксиламина и сульфида натрия.

Термическим методом эти смолы синтезировали по известным методикам, описанным ранее. Резольные смолы синтезировали в другом мольном соотношении путем загрузки фенола (94%) и формальдегида (37% водный раствор) в трехгорлую колбу; pH (9,0) регулировали с помощью водного раствора каустической соды (20%), после чего реакционную смесь нагревали до 90°C в течение 30 минут. Полученную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. Окончание синтеза фиксировали по уменьшению содержания свободного формальдегида в смоле с течением времени, после чего смолу охлаждали.

При микроволновом облучении фенолформальдегидную смолу синтезировали конденсацией фенола и формальдегида в присутствии гидроксида натрия (pH 9,0). Реакцию проводили в колбе Эрлена-Майера, под микроволновым облучением мощностью 160 Вт в микроволновой печи в

течение определенного периода времени. Ход реакции контролировался путем определения содержания свободного формальдегида. Внутреннюю температуру реакционной смеси измеряли с помощью Non-Contact I.R. термометра.

Концентрацию свободного формальдегида в смоле определяли с использованием модифицированного варианта Уолкера с помощью гидрохлорида гидроксилamina . Приблизительно 3 г. смолы разбавили 25 мл воды и рН довели до 4,0 с использованием 0,1М HCl. Далее добавили 30 мл гидроламина гидрохлорида (0,5 М, рН 4,0) и перемешивали в течение 10 минут, а свободный формальдегид определяли путем обратного титрования при рН 4,0 с использованием 0,1 М водного гидроксида натрия.

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье: Деформационные колебания -С-Н-связи в ароматических единицах соответствуют полосам поглощения в $600-900\text{ см}^{-1}$. Полосы при 997 и 1025 см^{-1} , характеристика С-О-связей гидроксиметильных групп, присоединенных к ароматическому кольцу. Полосы при 1060 см , характерные для полос С-О в эфирной группе. Полоса 110 см , характерная для деформационного колебания ароматических связей -СН, 1205 см^{-1} для фенольного гидроксила и 1275 см^{-1} для натриевой соли фенольного гидроксила. Метиленовый мост между ароматическими кольцами показывает полоса поглощения при 1450 см^{-1} для пара-пара, 460 см^{-1} для орто-орто и 1480 см^{-1} для орто-пара.

Такая методика получения резольных смол привела к следующим результатам:

Ввиду большого времени реакции и невысокого выхода, была воспринята относительно более универсальная, но упрощенная процедура, в микроволновой интерпретации. Микроволновый синтез получил внимание в качестве новой стратегии органического синтеза из-за того, что многие реакции, проявляют большую скорость таких условиях, в отличие от соответствующих реакций с тепловой энергией. Стратегия хорошо зарекомендовала себя для получения желаемого продукта с улучшенными

выходами в значительно более низком времени реакции. Чтобы обеспечить наличие СВЧ-эффекта, результаты, полученные под микроволновым излучением, экстраполировались на традиционное нагревание. Реакции, упомянутые в таблице 1.3, были исследованы путем простого нагревания в тех же условиях (температура, давление и упомянутые в типичной процедуре с микроволновым облучением).

Таблица 1.3 - Сравнение результатов исследования синтеза резольной ФФС

Термический метод				Микроволновый метод				
Мольное соотношение форм./фенол	Время реакции Мин.	Сухой остаток %	Выход %	Свободный Формальдегид %	Время реакции Мин	Сухой Остаток %	Выход %	Свободный формальдегид %
1:1,5	120	37	65	1,0	4,5	45	69	0,1
1:2,0	120	39	68,4	2,2	6,0	47	74	0,3
1:2,5	120	43	72	3,5	4,0	55	78	0,2
1:3,0	120	44	69,5	3,6	5,2	62	77	0,1

При микроволновом облучении усиленное диполь-дипольное взаимодействие вызывало мгновенную конденсацию реагентов с образованием ФФС в очень короткое время.

2) Синтез новолачных смол:

Авторами статьи [10], был проведен синтез новолачных смол по следующей методике:

Сырьё:

Фенол и формалин аналитически чистые, щавелевая кислота аналитически чистая, гексаметиленetetрамин химически чистый. Все химические реактивы используются без дальнейшей очистки.

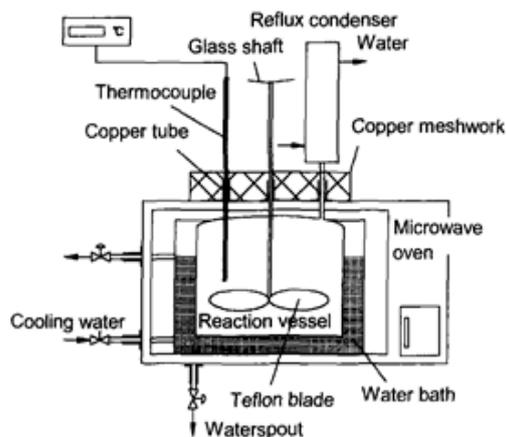


Рисунок 1.8 - Установка для синтеза новолачных смол при микроволновом облучении

(Cooling water — Охлаждающая вода, Water bath — Водяная баня, Thermocouple — Термопара, Reaction vessel — Реакционный сосуд, Teflon blade — Тefлоновая лопасть, Waterspout — Водосток, Microwave oven — Микроволновая печь, Copper meshwork — Медная сетка, Copper tube — Медная трубка, Glass shaft — Стекло́нная мешалка, Reflux condenser — Обратный холодильник, Water — Вода)

Описание установки:

Подробная информация об установке представлена на рисунке 1.8.

Микроволновое излучение генерируется СВЧ-печью с частотой 2450 МГц и регулируемой мощностью с максимальным значением 800 Вт, снабженной специализированным реакционным сосудом со стеклянной мешалкой, обратным холодильником и водяной баней. Контроль температуры осуществляется с помощью специально разработанной термопары, помещенной в реакционную среду. Все отверстия в стенках камеры микроволновой печи, закрыты медной трубкой или медной сеткой для предотвращения утечки микроволнового излучения.

Отгонка воды осуществляется на этой же установке с обратным холодильником, модифицированным для вакуумной дистилляции.

Поликонденсация под воздействием микроволнового излучения:

В реакционный сосуд загружают 142 массовых частей Фенола и 105

массовых частей формалина. Затем рН реакционной смеси довели до заданного диапазона с помощью 10% водного раствора щавелевой кислоты. Полученную реакционную смесь облучают в микроволновой печи на мощности 100-800 Вт (начальная мощность СВЧ). Охлаждающая вода сразу же поступает в водяную баню после того, как температура смеси достигает, примерно, температуры флегмы, а мощность облучения составляет 800 Вт, впоследствии охлаждающая вода выгружается, мощность микроволн устанавливается около 650 Вт и реакционную смесь подвергают дальнейшему облучению в течение определенного периода времени. В завершении, верхний слой воды декантируют или выводят через сифонную трубку.

Отгонка воды проводится на мощности микроволн 500 Вт и пониженном давлении 0,01-0,04 МПа, пока температура в сосуде не достигнет 150-195 °С, затем продукт выгружают и охлаждают.

Поликонденсация конвективным методом:

То же количество реагентов, что и в условиях микроволнового синтеза загружают в реакционный сосуд. Далее реакционную смесь перемешивали при обычном нагревании (электрическая нагревательная плитка) и кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов. После смолу выдерживают в течение 30 мин, верхний слой воды декантируют или выводят через сифонную трубку. Процедура отгонки воды аналогична микроволновой, за исключением конвективного нагрева вместо микроволнового облучения.

Результаты проведенного эксперимента авторами статьи [10]:

При конвективном способе нагрева происходит теплопередача от нагревательных элементов к смеси, в то время как под микроволновым излучением, тепло генерируется внутри смеси, а именно диэлектрический нагрев и теплопередача осуществляются по объему реакционной среды.

Это определяет важное различие между этими способами нагрева, а именно при термическом нагревании, количество тепла в основном зависит от теплопроводности среды, и конвекция в результате повышения

температуры довольно медленная, в то время как при микроволновом облучении, благодаря эффекту массового нагрева, значительно быстро повышается температура, до тех пор, пока смесь имеет сильную полярность (фенол, формалин и продукты), но в это время возникают и другие эффекты: во время поликонденсации новолачных смол, происходит взаимодействие между фенолом и формальдегидом в кислой среде с образованием продуктов в виде фенольных ядер связанных между собой метиленом, с экзотермическим тепловым эффектом 586,1 кДж / кг, и выделением воды. Благодаря этому, смесь имеет высокую полярность, и большая часть энергии СВЧ поглощается и преобразуется для нагрева, что приводит к увеличению скорости движения молекул, и реакция ускоряется, генерируя экзотермический эффект. Кроме того, происходит значительный перегрев, из-за недостатка нуклеации пузырьков пара при СВЧ-облучении, это приводит к неконтролируемому, а иногда и взрывоопасному процессу. Также показано, что опасность такого процесса серьезна даже при низкой мощности микроволн, поэтому используется водяная баня для съема тепла в начале реакции. Когда реакция поликонденсации в определенной степени продвигается и чтобы увеличить скорость реакции и сократить время, вода в водяной бане может быть выгружена и процесс может вестись под прямым облучением, поскольку большая часть экзотермической реакции завершена, и процесс хорошо контролируется. Соответственно, для поликонденсации существует три стадии синтеза под микроволновым облучением: Стадия I — это нагревание реакционной смеси с быстрым ростом температуры, поскольку реакционная среда имеет высокую полярность, на стадии II температура реакции падает, затем растет относительно медленно, далее следует стадия III, при температуре приблизительно 108-112° С, и реакционная смесь подвергается прямому облучению мощностью 650 Вт.

Поскольку смолы все еще содержат порции воды, происходит их отгонка под микроволновым облучением, реакционную смесь нагревают до появления паров, и далее температура медленно увеличивается, поскольку

большая часть тепла потребляется для испарения воды. И в завершении, температура резко возрастает с уменьшением содержания воды в реакционной среде.

Результаты эксперимента приведены в таблице 1.4:

Таблица 1.4 - Сравнительные характеристики синтеза новолачных смол конвективным и микроволновым способами.

Способ нагрева	Начальная мощность СВЧ Вт	Скорость повышения температуры °С/мин	Время полимеризации Мин.	Время отверждения С.
Микроволновый	800	50	40	45-55
Микроволновый	500	40	40	45-55
Микроволновый	100	25	40	45-55
Конвективный	-	1	270	54-58

1.2.5 Другие реакции под воздействием микроволнового излучения

1) Реакция конденсации мочевины с ацилоинами.

Ацилоины реагируют с мочевиной в присутствии кислоты с образованием 4-имидазолин-2-онов, которые можно использовать в качестве стабилизаторов полиамида, эластичных сгибов хлопчатобумажных тканей и синтетических промежуточных продуктов. Далее представлено уравнение реакции (рисунок 1.9):

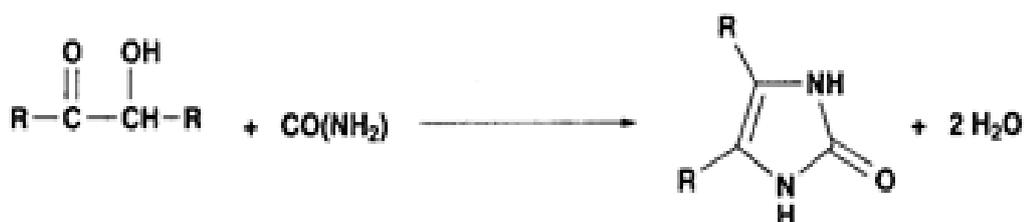


Рисунок 1.9 - Реакции конденсации ацилоина с мочевиной.

Обычные условия реакции включают нагревание с обратным холодильником смеси ацилоина и мочевины в растворителе, с кислым катализатором в течение 1-6 часов.

Облучение смеси ацилоина и мочевины в микроволновой печи проходит в течение 3-5 минут, с последующим удалением избыточной мочевины путем промывки водой, полученной после очистки, чистых продуктов с выходами 30-80%. Микроволновое облучение обеспечивалось микроволновой печью (2450 МГц, 500 Вт).

Результаты эксперимента проведенного авторами статьи [11], представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 - Результаты синтеза 4-имидазолин-2-она

Радикал	Время реакции, Мин.	Выход, %
C_6H_5-	4	65
2-Фурил	3	44
<i>p</i> - $CH_3OC_6H_4-$	3	80
<i>p</i> - ClC_6H_4-	4	61
<i>m</i> - ClC_6H_4-	5	30
C_2H_5-	5	54
<i>n</i> - C_3H_7-	5	51
$-(CH_2)_8-$	5	40

Авторами данной статьи был проведен синтез 4-имидазолин-2-она с относительно высокими выходами и низким временем реакции [11].

2) Синтез *n*-бутилпарабена

Авторами статьи [12] был рассмотрен синтез *n*-бутилпарабена при микроволновом облучении в присутствии неорганической соли $ZnCl_2$ в качестве катализатора

Использование этого специфического катализатора для синтеза *n*-

бутилпарабена при микроволновом облучении не только сокращает время реакции, но также уменьшает загрязнение от использования концентрированной серной кислоты и предотвращает дальнейшие проблемы после обработки. Причина такого типа реакции с микроволновыми импульсами также показана на температурном профиле реакции. Также было выявлено оптимальное соотношение реагентов для лучшей эффективности СВЧ-энергии.

Поэтому возможно микроволновое облучение используется для крупномасштабного производства этого продукта.

Эфиры р-гидроксibenзойной кислоты (парабены) широко используются в качестве противомикробных консервантов в продуктах питания, лекарствах и косметике в течение более 50 лет

Парабены очень универсальные, с точки зрения пищевой промышленности, отличающиеся от других консервантов, таких как бензоаты, пропионаты и сорбаты, потому что они не являются слабыми кислотами, но имеют широкий диапазон pH.

Антибактериальная активность парабенов напрямую зависит от длины углеводородного радикала. Например, способность н-бутилпарабена к ингибированию бактерий в 4 раза больше, чем у этилпарабена [13].

Все большее использование этих типов соединений с относительно низкой токсичностью, хорошей стабильностью, нелетучестью привело к разработке различных методов синтеза и анализа этих соединений. В целом, большинство методов синтеза парабена включают наличие катализатора, такого как концентрированная серная кислота и п-толуолсульфокислота. В большинстве случаев большой избыток кислоты или спирта, при проведении конденсации, дает более высокий выход целевых сложных эфиров.

Уравнение реакции синтеза парабена представлено на рисунке 1.10



Рисунок 1.10 - Уравнение реакции синтеза парабена.

Однако эти методы имеют ограничения к общему применению из-за низкого выхода, большого количества побочных продуктов, проведения процесса в более жестких условиях реакции.

Фактически, использования большого количества конденсирующих реагентов и активаторов следует избегать, для эффективного потребления энергии.

Для прямой конденсации кислот со спиртами с использованием небольшого количества катализатора, наиболее подходящим методом является синтез под воздействием микроволнового излучения.

Использование методов микроволнового облучения имеет глубокое влияние на проведение синтеза такого типа соединений. После изучения первых опубликованных работ по применению микроволн для органического синтеза, стало известно, что использование микроволнового излучения в таких процессах приводит к лучшей селективности, повышению скорости и снижению термической деградации и более высокой эффективности энергопотребления по сравнению с традиционным нагревом [14].

В данной статье авторы проводят этерификацию под микроволновым облучением, и описывают быстрое протекание СВЧ этерификации спирта с п-гидроксibenзойной кислотой в присутствии неорганической соли ZnCl_2 в виде катализатора.

Сравнивая результаты с традиционным синтезом, авторы пришли к выводу, что СВЧ процесс может не только экономить время реакции, но и уменьшить загрязнение, связанное с использованием концентрированной серной кислоты и избежать больших проблем после обработки.

Но поводом для микроволновой химической реакции, в большинстве исследований являлись «Горячее пятно» или «локальный перегрев» растворителя.

Реакция была выполнена с использованием лабораторной установки Synthewave S402 с мономодовой микроволновой камерой от Prolabo работающей на частоте 2450 МГц с диапазоном мощности 0-300 Вт в трубчатом кварцевом реакторе (250 мл), контроль процесса осуществлялся на ПК. Температуру реакционной среды непрерывно измеряли ИК - термометром, который был неотъемлемой частью Synthewave 402. Для сравнения, реакция также проводилась с использованием традиционного нагрева в присутствии $ZnCl_2$ в качестве катализатора и с использованием п-толуолсульфокислоты в качестве катализатора под воздействием микроволнового излучения или конвективного нагрева.

Результаты данного эксперимента отображены в таблице 1.6:

Таблица 1.6 - Результаты синтеза н-бутилпарабена в различных условиях

Катализатор	Способ нагрева	Выход, %
$ZnCl_2$	Микроволновый	43
п-толуолсульфокислота	Микроволновый	41
$ZnCl_2$	Конвективный	3,5
п-толуолсульфокислота	Конвективный	76

В рассмотренной статье, был описан синтез бутилпарабена под воздействием микроволнового излучения, в присутствии $ZnCl_2$ в качестве катализатора и определялась причина разницы между реакцией, проведенной под микроволновым нагревом и конвективным нагревом.

При прямой этерификации использование неорганических солей в качестве катализаторов практично и экономично благодаря их простоте и применимости к крупномасштабным операциям и в то же время, низким

затратам по отношению к п-толуолсульфокислоте или использованию концентрированной серной кислоты.

Кроме того, в этом процессе сыграло роль правильное мольное соотношение реагента, которое должно быть 1: 1. При таком соотношении энергоэффективность микроволнового нагрева является самой высокой. Дальнейшая оптимизация времени облучения и мощности микроволновой энергии может быть исследована, чтобы внедрить рассмотренную микроволновую технологию, в сельское хозяйство и пищевую промышленность.

1.3 Патентный обзор

1) Способ карбоксиметилирования целлюлозы под воздействием микроволнового излучения [15].

Данное изобретение направлено на модифицирование целлюлозы с получением такого продукта как карбоксиметилцеллюлоза. Этот продукт используется в строительстве и горно-перерабатывающей промышленности.

Метод получения данного вещества заключается в растворении порошка целлюлозы в N-N-диметилацетамиде с дальнейшим облучением раствора сверхвысокочастотным (микроволновом излучении) мощностью 700 Вт в течение 60 секунд, затем смесь подвергают перемешиванию в присутствии хлорида лития в течение 8 часов, после чего вносят щелочь и снова воздействуют микроволновым излучением той же мощности, далее вносят монохлоруксусную кислоту и снова воздействуют микроволновым излучением заданной мощности (700 Вт) в течении 60 секунд, затем проводят выделение продукта реакции.

Изобретение дает возможность существенно сократить время проведения данного процесса, позволяет получить продукт с высокой степенью замещения и степенью полимеризации.

2) Способ получения каталитической системы для олигомеризации олефинов [16].

Данное изобретение направлено на получение каталитической системы путем смешения в растворителе азотосодержащего лиганда, источника хрома и алкилалюминия.

Особенностью описанного способа получения каталитической системы является воздействие микроволнового излучения на алкилалюминий.

Результатом такого процесса является повышение активности каталитической системы, что приводит к увеличению селективности реакций олигомеризации.

3) Способ получения карбоксиметилированного лигноуглеводного материала (ЛУМ) под СВЧ [17].

Изобретение представляет собой модификацию ЛУМ путем получения карбоксиметилловых эфиров таких материалов.

Предлагаемая методика получения данных эфиров представляет собой обработку в среде полярного растворителя опилок ЛУМ гидроксидом натрия, после чего монохлорацетатом натрия.

Особенностью такой обработки является ее протекание под воздействием микроволнового излучения мощностью 210-800Вт.

Данное изобретение дает возможность существенно сократить время проведения процесса получения вышеуказанных целевых продуктов.

4) Способ получения каталитической системы полимеризации олефинов [18].

Изобретение представляет собой способ приготовления каталитической системы для реакций полимеризации олефинов.

Предлагаемый способ приготовления каталитической системы, заключается в активации компонентов системы непосредственным контактом с алюминийорганическими соединениями.

Особенностью такого способа является воздействие на

алюминийорганические соединения СВЧ облучения частотой 0,3-20 ГГц.

В результате наблюдается повышение активности каталитической системы в сравнении со способом ее приготовления в отсутствие СВЧ-облучения.

5) Устройство для выпаривания солесодержащих растворов [19].

Целью данного изобретения является разработка принципиально нового способа выпаривания (отверждения) солесодержащих растворов.

Главной особенностью изобретения является выпаривание в закрытом сосуде с входящим в него микроволновым волноводом, обеспечивающим высокий коэффициент полезного действия при выпаривании.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ.

2.1. Общая методика синтеза

Для большего понимания особенностей проведения эксперимента, опишем методику получения карбамидоформальдегидной смолы в общем виде: на аналитических весах взвесили расчетное количество карбамида и карбамидоформальдегидного концентрата (КФК), с помощью мерного цилиндра отмерили необходимый объем воды, далее загружаем полученные навески карбамида, КФК и необходимый объем воды в круглодонную колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником.

Далее устанавливаем рН среды с помощью водного раствора гидроксида натрия до нейтрального или слабощелочного значения и ведем щелочную конденсацию при повышенной температуре за счет конвективного нагрева на плитке с водяной баней или с применением микроволнового излучения. Данная стадия завершается по истечению заданного промежутка времени с набором реакционной массой определенного значения вязкости (значение рН во время проведения щелочной конденсации может понижаться, поэтому периодически производится его контроль с помощью индикаторной бумаги и регулировка водным раствором щелочи).

После завершения щелочной конденсации начинаем процесс кислой конденсации, который проходит в условиях слабокислой среды и более низкой температуры. Далее аккуратно по каплям (во избежание преждевременной желатинизации продукта) доводим рН до заданного значения с помощью водного раствора хлорида аммония. Показателем завершения стадии является потеря устойчивости с водой при избыточном разбавлении пробы (выпадение осадка, коагуляция) и существенный набор вязкости.

После завершения кислой конденсации начинаем процесс доконденсации, для этого взвешиваем на аналитических весах расчетную дополнительную порцию карбамида для достижения заданного мольного

соотношения реагентов, с помощью водного раствора щелочи доводим значение рН до нейтрального или слабощелочного, нагреваем смесь до заданной температуры, затем вносим дополнительную порцию карбамида и ведем процесс, в условиях термического или микроволнового нагрева. Стадия завершается по истечению заданного промежутка и времени и по набору требуемого значения условной вязкости.

По окончании процесса доводим значение рН до нейтрального или слабощелочного, охлаждаем до 30°C и выгружаем реакционную массу из колбы для дальнейших испытаний [20].

2.2 Описание лабораторной установки

Установка синтеза карбамидоформальдегидной смолы (КФС) под действием микроволнового излучения:

Процесс ведется в круглодонной колбе объемом 500 мл оснащенной магнитной мешалкой с гидрозатвором, обратным холодильником и трехроговым форштосом, установленной в камере бытовой микроволновой печи LG с частотой излучения 2450 МГц и с диапазоном мощности от 70 до 1000 Вт и закрепленной на штативе через отверстие проделанное в верхней стенке камеры микроволновой печи, отверстия в камере, во избежание утечки микроволнового излучения прикрыты фольгой. Данная установка изображена на рисунке 2.1



Рисунок 2.1 - Установка для синтеза КФС под СВЧ

Установка синтеза карбамидоформальдегидной смолы (КФС) термическим способом:

Синтез КФС проводится в круглодонной колбе, оснащенной обратным холодильником, магнитной мешалкой с гидрозатвором, трехроговым форштосом закрепленной на штативе и помещенной в водяную баню на электрической плитке мощностью 1000 Вт.

2.3 Синтез КФС термическим способом нагрева

150г карбамидоформальдегидного концентрата и 53г карбамида (мольное соотношение 1:2) взвесили на аналитических весах и загрузили в круглодонную колбу емкостью 500 мл, затем 40 мл воды отмерили мерным цилиндром и так же загрузили в колбу.

pH реакционной массы довели до значения более 6, 10% водным раствором гидроксида натрия и нагревали до 90°C на водяной бане при перемешивании, после достижения рабочей температуры щелочная конденсация длилась в течение 40 минут.

По окончании щелочной конденсации реакционную смесь охладили до температуры 80-85°C и аккуратно по каплям добавили 20% водный раствор хлористого аммония до значения pH 5-6 после чего кислая конденсация длилась до выпадения осадка (коагуляции) при разбавлении двух капель реакционной смеси 5-6 мл воды, так же периодически проводился отбор пробы на условную вязкость, ее увеличение так же сигнализирует об окончании кислой конденсации.

После проведения кислой конденсации значение pH повысили до 7 с помощью 10% водного раствора гидроксида натрия, реакционную смесь охладили до значения температуры 75°C. Далее на аналитических весах взвесили 58 г карбамида для достижения мольного соотношения 1:1,1 и

загрузили навеску в колбу. После этого вели процесс доконденсации в течение 20 минут, по истечению заданного времени, понижаем температуру до 65°C и ведем процесс еще 60 минут. В течении стадии доконденсации так же проводился контроль условной вязкости реакционной массы. После проведения синтеза, реакционная смесь охлаждается до 30°C и выгружается для дальнейших испытаний.

Подробное протекание синтеза отображено в таблице 2.1:

Таблица 2.1 - Протекание синтеза, в условиях традиционного нагрева.

Время реакции Мин.	Наблюдения	Вязкость С	pH
0	-	-	7
40	Небольшое помутнение	16	7
85	Коагуляция при большом избытке воды	32	5
105	-	-	7
165	Сильное помутнение. Окончание реакции	43	8

Суммарное время проведения процесса: 165 минут.

Суммарная затраченная энергия: 637,5 Вт · ч

2.4 Синтез карбаминоформальдегидной смолы под действием микроволнового излучения.

В круглодонную колбу, помещенную в бытовую СВЧ печь, загрузили 150 г карбаминоформальдегидного концентрата, 53г карбамида и 40г воды (мольное соотношение карбамида к формальдегиду 1:2).

Данную стадию вели при рН реакционной массы больше 6. Достижение рабочей температуры (90°C) было проведено с помощью нагрева под СВЧ в течение 8 минут, с заданной мощностью 350 Вт.

Дальнейшее проведение стадии щелочной конденсации проходило в условиях воздействия СВЧ волн мощностью 70 Вт в течение 30 минут (с пятиминутными интервалами). Проведение данной стадии контролировали отбором пробы на условную вязкость.

После проведения щелочной конденсации, реакционную массу охладили до рабочей температуры 80-85°C, затем подкислили 20% водным раствором хлористого аммония до значения рН 5-6.

Дальнейшее проведение кислой конденсации, проходило в условиях воздействия СВЧ волн мощностью 70 Вт в течение 20 минут (с пятиминутными интервалами). По окончании данной стадии произвели отбор пробы на условную вязкость.

После окончания кислой конденсации, рН реакционной массы повысили до значения 7, 20% водным раствором гидроксида натрия, после чего была введена вторая порция карбамида массой 58г.

Дальнейшее проведение доконденсации, проходит при температуре 75°C под воздействием СВЧ, с заданной мощностью 70 Вт, в течение 25 минут. После чего реакционную массу нейтрализуют до значения рН 7-8 и охлаждают до комнатной температуры, затем производится контрольный отбор пробы на условную вязкость.

Подробное протекание синтеза отображено в таблице 2.2

Таблица 2.2 - Протекание синтеза под воздействием СВЧ

Наименование стадии	Мощность СВЧ (Вт)	Время работы СВЧ (мин.)	Примечания
Щелочная конденсация	350	5	-
	350	3	Растворение карбамида
	70	5	-
	70	5	Легкая муть
	70	5	Сильная муть
	70	5	-
	70	5	Вязкость: 11
Кислая конденсация	70	5	-
	70	5	
	70	5	-
	70	5	Вязкость: 42с, коагуляция при сильном разбавлении водой
Доконденсация	70	5	-
	70	5	-
	70	5	-
	70	5	-
	70	5	Вязкость: 78с

Суммарное время процесса: 75 минут

Суммарно затраченная энергия: 87,5 Вт · ч

3 МЕТОДИКИ АНАЛИЗА И РАСЧЕТА

3.1 Методики анализа

1) Определение внешнего вида смолы:

Внешний вид включает в себя такие показатели как однородность (отсутствие водного слоя) , наличие или отсутствие механических примесей или разного рода включений

Необходимые приборы и посуда:

- пробирка;
- пипетка.

Методика проведения анализа .

В пробирку, при помощи пипетки помещают 5 мл смолы, затем производится осмотр пробы при проходящем через нее свете, наблюдения фиксируются и сравниваются со стандартными внешними характеристиками

2) Смешиваемость с водой:

Данный анализ проводится с целью определения устойчивости смолы к разбавлению водой, эта характеристика смолы может быть показателем ее степени поликонденсации.

Необходимые приборы и посуда:

- пробирки (4шт)
- пипетка
- мерный цилиндр на 10 и 50 мл

Методика проведения анализа.

В четыре пробирки, при помощи пипетки вносят по 5 мл смолы, затем при перемешивании, в каждую пробирку добавляют дистиллированную воду до достижения следующих объемных соотношений «смола : вода»: 1:2, 1:1, 1:5, 1:10. Далее пробирки встряхивают и просматривают на наличие осадка в

виде хлопьев. В случае полной смешиваемости — осадок не образуется в течение 5 минут, полученные данные фиксируют и отображают в виде таблицы, после чего делают заключение определяют значение предельной смешиваемости с водой (объемное соотношение при котором выпадает осадок в течение 5 минут), затем полученное значение сравнивается со стандартным.

3) Определение массовой доли сухого остатка:

Массовая доля сухого остатка — это значение концентрации смолы в водной дисперсионной среде. Зависит данная величина от мольного соотношения реагентов, условий проведения синтеза и дальнейшей обработки.

С увеличением данного параметра также увеличивается вязкость смолы, но в то же время уменьшается время желатинизации, так как для удаления влаги требуется меньшее количество энергии

Необходимые приборы и посуда:

- аналитические весы
- сушильный шкаф
- пипетка
- бюкс
- эксикатор

Методика проведения анализа

На аналитических весах взвешивают пустой бюкс, записывают значение. Далее при помощи пипетки вносят в бюкс навеску смолы примерно равную 2 г (1,7 мл), объем пробы равномерно распределяют по дну бюкса с целью равномерного испарения воды при сушке, после чего взвешивают бюкс со смолой на аналитических весах для установления точного значения массы пробы, после этого бюкс с пробой помещают в сушильный шкаф с заданной температурой 105°C, после полного высушивания пробы ее помещают в эксикатор для достижения комнатной температуры.

Непосредственно перед взвешиванием (т.к. смола может впитать влагу из атмосферы) бюкс с пробой вынимают из эксикатора и на аналитических

весах определяют массу сухого остатка, после чего определяют массовую долю сухого остатка по формуле:

$$w\%(\text{Сухой остаток}) = \frac{m(\text{Образца после сушки}) - m(\text{Пустой бюкс})}{m(\text{Образца смолы}) - m(\text{Пустой бюкс})} \cdot 100\%$$

Где $m(\text{Пустой бюкс})$ — масса пустого бюкса

$m(\text{Образца после сушки})$ — масса бюкса с образцом после сушки

$m(\text{Образца смолы})$ — масса бюкса с образцом

По результатам трех параллельных испытаний вычисляют среднее значение массовой доли сухого остатка и сравнили его со стандартным

3) Определение концентрации водородных ионов смолы:

Для карбаминоформальдегидных смол величина такой характеристики как рН должна быть равной значению нейтральной или слабощелочной среды, так как кислая среда способствует самопроизвольной поликонденсации, по причине того, водородный ион является катализатором отверждения

Необходимые приборы и посуда:

- индикаторная бумага
- стекло часовое
- пипетка
- цветовая шкала

Методика проведения анализа.

На часовое стекло с помощью пипетки наносят пробу карбаминоформальдегидной смолы, помещают в ее среду универсальную индикаторную бумагу, следят за изменением цвета и незамедлительно сравнивают полученный цвет индикаторной бумаги с соответствующим значением рН эталонной цветовой шкалы.

4) Определение времени желатинизации:

Время желатинизации — это промежуток времени за который смола теряет свою текучесть, переходя в гелеобразное состояние, после чего она необратимо отверждается.

Эта характеристика напрямую зависит от таких показателей как массовая доля сухого остатка и рН. Оптимальным значением рН для желатинизации является 3,5, его можно установить с помощью сильных минеральных кислот (холодное отверждение) или солей аммония (горячее отверждение)

Необходимые приборы и посуда:

- пипетка
- пробирки
- аналитические весы
- водяная баня
- секундомер
- стеклянная палочка
- хлорид аммония

Методика проведения анализа.

На аналитических весах взвешивают 50 г смолы, к данной пробе с помощью пипетки добавляют 2,5 мл водного раствора хлористого аммония, получая тем самым клеевой раствор.

Далее полученный клеевой раствор перемешивают стеклянной палочкой в течение 5 минут, затем в пробирку отбирают 3-4 г клеевого раствора и помещают в водяную баню нагретую до температуры 100°C, засекая время на секундомере.

За время желатинизации принимают момент времени при котором образец теряет текучесть.

Среднее время желатинизации по результатам трех параллельных экспериментов сравнивают со стандартным

5) Определение условной вязкости:

Условной вязкостью называют время истечения точного объема жидкости через сопло вискозиметра определенного диаметра

Необходимые приборы и посуда:

- вискозиметр ВЗ-4

- секундомер

Методика проведения анализа.

В емкость вискозиметра помещают тщательно перемешанный образец смолы, а сопло закрывают приборным клапаном. При появлении выпуклого мениска, открывают сопло и засекают на секундомере время истечения смолы через сопло вискозиметра.

Секундомер останавливают после первого прерывания струи, среднее значение по трем параллельным экспериментам сравнивают со стандартным [21 – 25].

3.2 Материальный баланс

Загрузка для проведения синтеза карбамидоформальдегидной смолы производилась в следующем порядке:

Карбамидоформальдегидный концентрат (КФК) = 150 г

Карбамид (К) = 111 г

Вода (В) = 40 г

Общая масса загрузки (З) = 301 г

Далее произвели расчет массовой доли реагента в смеси по формуле:

$$w\%(\text{Реагента}) = \frac{m(\text{Реагента})}{m(\text{Загрузки})} \cdot 100\%$$

где $w\%(\text{Реагента})$ — процентное содержание реагента в смеси (массовая доля), %; $m(\text{Реагента})$ — масса реагента, г; $m(\text{Загрузки})$ — масса загрузки, г;

Получили значения:

$$w\%(\text{КФК}) = \frac{m(\text{КФК})}{m(\text{Загрузки})} \cdot 100\% = \frac{150}{301} \cdot 100 = 49,8\%$$

$$w\%(\text{К}) = \frac{m(\text{К})}{m(\text{Загрузки})} \cdot 100\% = \frac{111}{301} \cdot 100 = 36,9\%$$

$$w\%(B) = \frac{m(B)}{m(\text{Загрузки})} \cdot 100\% = \frac{40}{301} \cdot 100 = 3,3\%$$

После чего произвели пересчет на 1000 кг загрузки по следующей формуле:

$$m'(\text{Реагента}) = \frac{W\%(\text{Реагента})}{100\%} \cdot 1000$$

где $m'(\text{Реагента})$ — масса реагента в пересчете на 1000кг

$$m'(\text{КФК}) = \frac{W\%(\text{КФК})}{100\%} \cdot 1000 = \frac{49,8}{100} \cdot 1000 = 498 \text{ кг}$$

$$m'(\text{К}) = \frac{W\%(\text{К})}{100\%} \cdot 1000 = \frac{36,9}{100} \cdot 1000 = 369 \text{ кг}$$

$$m'(\text{В}) = \frac{W\%(\text{В})}{100\%} \cdot 1000 = \frac{13,3}{100} \cdot 1000 = 133 \text{ кг}$$

Полученный материальный баланс отображаем в таблице 3.1

Таблица 3.1 - Материальный баланс рассчитанный на 1000 кг загрузки

Наименование компонента	Приход		Наименование компонента	Расход	
	м, кг	%, масс		м, кг	%, масс
КФК	498	49,8	Смола	690	69
Карбамид	369	36,9	Вода	310	31
Вода	133	13,3			
Сумма реагентов	1000	100,0	Сумма продуктов	1000	100

Состав продуктов рассчитывался по показателю сухого остатка.

3.3 Тепловой баланс

В данной работе тепловой баланс представлен в виде расчета энергетических затрат на проведенные в рамках эксперимента синтеза.

В ходе проведения эксперимента были установлены затраты энергии для осуществления синтеза в условиях микроволнового нагрева на 301 г реакционной смеси: $P_{\text{МКВ}} = 87,5 \text{ Вт} \cdot \text{ч}$, и термического нагрева на 301 г реакционной смеси: $P_{\text{T}} = 637,5 \text{ Вт} \cdot \text{ч}$.

Для нахождения величины затраты энергии для загрузки в 1000 кг, введем коэффициент пересчета (k):

$$k = \frac{1000000}{m(\text{Загрузка})}$$

Подставим значения в формулу:

$$k = \frac{1000000}{301} = 3322,26$$

С помощью данного коэффициента рассчитаем величину затраты энергии для синтеза в условиях микроволнового и термического нагрева с загрузкой в 1000 кг:

$$P'_{\text{МКВ}} = P_{\text{МКВ}} \cdot k ;$$

$$P'_{\text{T}} = P_{\text{T}} \cdot k ;$$

где $P'_{\text{МКВ}}$, P'_{T} — величины затраты энергии для синтезов в условиях термического и микроволнового способов нагрева с загрузкой в 1000 кг, $\text{МВт} \cdot \text{ч}$;

$P_{\text{МКВ}}$, P_{T} — величины затраты энергии для синтезов в условиях термического и микроволнового способов нагрева с загрузкой в 301г, $\text{Вт} \cdot \text{ч}$;

K — коэффициент пересчета.

Подставив значения в формулы, получаем следующие значения:

$$P'_{\text{МКВ}} = 87,5 \cdot 3322,26 = 290697,75 \text{ Вт} = 0,29 \text{ МВт} \cdot \text{ч}$$

$$P'_{\text{T}} = 637,5 \cdot 3322,26 = 2117940,75 \text{ Вт} = 2,12 \text{ МВт} \cdot \text{ч}$$

Рассчитаем разность величин затраты энергии для синтеза в условиях термического и микроволнового нагрева с загрузкой в 1т по формуле:

$$\Delta P = P'_{\text{T}} - P'_{\text{МКВ}}$$

Подставив значения, получаем:

$$\Delta P = 2,12 - 0,29 = 1,83 \text{ МВт} \cdot \text{ч}$$

Для более подробного сравнения затрат энергии производимых в результате синтеза при различных условиях нагрева, отобразим в таблице () величины энергии, затрачиваемые на каждую стадию синтеза для загрузки в 301 г.

Таблица 3.2 - Затрачиваемая энергия для различных стадий синтеза.

Термический нагрев		Микроволновый нагрев	
Стадия	Затрачиваемая энергия, Вт · ч	Стадия	Затрачиваемая энергия, Вт · ч
Щелочная конденсация	198	Щелочная конденсация	35
Кислая конденсация	200	Кислая конденсация	23
Доконденсация	239	Доконденсация	29

3.4 Расчет качественных параметров смолы

Расчет массовой доли сухого остатка:

Данный расчет проводился по следующей формуле:

$$w\%(\text{Сухой остаток}) = \frac{m(\text{Образца после сушки}) - m(\text{Пустой бюкс})}{m(\text{Образца смолы}) - m(\text{Пустой бюкс})} \cdot 100\%$$

где $m(\text{Образца после сушки})$ — масса сухого остатка с бюксом, г;

$w\%(\text{Сухой остаток})$ — массовая доля сухого остатка, %;

$m(\text{Пустой бюкс})$ — масса пустого бюкса, г;

$m(\text{Образца смолы})$ — масса навески смолы с бюксом, г;

Подставив значения получаем:

$$w\%(\text{Сухой остаток}) = \frac{1,260 - 0,106}{1,769 - 0,106} \cdot 100\% = 69,4\% \text{ (для образца,}$$

полученного в условиях термического нагрева)

$$w\%(\text{Сухой остаток}) = \frac{1,623 - 0,058}{2,319 - 0,058} \cdot 100\% = 69,2\% \text{ (для образца}$$

полученного в условиях микроволнового нагрева)

4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Целью данного эксперимента было исследование влияния микроволнового излучения на процесс синтеза карбамидоформальдегидной смолы, главным образом, путем сравнения таких параметров процесса как суммарное время его проведения и общая затраченная энергия в условиях воздействия микроволнового излучения с аналогичными параметрами в традиционных условиях (конвективный способ нагрева).

4.1 Увеличение скорости реакции

После проведения данного эксперимента было зафиксировано существенное уменьшение времени проведения синтеза в условиях воздействия микроволнового излучения. Более подробная информация отображена в таблице 4.1:

Таблица 4.1 - Время проведения процессов

Традиционные условия		Воздействия микроволнового излучения	
Стадия	Время, мин.	Стадия	Время, мин.
Щелочная конденсация	40	Щелочная конденсация	30
Кислая конденсация	45	Кислая конденсация	20
Доконденсация	80	Доконденсация	25
Суммарное время, мин.	165	Суммарное время, мин.	75

Такие данные корректно сравнивать по причине аналогичных условий протекания процесса (за исключением способа нагрева), таких как масса реакционной смеси, мольное соотношение, концентрация водородных ионов, температура. Из приведенных выше данных, видно, что под воздействием микроволнового излучения время, затраченное на проведение синтеза, меньше в 2,2 раз.

После проведения анализа литературных данных, был сделан вывод, что такое существенное уменьшение времени реакции обусловлено повышенной скоростью нагрева за счет воздействия микроволнового излучения, по причине высокой скорости поглощения данного излучения полярными молекулами, присутствующими в реакционной смеси. То есть под его воздействием такие молекулы начинают сдвигаться и выстраиваться вдоль силовых линий электромагнитного поля, генерируемого в результате воздействия СВЧ, с выделением большого количества тепла, что и приводит к повышенной скорости нагрева, в то время как при конвективном способе скорость нагрева смеси лимитируется низким коэффициентом теплопереноса.

Еще одной важной причиной повышенной скорости нагрева под воздействием микроволнового излучения является его проникновение вглубь реакционной смеси. Это приводит к ее разогреву не только на поверхности с дальнейшей теплопередачей по всему объему, как при термическом способе нагрева, а по всему объему сразу (диэлектрический нагрев), что существенно экономит время, затраченное на реакцию.

Кроме того, такой эффект находит подтверждение в аналогичных экспериментах по проведению синтеза поликонденсационных смол [9,10]. В некоторых из них приведены данные непосредственно по скорости нагрева реакционной смеси, которая доходит до 50°C/мин, что также является подтверждающим фактором выше упомянутого механизма влияния микроволнового излучения на протекание органического синтеза, в частности процессов поликонденсации.

В ходе эксперимента, во время проведения стадии щелочной конденсации, были отмечены следующие наблюдения: при протекании данной стадии в условиях термического способа нагрева помутнение реакционной смеси наблюдалось в конце стадии, а именно по истечению 35-40 минут, в то время как в условиях микроволнового способа нагрева, такое явление наблюдалось уже по истечению 10-15 минут после начала проведения данной стадии. Это обусловлено тем, что под воздействием микроволнового излучения увеличивается скорость движения молекул (их сдвиг и выстраивание вдоль силовых линий электромагнитного поля), что приводит к увеличению скорости образования моно- и диметилкарбамида (продукты щелочной конденсации). Такое явление становится причиной увеличения экзотермичности процесса, что способствует дополнительному разогреву смеси под воздействием микроволнового излучения.

На стадию кислой конденсации микроволновое излучение оказывает большее влияние, чем на щелочную. В первую очередь это обусловлено особенностями ее протекания. Такой особенностью является образование разветвленных структур и рост молекулярной массы, что обусловлено наличием кислых агентов (хлорид аммония). Такие структуры ограниченно смешиваются с водой и склонны к образованию сетчатых полимеров, что является причиной быстрого набора вязкости. Во время протекания данной стадии особое внимание следует обратить на возможное образование твердых полимерных структур, наличие которых в реакционной смеси недопустимо!

При проведении эксперимента под действием микроволнового излучения имели место случаи образования на данной стадии твердых полимеров, что приводило к необратимым последствиям (преждевременная желатинизация), но такое явление не наблюдалось в условиях термического способа нагрева (за исключением высокой продолжительности проведения стадии, повышенной температуры, сильнокислой среды). Во избежание затвердевания реакционной смеси во время процесса, было принято решение

производить контроль вязкости во время протекания данной стадии. Таким образом, об окончании кислой конденсации сигнализирует не только коагуляция при избыточном разбавлении водой, но и достижение «критического» значение условной вязкости, полученное опытным путем. В итоге с помощью периодического контроля вязкости было установлено оптимальная продолжительность времени проведения стадии кислой конденсации.

Еще одной особенностью проведения данной стадии в условиях микроволнового нагрева, является невозможность ее проведения при непрерывном воздействии микроволнового излучения. Опытным путем, было выявлено, что непрерывное воздействие также ведет к образованию сшитых полимерных структур, ввиду чрезмерно высокой скорости нагрева и температуры, а на стадии щелочной конденсации такое воздействие ведет к кипению реакционной смеси, что также не желательно.

По этой причине было решено проводить синтез в условиях периодического воздействием микроволнового излучения. Под периодическим воздействием подразумевается облучение реакционной смеси интервалами, то есть включение и выключение микроволновой печи через определенные промежутки времени. Как наиболее оптимальные, для качественного проведения процесса, были выявлены интервалы величиной 5 минут. Именно такие интервалы позволяют «спокойно» протекать стадии кислой конденсации и не закипать реакционной смеси на щелочной, по этой причине такая методика проведения кислой конденсации была применена и к остальным стадиям поликонденсации.

Во время проведения эксперимента аналогичная ситуация наблюдалась и с мощностью воздействия микроволнового излучения. На высоких значениях мощности микроволновой печи, реакционная смесь закипала на первой стадии, за счет чего и образовывались сшитые полимеры на второй.

Наиболее оптимальное значение мощности при котором процесс получения карбамидоформальдегидной смолы максимально эффективен для каждой стадии, было выявлено опытным путем и составило 70 Вт. Такое значение мощности также является и наименее энергетически затратным по сравнению с другими устанавливаемыми мощностями. Особенно сильно проявляется разница в сравнении с затратами на проведение синтеза в условиях конвективного нагрева.

Стадия доконденсации менее восприимчива к микроволновому излучению (так же как и щелочная конденсация), чем стадия кислой конденсации, так как проходит в более мягких условиях, а именно при более низких температурах и в нейтральной среде.

Однако большое внимание следует обратить на последние минуты проведения данной стадии. На заключительных минутах стадии доконденсации под действием микроволнового излучения происходит резкое увеличение молекулярной массы, так как происходит связывание концевых функциональных групп, об этом свидетельствует повышенное время желатинизации. Именно по этой причине присутствует риск «переварить» смолу, этим и обусловлено существенное сокращение времени проведения данной стадии по сравнению с термическим способом нагрева.

Подводя итоги, отметим, что микроволновое излучение существенно влияет на процесс поликонденсации в целом и на каждую стадию в частности, со значительным уменьшением суммарного времени проведения.

В ходе эксперимента были сделаны следующие выводы:

1) При проведении щелочной конденсации, микроволновое излучение увеличивает скорость движения молекул, что способствует ускоренному образованию продуктов данной стадии, что существенно сокращает время ее проведения

2) На стадию кислой конденсации микроволновое излучение влияет наиболее интенсивно, под его воздействием происходит ускоренная перегруппировка метиленоксидных и метиленовых групп, а так же

образование сшитых полимерных структур, по этой причине время проведения данной стадии существенно сокращается.

3) Стадия доконденсации особо чувствительна к микроволновому воздействию, особенно ближе к ее завершению (на последних минутах), по причине повышенной скорости набора молекулярной массы. Такой характер ее протекания может привести к связыванию концевых функциональных групп, что негативно сказывается на времени желатинизации. Поэтому продолжительность данной стадии необходимо существенно уменьшать.

4.2 Энергосбережение

После проведения эксперимента, рассчитав величины затраченной энергии на процесс в условиях термического нагрева и микроволнового, можно сделать вывод, что процесс под воздействием микроволнового излучения в 7 раз менее энергозатратный, чем аналогичный процесс, проводимый в традиционных условиях (конвективным способом нагрева).

Более подробное сравнение процессов с точки зрения энергосбережения представлено в таблице 4.2:

Таблица 4.2 - Сравнение величин затраченной энергии для условий термического и микроволнового нагрева

Термический нагрев		Микроволновый нагрев	
Стадия	Затрачиваемая энергия, КВт · час	Стадия	Затрачиваемая энергия, КВт · час
Щелочная конденсация	0,198	Щелочная конденсация	0,035
Кислая конденсация	0,2	Кислая конденсация	0,023

Продолжение таблицы 4.2

Доконденсация	0,239	Доконденсация	0,029
Сумма затрачиваемой энергии, КВт · час	0,637	Сумма затрачиваемой энергии, КВт · час	0,087

Не трудно заметить, что энергия, затраченная на процесс под воздействием микроволнового излучения, значительно ниже, чем на аналогичный процесс в условиях традиционного нагрева.

В первую очередь это связано с тем, что под воздействием микроволнового излучения происходит бесконтактный нагрев реакционной смеси, в отличие от конвективного, где разогрев производится путем теплопередачи от источника нагрева к реакционной смеси.

Таким образом, в условиях микроволнового способа нагрева, реакционная смесь разогревается за счет межмолекулярного взаимодействия полярных молекул с выделением тепла, то есть разогрев идет не за счет прямого контакта с источником тепла, так как таким является сама реакционная смесь.

Именно поэтому, разогрев реакционной смеси до требуемой температуры происходит с минимальной затратой мощности микроволновой печи. Это является неоспоримым преимуществом над традиционными условиями проведения поликонденсации.

С точки зрения экономики, такое различие в энергозатратах приведет к уменьшению себестоимости конечного продукта, что, несомненно, повысит прибыль от его производства в промышленности.

4.3 Качественные характеристики продуктов, полученных в результате эксперимента.

После проведения синтеза карбамидоформальдегидной смолы в условиях воздействия микроволнового излучения и конвективным способом, полученные продукты реакции были подвергнуты сравнительному анализу.

Проводились такие испытания как определение времени желатинизации, свободного формальдегида, массовой доли сухого остатка, условной вязкости, смешиваемости с водой и внешнего вида.

В результате, качественные характеристики карбамидоформальдегидной смолы, полученной под воздействием микроволнового излучения, несущественно отличались от соответствующих характеристик смолы, полученной в условиях конвективного способа нагрева.

Это свидетельствует о качестве смолы, полученной в условиях микроволнового нагрева, сопоставимом с качеством аналогичной смолы, полученной в традиционных условиях.

В таблице 4.3 приведены результаты сравнительного анализа:

Таблица 4.3 Результаты проведенных испытаний

Качественная характеристика	Микроволновый способ нагрева	Конвективный способ нагрева
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,18	0,26
Массовая доля сухого остатка, %	69,2	69,4
Время желатинизации, С	85	79

Продолжение таблицы 4.3

Условная вязкость, С	78	74
Смешиваемость водой	с 1/7	1/8
Внешний вид	Однородная суспензия, цвет белый	Однородная суспензия, цвет белый

4.4 Итоги эксперимента

После проведения эксперимента и тщательного анализа особенностей протекания синтеза карбамидоформальдегидной смолы в условиях микроволнового нагрева, можно обозначить преимущества и недостатки такого способа ее получения и предположить механизм влияния СВЧ на протекание той или иной стадии процесса.

Достоинствами исследуемого метода получения данной смолы является:

- 1) Существенное уменьшение времени проведения каждой стадии синтеза и всего процесса в целом (в 2,2 раза) , что при внедрении данной технологии в промышленное производство, увеличит его производительность.
- 2) Энергосбережение. Данное свойство исследуемой технологии, несомненно является важнейшим преимуществом с точки зрения экономики и поможет обеспечить высокую производительность с минимальными затратами на производство. В условиях проведенного эксперимента затраченная энергия уменьшилась в 7 раз.
- 3) Качество продукции. По результатам анализа смолы, полученной в традиционных условиях и предлагаемых в работе, качественные характеристики отличаются несущественно, что позволяет сделать

вывод о том, что под воздействием микроволнового излучения, целевой продукт как минимум не хуже по сравнению с производимым по стандартной технологии. Это свидетельствует о том, что предлагаемую технологию целесообразно использовать без потерь на качестве продукции.

В процессе проведенного исследования так же были выявлены недостатки предлагаемого способа получения данной смолы:

- 1) Усложнение контроля проведения некоторых стадий синтеза, таких как кислая конденсация, так как под воздействием микроволнового излучения есть повышенный риск преждевременной желатинизации
- 2) Сложный контроль некоторых технологических параметров, таких как температура, из-за невозможности использования некоторых приборов
- 3) Высокая стоимость оборудования, но это является условным недостатком, так как затраты на оборудование окупятся в скором времени, после его внедрения.
- 4) Сложность внедрения данной технологии в действующие производства, так как при переоборудовании производства, его необходимо приостановить на длительный срок, поэтому данная технология легче всего внедрится в производство, находящееся на стадии проектирования.

Подводя итоги, можно с уверенностью отметить, что технология органического синтеза с применением микроволнового излучения, проявила себя как одна из самых перспективных на сегодняшний день, по причине достигнутых высоких положительных результатов ее применения, позволяющих сделать огромный шаг в развитии химического производства в целом и дополнительно сэкономить множество ресурсов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведения эксперимента, было исследовано влияние микроволнового излучения на процесс протекания поликонденсации, путем сравнения результатов синтеза карбамидоформальдегидной смолы под воздействием микроволнового излучения и без его воздействия (в традиционных условиях), по одной общеизвестной методики.

По результатам эксперимента было выявлено:

- 1) Микроволновое излучение уменьшает скорость протекания процесса в 2,2 раза
- 2) Под воздействием микроволнового излучения, на один синтез энергии расходуется в 7 раз меньше
- 3) Микроволновое излучение не сказывается негативно на качестве продукции

Таким образом, можно сделать вывод о том, что технология получения карбамидоформальдегидных смол под воздействием микроволнового излучения, в ближайшем будущем может стать достойной альтернативой действующим технологиям.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Бегунков О.И. Испытание жидких клеевых материалов: методические указания к лабораторной работе «Испытание карбамидоформальдегидной смолы». — М.: ХГТУ, 2002. — 28с.
2. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Светкина М.М. Синтетические смолы в деревообработке: Лесная промышленность, 1987. — 224с.
3. Махлай В.Н., Афанасьев С.В. Химия и технология карбамидоформальдегидного концентрата: СНЦ РАН, 2007.— 234с.
4. Принцип работы микроволновой печи и устройство магнетрона. http://elektrik24.net/bytovye-elektropribory/pechi_svch/princip_raboty.html (дата обращения 30.05.2017)
5. Горобец Н. Применение микроволнового излучения в органическом синтезе: Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
6. Тальшинский Р.М., Третьяков В.Ф., Гюльмалиев Э.А. Химические аспекты развития технологии СВЧ. // История науки и техники.-2016 №3.- С33-38.
7. A. Loupy. Microwave in organic synthesis: Wiley-vch, 2002. — 499p.
8. George E, Myers, Alfred W, Christiansen, Robert L Geimer, Robert A. Follensbee and James A Koutskey, J Applied Polymer Science,1991,43.237.
9. Bajia S. C., Swarnkar P., Kumar S., Bajia B., Microwave Assisted Synthesis of Phenol-Formaldehyde Resole. E-Journal of Chemistry, 2007
10. Chun XIA, Yuancai LI, Influence of microwave irradiation on the preparation of novolacs for the shell process. China Foundry, 2005
11. Jun-Cai Feng, Qing-Hua Meng, Yang Liu & Li Dai , condensation reaction of acyloins with urea without solvent under microwave irradiation, Organic Preparations and Procedures International: The New Journal for Organic Synthesis, 2009, 687-689
12. Xiangjun Liao, G. S. V. Raghavana, V. A. Yaylayanb, A novel way to

prepare n-butylparaben under microwave irradiation. *Tetrahedron Letters* 2002. — 45–48p

13. Soni, M. G., Burdock, G. A., Taylor, S. L., Greenberg, N. A. *Food Chem. Toxicol.* 2001, 39, 513–532.

14. Giguere, R. J., Bray, T. L., Duncan, S. M., Majetich, G. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 4945–4948.

15. Способ карбоксиметилирования целлюлозы в среде n,n-диметилацетамид - LiCl под воздействием микроволнового излучения

Патент РФ №: 2570079, МПК: C08B 11/12 (2006.01) , опубл. 10.12.2015.

16. Способ получения каталитической системы для олигомеризации олефинов и способ олигомеризации олефинов

Патент РФ №: 2412002, МПК: C07C 2/30 (2006.01) , опубл. 20.02.2011.

17. Способ получения карбоксиметилированного лигноуглеводного материала под воздействием микроволнового излучения

Патент РФ №: 2393169, МПК: C08B 11/12 (2006.01) , опубл. 27.06.2010.

18. Способ получения каталитической системы полимеризации олефинов

Патент РФ №: 2424055, МПК: C08F 110/02 (2006.01), опубл. 20.07.2011.

19. Способ выпаривания солесодержащих растворов и устройство для его осуществления

Патент РФ №: 2150759, МПК C01D 7/35 (2000.01): , опубл. 10.06.2000.

20. Способ получения карбамидоформальдегидной смолы.

Патент РФ №: 2443721, C08G 12/12 (2006.01): , опубл. 27.02.2012.

21. Л.Н. Пименова, Л.А. Аниканова. Изучение свойств карбамидоформальдегидной смолы: методические указания: Томский государственный архитектурно-строительный университет. – 2008, – 20 с.

22. А.А. Филиппович. Технология клееных слоистых материалов.

Испытание смол и клеев: учебное пособие к выполнению лабораторных работ для студентов специальности 26.02.00 всех форм обучения: Красноярск : СибГТУ. — 1998, – 88 с.

23. ГОСТ 14231–88. Смолы карбамидоформальдегидные.

24. ТУ 6–06–12–88. Смола карбамидоформальдегидная, марка КФ-МТ-15.

25. ГОСТ 18992–80. Дисперсия поливинилацетатная гомополимерная, грубодисперсная.