

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)

18.04.01 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки)

«Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза»

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Разработка способа получения карбамидоформальдегидной и
фенолформальдегидной смолы под воздействием микроволнового излучения

Студент	<u>Ю.А. Храпичева</u>	_____
	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Научный	<u>к.х.н., доцент, П.А. Глухов</u>	_____
руководитель	(И.О. Фамилия)	(личная подпись)
Руководитель программы	<u>д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко</u>	_____
	(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)	(личная подпись)
« _____ »	<u>20</u>	_____ г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой	<u>д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко</u>	_____
	(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)	(личная подпись)
« _____ »	<u>20</u>	_____ г.

Тольятти 2018

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1 Характеристика микроволнового излучения	6
1.2 Диэлектрическая проницаемость веществ	7
1.3 Взаимосвязь поляризации и диэлектрической проницаемости	10
1.4 Ориентационный эффект статического электрического поля	11
1.5 Термическое преобразование электромагнитной энергии	12
1.6 Применение микроволнового излучения	15
1.7 Применение микроволнового излучения для получения синтетических смол	18
1.8 Поликонденсационные смолы	28
1.8.1 Получение и свойства фенолоформальдегидных смол	28
1.8.2 Получение и свойства карбаминоформальдегидных смол	34
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	40
2.1 Получение карбаминоформальдегидной смолы	40
2.1.1 Методики определения показателей готового продукта	40
2.1.2 Аналитический контроль промежуточных стадий	43
2.1.3 Определение оптимальной продолжительности стадии щелочной конденсации	44
2.1.4 Синтез карбаминоформальдегидной смолы на крепком формалине при конвективном нагреве	46
2.1.5 Синтез карбаминоформальдегидной смолы на крепком формалине при микроволновом нагреве	46
2.2 Получение фенолоформальдегидной смолы	47
2.2.1 Методики аналитического контроля готовой продукции	47
2.2.2 Синтез фенолоформальдегидной смолы при конвективном нагреве	50
2.2.3 Синтез фенолоформальдегидной смолы под действием микроволнового излучения	50

3	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	52
3.1	Сравнение свойств смол, полученных с применением различных способов нагрева	52
3.1.1	Сравнение свойств карбамидоформальдегидных смол	52
3.1.2	Сравнение свойств фенолоформальдегидных смол	56
3.2	Определение кинетических характеристик	58
3.2.1	Кинетические характеристики синтеза карбамидоформальдегидных смол	60
3.2.2	Кинетические характеристики синтеза фенолоформальдегидных смол	62
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	64
	СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	65

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В настоящее время интенсификация микроволновым излучением применяется во многих промышленных процессах, таких как сушка и дегидратация различных продуктов, пробоподготовка веществ, отверждение жидких смол и др. Однако применение микроволнового излучения в качестве способа нагрева при химическом синтезе стало актуальным направлением на данный момент.

Нагрев микроволновым излучением обладает рядом достоинств в сравнении с обычным конвективным способом нагрева. Главным преимуществом микроволнового излучения является мгновенный и равномерный нагрев по всему объему образца за счет создания эффекта диэлектрических потерь. Также диэлектрики способны быстро и объемно нагреваться, поглощая микроволновое излучение, чего невозможно добиться при конвекционном нагреве. При данном явлении микроволновый синтез характеризуется повышенной скоростью реакции, высокими выходами продуктов, повышенной чистотой соединений, легкостью обработки после реакции, а также экологически чистыми условиями проведения синтеза по сравнению с обычными способами нагрева.

Очевидные особенности микроволновой технологии такие, как сокращение времени химических реакций и, следовательно, экономия в затратах энергии позволяют предложить данный способ нагрева для применения в химической промышленности. Поэтому в настоящее время производят огромное количество опытно-промышленных микроволновых реакторов различного типа. Благодаря конструкции реактора микроволновый синтез создает лучшие условия для управления реакцией. Микроволновое излучение также позволяет задействовать весь объем реакционной смеси, при этом предотвращает локальный перегрев, приводящий к образованию побочных продуктов.

Цель и задачи работы

Целью данной работы является синтез в условиях микроволнового способа нагрева карбамидо- и фенолоформальдегидной смол.

Задачами работы являются:

1. Синтез смол в условиях конвекционного и микроволнового нагрева.
2. Сравнение условий проведения процесса и характеристик получаемых продуктов.
3. Оценка влияния микроволнового излучения на особенности кинетики поликонденсации.

Объект исследования

В соответствии с поставленной целью, объектом настоящего исследования являются карбамидо- и фенолоформальдегидные смолы, полученные в условиях микроволнового и конвективного нагрева.

Научная новизна

Впервые синтезированы в лабораторных условиях смолы данного типа в условиях микроволнового нагрева по технологической карте синтеза, применяемой в промышленности.

На основе полученных данных определены аналитические и кинетические параметры полученных продуктов.

Практическая значимость

Разработаны методики синтеза карбамидо- и фенолоформальдегидных смол, отвечающие техническим нормам, при микроволновом способе нагрева в лабораторных условиях. Исследованы кинетические параметры процесса поликонденсации смол, позволяющие в дальнейшем внедрить технологию в промышленное производство.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Характеристика микроволнового излучения

Областью микроволнового спектра излучения является диапазон частот 300 ГГц – 300 МГц, располагающийся в интервале между инфракрасным спектром и радиочастотами. Длина волн составляет от 1 см до 1 м.

Фундаментальное отношение между энергией, частотой, длиной волны и круговой частотой колебаний выглядит следующим образом:

$$E = h\nu = h\omega = hc/\lambda$$

Чтобы избежать помех электросвязи и частот сотовых телефонов, в нагревательных микроволновых устройствах должны использоваться полосы ISM (промышленные научные и медицинские частоты), которые составляют 27,12, 915 МГц и 2,45 ГГц (длины волн 11,05 м, 37,24 см и 12,24 см соответственно). Домашние печи и лабораторные приборы обычно работают на частоте 2,45 ГГц [1].

В СВЧ-диапазоне длина волны рассматривается с точки зрения корпускулярно-волнового дуализма – принципа, согласно которому микрочастицы, такие как фотоны, электроны, протоны и др., обладают свойствами частиц и волн одновременно. Поэтому из-за положения микроволн в электромагнитном спектре будут использоваться квантовая механика (корпускулярный аспект) и уравнения Максвелла (волнообразный аспект).

Известно, что фотоны обладают энергией, подходящей для возбуждения внутренних электронов. Ультрафиолетовое и видимое излучение используют для инициирования химических реакций. Инфракрасное излучение возбуждает колебания связи только тогда, когда гиперчастоты возбуждают молекулярное вращение. В таблице 1. энергии, связанные с химическими связями и броуновским движением, сравниваются с микроволновым фотоном, соответствующем частоте, используемой в

микроволновых системах, таких как бытовые и промышленные печи (2,45 ГГц, 12,22 см).

Таблица 1 – Энергия броуновского движения и различных химических связей.

	Фотон	Броуновское движение	Водородные связи	Ковалентные связи	Ионные связи
Энергия, эВ	$1 \cdot 10^{-5}$	0,017	0,04 – 0,44	4,51 (C–H) 3,82 (C–C)	7,6
Энергия, кДж/моль	$9,65 \cdot 10^{-4}$	1,64	3,8 – 42	435 (C–H) 368 (C–C)	730

Согласно этим значениям микроволновый фотон недостаточно энергичен для разрыва водородных связей. Его энергия, кроме того, намного меньше, чем энергия броуновского движения, и она, очевидно, не может вызвать химических реакций.

В настоящее время в научной литературе существуют научные споры по следующим вопросам:

- Оценка влияния ориентирующих эффектов электромагнитных полей на молекулярных уровнях при условии малой величины электромагнитной энергии, недостаточной для разрыва химической связи при прямом её поглощении.
- Влияние электромагнитных полей на столкновения молекул реагентов.
- Происходят ли реакции с той же скоростью реакции с и без электромагнитного облучения при одной и той же объемной температуре [2].

1.2 Диэлектрическая проницаемость веществ

Микроволновое излучение может взаимодействовать с газообразными, жидкими и твердыми веществами, но наиболее интересно взаимодействие микроволновых волн с жидкостями и твердыми соединениями.

Жидкие вещества и растворы хорошо поглощают микроволновое излучение. Особенно заметное поглощение наблюдается в случае водных растворов и соответственно воды [3].

Твердые материалы взаимодействуют с микроволнами по-разному. Поэтому твердые вещества разделили на три группы по характеру их взаимодействия с микроволновым облучением:

- 1) Металлы;
- 2) Диэлектрики, пропускающие микроволновое излучение без ослабления через объем образца;
- 3) Диэлектрики, поглощающие микроволновое излучение при его прохождении через объем образца.

Металлы, благодаря своей гладкой поверхности, отражают микроволновое излучение, при этом материал не нагревается, так как микроволновые лучи не проходят в объем вещества (рисунок 1а).

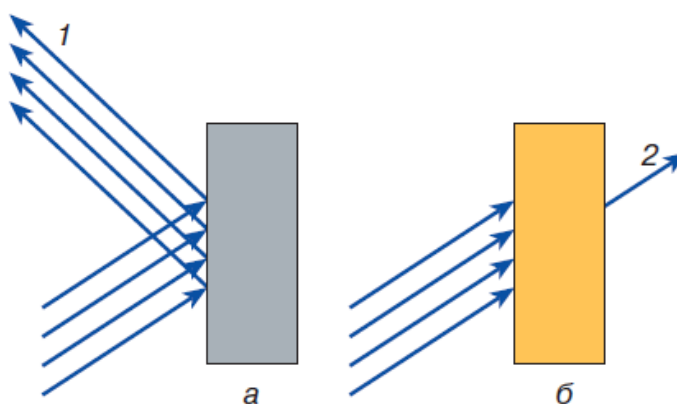


Рисунок 1. Взаимодействие микроволнового излучения с поверхностью облучаемого вещества (а – металл, б – диэлектрик): 1 – отраженное излучение, 2 – пройденное излучение.

Ко второй группе относятся такие соединения, как кварц, стекло, фарфор, фаянс, полиэтилен, полистирол, фторопласт и другие. Данные материалы пропускают микроволновые лучи через свой объем, но при этом не поглощают излучение (рисунок 1б). Благодаря своим свойствам, данные

вещества широко применяются для создания посуды, которую можно использовать в микроволновых печах.

К третьей группе относятся диэлектрики, способные быстро и объемно нагреваться, поглощая микроволновое излучение. На практике для микроволнового способа нагрева часто используют смеси, содержащие вещества, слабо и сильно поглощающие микроволновое излучение. Меняя состав таких смесей, удастся регулировать максимальную температуру нагрева смеси и состав образующихся продуктов реакций [4].

Диэлектрические соединения можно нагревать, применяя высокочастотную электромагнитную энергию. Физическое происхождение данного преобразования тепла заключается в способности электрического поля индуцировать поляризацию зарядов внутри нагретого продукта. Эта поляризация не может следовать за чрезвычайно быстрыми изменениями электрического поля и индуцировать нагрев облученных сред.

Взаимодействие между электромагнитными волнами и материей количественно определяется двумя сложными физическими величинами - диэлектрической проницаемостью ϵ и магнитной восприимчивостью μ . Электрические компоненты электромагнитных волн могут индуцировать токи свободных зарядов (электрическая проводимость, которая может иметь электронный или ионный источник). Однако это также может вызвать локальную реорганизацию связанных зарядов (дипольные моменты), а магнитный компонент может вызвать структурирование магнитных моментов. Местная реорганизация связанных и свободных зарядов является физическим происхождением поляризационных явлений. Сохранение электромагнитной энергии в облученной среде и тепловой переход (нагрев) в зависимости от частоты электромагнитной стимуляции проявляются в качестве двух основных аспектов поляризационных явлений, вызванных взаимодействием электромагнитных волн с диэлектрическими средами. Эти два основных аспекта взаимодействия волновых материалов выражаются

комплексной формулой диэлектрической проницаемости, как описано в уравнении:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_0 \epsilon'_r - j\epsilon_0 \epsilon''_r$$

где ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума;

ϵ' и ϵ'' - действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости;

ϵ'_r и ϵ''_r - действительная и мнимая части относительной комплексной диэлектрической проницаемости.

Сохранение электромагнитной энергии выражается действительной частью, тогда как тепловой переход пропорционален мнимой части [5].

1.3 Взаимосвязь поляризации и диэлектрической проницаемости

Чем выше диэлектрическая проницаемость материала, тем больше поляризационные процессы. В зависимости от частоты электромагнитные поля ставят один или несколько типов ассоциации зарядов при колебаниях. В любом материале существует множество типов ассоциаций зарядов:

- Внутренние электроны, тесно связанные с ядрами,
- Валентные электроны,
- Свободные или электроны проводимости,
- Связанные ионы в кристаллах,
- Мультипольный тип (в основном квадрупольное или антипараллельное соединение двух диполей).

В зависимости от частоты электромагнитное поле может вызывать один или несколько типов ассоциаций зарядов при колебаниях. Каждая конфигурация имеет свою критическую частоту, выше которой взаимодействие с полем становится исчезающе малым, и чем меньше частота, тем больше конфигураций возбуждаются [6].

Для электронов внутренних атомных оболочек критическая частота порядка рентгеновских лучей. Следовательно, электромагнитное поле с длиной волны более 10^{-10} м не может возбуждать никаких колебаний, а скорее индуцирует ионизацию этих атомов. На материал отсутствует поляризационный эффект, который для этой частоты имеет ту же диэлектрическую проницаемость, что и вакуум [7]. Для ультрафиолетового излучения энергия фотонов достаточна для индуцирования переходов валентных электронов. В оптическом диапазоне электромагнитное поле может вызывать искажение внутренних и валентных электронных оболочек [8]. В инфракрасном диапазоне электромагнитные поля индуцируют атомные колебания в молекулах, а кристаллы и процессы поляризации являются результатом дипольного момента, вызванного искажением положений ядер. Эти поляризационные процессы называются атомной поляризацией [9].

Характерные времена отклика материала для молекулярной переориентации составляют 10^{-12} с. Затем в микроволновой полосе электромагнитные поля приводят к вращению полярных молекул или перераспределению заряда. Соответствующие поляризационные процессы обозначают ориентационную поляризацию [6].

1.4 Ориентационный эффект статического электрического поля

Предполагается, что все молекулы идентичны и могут принимать любую ориентацию. Из-за тепловой энергии каждая молекула подвергается последовательным столкновениям с окружающими молекулами. В отсутствие приложенного электрического поля для каждого диполя, направленного в одном направлении, статистически имеется соответствующий диполь, указывающий в противоположном направлении, как указано на рисунке 2 [2].

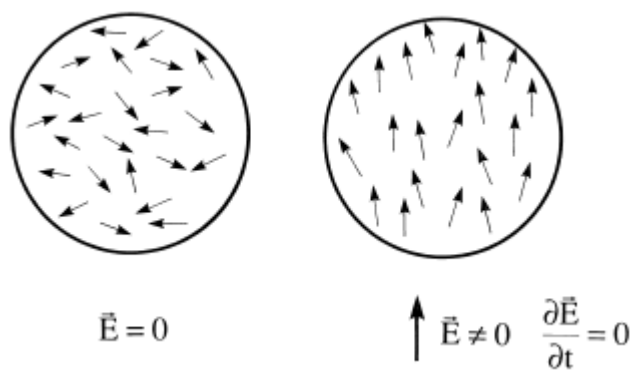


Рисунок 2. Распределение диполей, подвергающихся воздействию статического электрического поля.

При наличии приложенного электрического поля дипольный момент молекулы подвергается крутящему моменту. Этот крутящий момент имеет тенденцию ориентировать дипольный момент параллельно электрическому полю. Соответствующая потенциальная энергия становится минимальной, когда угол между диполем и электрическим полем стремится к нулю. Таким образом, дипольный момент принимает то же направление, что и электрическое поле. Однако для молекулярных диполей тепловая энергия противодействует этой тенденции, и система достигает нового статистического равновесия, которое схематически представлено на рисунке 2. В этой конфигурации больше диполей направляются вдоль поля, чем раньше, и среда становится слегка анизотропной.

Однако напряженность электрического поля, обычно используемая при микроволновом нагреве, недостаточна для достижения нового статистического равновесия среды [10].

1.5 Термическое преобразование электромагнитной энергии

В действительности при микроволновом облучении ориентация электрического поля зависит от времени с частотой, равной 2,45 ГГц, то есть вектор электрического поля переключает свою ориентацию примерно каждые 10^{-12} секунд. Крутящий момент электрического поля индуцирует вращение полярных молекул, но они не успевают ориентироваться с такой скоростью. Движения частиц не будут достаточно быстрыми, чтобы создать

зависящую от времени поляризацию, которая в любой момент находится в равновесии с электрическим полем. Эта задержка между электромагнитной стимуляцией и молекулярным откликом является физическим происхождением диэлектрических потерь, которые являются источником теплового преобразования электромагнитной энергии внутри облученного диэлектрика [11].

Для жидкости должно учитываться влияние столкновений с окружением. Так вращение молекулы, вызванное приложенным полем, постоянно прерывается столкновениями с соседними диполями, и эффект этих столкновений может быть описан резистивной парой, пропорциональной угловой скорости молекулы [12].

Молекулы сильно связанных между собой веществ, например воды и спиртов, не полностью следуют за колебаниями электрического поля, поэтому подвержены диэлектрическим потерям на частоте 2,45 ГГц. Следовательно, растворителями, для которых наблюдаются диэлектрические потери, являются вода, MeOH, EtOH, ДМФА, ДМСО и CH₂Cl₂. Для неполярных растворителей, таких как C₆H₆, CCl₄ и эфиры, диэлектрические потери незначительны, хотя добавление небольших количеств спиртов может сильно увеличить диэлектрические потери и микроволновую связь этих растворителей [13].

Для сред без диэлектрических потерь сила электрического поля не может индуцировать вращение всех полярных молекул, но статистически только для небольшой части (менее 1%). Это означает, что все молекулы колеблются вокруг среднего направления, как показано на рисунке 3.

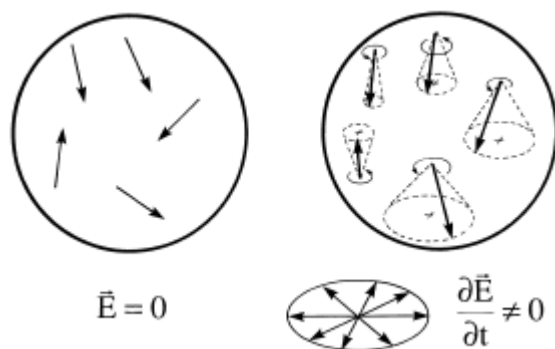


Рисунок 3. Прецессионное движение диполя распределения молекул, подвергающихся облучению зависящим от времени электрическим полем.

Основная ось конуса представляет собой компонент диполя под действием теплового взбалтывания. Компонент диполя в конусе возникает из поля, которое колеблется в своей плоскости поляризации. Таким образом, при отсутствии броуновского движения диполь следует за конической орбитой. На самом деле направление конуса непрерывно изменяется (из-за броуновского движения) быстрее, чем колебание электрического поля; Это приводит к хаотическому движению. Следовательно, структурирующий эффект электрического поля всегда пренебрежимо мал из-за значения напряженности электрического поля и, тем более, для среды с потерями. Хорошо известно, что в конденсированных фазах может происходить передача энергии между вращательным и колебательным состояниями. Действительно, молекулярное вращение фактически не происходит в жидкостях; Вращательные состояния превращаются в колебательные состояния из-за возрастания столкновений.

В заключение, для конденсированных фаз молекулярные вращения имеют довольно короткий срок службы из-за столкновений. Затем возможные колебания, вызванные электрическим полем, рассеиваются в жидком состоянии, приводящем к вибрации. При плотностях столкновений, соответствующих жидкостям, частота столкновений становится сравнимой с частотой одного вращения, а так как вероятность изменения вращательного состояния при столкновении велика, время существования молекулы в

данном состоянии невелико. Поэтому очевидно, что электрическое поле не может индуцировать организацию в конденсированных фазах, например, в жидком состоянии [2].

1.6 Применение микроволнового излучения

Известно, что с начала XX века микроволновые системы начали масштабно применяться в военной сфере. Чуть позже микроволновые печи вышли в массовое производство для бытового назначения.

В настоящее время различные микроволновые установки широко используются в различных сферах жизнедеятельности [14].

В пищевой промышленности микроволновую энергию применяют для сушки, стерилизации, выпекания, устранения запахов и обработки для сохранения свежести продуктов. Также микроволновое оборудование используется в производстве кондитерских изделий, чая и разнообразной сухой продукции, такой как лапша и крупы. И с каждым годом использование сверхвысокочастотного оборудования в пищевой промышленности увеличивается.

Помимо пищевой индустрии СВЧ технология может применяться для сушки и стерилизации порошкообразных, гранулированных, слоистых, шарообразных или жидких лекарственных препаратов, экстракции лекарственных трав [15].

Рассмотрим применение микроволнового излучения в фармацевтической промышленности. В последние годы акридиновые системы привлекли существенное внимание в связи с их потенциальной фармакологической активностью. Акридин и его гидропроизводные имеют высокую биологическую активность, такую как антималярийные, противоопухолевые, антимикробные свойства, ДНК-связывающая и ДНК фото-повреждающая способности и блокаторы калиевых каналов, поэтому акридиновые соединения привлекли значительное внимание в качестве фармакологических средств. Вследствие этого были произведены трехкомпонентные реакции конденсации димедона с соответствующими

ароматическими альдегидами и первичными аминспиртами под действием микроволнового облучения. Новый ускоренный метод синтеза производных акридина протекает в течение нескольких минут с выходом 80 – 91% [16].

Очевидные особенности микроволновой технологии такие, как сокращение времени химических и фармацевтических реакций, мгновенный и равномерный нагрев, проведение реакций в отсутствии растворителя и возможность параллельных химических реакций, оказались золотой жилой для исследователей, вовлеченных в открытие и разработку процессов высокоскоростной комбинаторной и медицинской химии [17].

Промышленное микроволновое оборудование широко применяется для сушки и стерилизации изделий из древесины. Кроме того, сверхвысокочастотная сушильная аппаратура идеально подходит для отверждения фанеры или склеенных досок.

При обработке микроволновым излучением различных керамических и глиняных изделий происходит компактное спекание керамики. Данная технология нашла широкое применение в керамической промышленности [18].

Широкий спектр применения микроволновое сушильное оборудование имеет также в химической промышленности.

Микроволновое излучение широко применяется в лабораторной практике при выполнении разнообразных анализов. Известно, что при проведении анализов огромное количество времени уходит на пробоподготовку, то есть на преобразование анализируемой пробы в необходимую форму, удобную для аналитического определения анализируемого соединения. При микроволновом облучении анализируемой пробы было выявлено сокращение времени растворения вещества в растворителе. Кроме того, было обнаружено ускорение хроматографического разделения ионов и разложения органических соединений с использованием окислителей или кислот при микроволновом облучении [19].

Многие неорганические вещества такие, как оксиды, сульфиды, карбиды и некоторые кислородсодержащие соли, способны интенсивно поглощать микроволновое излучение и при этом с большой скоростью нагреваться до температуры 1000 °С и выше, что используют при синтезе различных неорганических материалов. Достоинством данного нагрева является исключение неконтролируемого изменения состава исходной шихты и осуществление равномерное спекание по всему объему исходной шихты. При проведении таких неорганических синтезов используются различные смеси:

- 1) Смесь, состоящая из компонентов, каждый из которых способен поглощать микроволновое излучение и нагреваться под его действием.
- 2) Смесь, состоящая из компонентов, из которых только один или несколько реагентов могут поглощать микроволновое излучение [20].

С помощью микроволнового излучения можно ускорить осуществление многих органических реакций в несколько раз и увеличить выход получаемого соединения, а также повлиять на химическое равновесие реакции, тем самым смещать его в сторону образования продукта, таким образом, увеличивая выход целевого вещества [21].

Типичными примерами влияния микроволн на химическое равновесие реакции являются конверсия нейтральной формы аминокислоты в ее цвиттерионную форму, переходы спиральной катушки в полипептиды и полинуклеотиды и другие конформационные изменения в биополимерах. Реакции высшей молекулярности, в которых реагенты и продукты имеют разные дипольные моменты, подвергаются одинаковому эффекту (ассоциация карбоновых кислот с образованием водородных димеров). Равновесие с участием ионов часто более чувствительно к применению электрического поля. Так электрическое поле индуцирует сдвиг в сторону образования большего количества ионов [2].

Был проведен синтез ацетилсалициловой кислоты под действием микроволнового излучения. При обычном нагреве данная реакция протекает

в течение 2 часов с использованием серной кислоты, в качестве катализатора [22], тогда как при микроволновом облучении – всего за 90 сек без применения катализатора [23].

Также микроволновое излучение использовали для интенсификации реакции поликонденсации бензоина с мочевиной. При конвективном нагреве реакция проходит за 60 мин [24]. При микроволновом облучении реакция ускоряется и протекает за 3 – 5 мин [25].

Иногда интенсификация химических процессов микроволновым излучением не приводит к сокращению продолжительности реакций, но повышает выход целевого продукта. Так при получении фталоцианина меди при обычном и микроволновом нагреве продолжительность реакции составляет 30 мин при мольном соотношении реагентов 18,4 : 3,6 : 1. Но при конвективном способе нагрева выход целевого продукта составляет меньше 10% [26], в то время как при микроволновом облучении выход фталоцианина меди составляет 93% [22].

1.7 Применение микроволнового излучения для получения синтетических смол

За последние годы микроволновый синтез привлек большое внимание из-за повышенной скорости реакции, высоких выходов продуктов, повышенной чистоты соединений, легкости обработки после реакции, а также экологически чистых условий проведения синтеза по сравнению с обычными способами. Поэтому данный способ нагрева начал использоваться для получения синтетических смол, широко применяемых в различных областях промышленности [27].

В одной из многочисленных научных работ изучали проведение синтеза меламиноформальдегидных смол под микроволновым излучением.

Меламиноформальдегидные смолы получали конденсацией меламина и водного раствора формальдегида (37%) в основной среде с использованием водного гидроксида натрия. Результаты, полученные при микроволновом облучении и конвективном способе нагрева, указаны в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнительное исследование синтеза
меламиноформальдегидных смол.

Меламиноформальдегидная смола								
Термический нагрев					Микроволновый нагрев			
Моляр. соотн.	Время, мин	Своб. форм.	Выход, %	Сух. ост., %	Время, мин	Своб. форм.	Выход, %	Сух. ост., %
1:1,5	150	1,3	66,0	40	4,7	0,2	71	47
1:2	138	2,4	65,4	43	5,5	0,2	70	49
1:2,5	144	2,7	76,0	45	4,6	0,3	77	58
1:3	132	3,0	71,5	48	4,9	0,1	80	67

В итоге в данной статье был разработан новый экономичный, микроволновый синтез меламиноформальдегидной смолы, который может стать альтернативой традиционному способу получения данного вида смол. Продолжительность реакции поликонденсации при микроволновом нагреве сократилась в несколько раз. Смола, синтезированная микроволновым излучением, обладает меньшим количеством свободного формальдегида и большим содержанием сухого остатка [28].

Данными авторами была написана еще одна статья, в которой представлены сравнительные аспекты синтеза фенолоформальдегидной смолы при обычном и микроволновом способе нагрева и их характеристики.

Фенолоформальдегидную смолу синтезировали конденсацией фенола и формальдегида в присутствии гидроксида натрия.

Результаты, указанные в таблице 3, были получены при простом нагревании и микроволновом облучении в одинаковых условиях (температура, давление, вязкость и pH).

Таблица 3 – Сравнительное исследование синтеза фенолоформальдегидных
СМОЛ.

Фенолоформальдегидная смола								
Термический нагрев					Микроволновый нагрев			
Моляр. соотн.	Время, мин	Своб. форм.	Выход, %	Сух. ост., %	Время, мин	Своб. форм.	Выход, %	Сух. ост., %
1:1,5	120	1,0	65,0	37	4,5	0,1	69	45
1:2	120	2,2	68,4	39	6,0	0,3	74	47
1:2,5	120	3,5	72,0	43	4,0	0,2	78	55
1:3	120	3,6	69,5	44	5,2	0,1	77	62

В результате смола, синтезированная под действием микроволнового излучения, характеризуется меньшей массовой долей свободного формальдегида и большим количеством сухого остатка. При этом реакция поликонденсации при микроволновом нагреве ускоряется примерно в 20 раз, так как при микроволновом облучении усиленное диполь-дипольное взаимодействие вызывало мгновенную конденсацию реагента с образованием фенолоформальдегидной смолы за очень короткое время [29].

Также микроволновый способ нагрева был использован для синтеза фенолоформальдегидных смол резольного типа, полученных с помощью реакции полимеризации формальдегида с различными фенолами в соотношении 2 : 1 в щелочной среде. В качестве конденсирующих агентов были использованы: фенол, о-крезол, м-крезол и п-крезол.

Как видно из данных таблицы 4, синтез резола по традиционному методу нагрева занимает более длительное время реакции и приводит к умеренному выходу. Получение смол с помощью микроволнового облучения оказалось более продуктивным методом, так как желаемый продукт был произведен с улучшенными выходами за значительно более короткое время реакции.

Таблица 4 – Сравнительное исследование синтеза фенольных смол.

Тип реагента	Конвективный нагрев				Микроволновый нагрев			
	Время, мин	Своб. форм., %	Выход, %	Сух. ост., %	Время, мин	Своб. форм., %	Выход, %	Сух. ост., %
Фенол	150	2,4	70	46	25	0,7	78	55
о-крезол	150	4,3	62	38	25	2,7	67	45
м-крезол	150	3,2	66	42	25	1,6	72	49
п-крезол	150	8,1	40	22	25	5,2	55	34

Реакции, указанные в таблице 4, исследовали простым нагреванием в тех же условиях (температура, давление, вязкость и pH), как указано в типичной процедуре с микроволновым облучением. Дипольно-дипольное взаимодействие с микроволновым облучением вызывало мгновенную конденсацию реагента с образованием фенолоформальдегидной смолы за очень короткое время. Таким образом преимуществом микроволнового метода нагрева является примерно шестикратное сокращение времени реакции поликонденсации, по сравнению с обычным нагревом.

После синтеза смол резольного типа, данные образцы подвергли термообработке для отверждения полимеров.

В результате данного эксперимента было определено, что микроволновое излучение так же влияет на свойства полученной смолы.

В приведенной ниже таблице 5 рассмотрены физико-механические свойства отвержденных фенолоформальдегидных смол, полученных с помощью термического и микроволнового нагрева. Из этих приведенных данных можно сделать вывод, что смолы, полученные под воздействием микроволнового нагрева, имеют показатели среднемассовой молекулярной массы выше, чем у смол, полученных в условиях традиционного нагрева. Среднечисловые молекулярные массы наоборот, ожидаемо ниже. Это свидетельствует о том, что резольные смолы под СВЧ-излучением содержат

больше высокомолекулярных и меньше низкомолекулярных фракций. Известно, что большое содержание высокомолекулярных фракций в составе полимера придает ему высокие параметры прочности, повышенную термостойкость и лучшие физико-механические свойства в целом. Таким образом, микроволновое излучение в данном случае является не только способом нагрева, но и положительно влияет на сам процесс поликонденсации [30].

Таблица 5 – Сравнительное исследование физико-механических свойств полученных фенольных резолов.

Тип агента	Метод нагрева	M_w , г/моль	M_n , г/моль	Предел прочности, МПа	Удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость, кДж/м ²
Фенол	Термический	450	380	15,4	380	1,6
	Микроволновый	544	326	16,8	384	1,8
о-крезол	Термический	435	388	14,7	388	1,6
	Микроволновый	536	350	14,9	391	1,9
м-крезол	Термический	440	386	16,8	386	1,8
	Микроволновый	540	342	17,5	389	2,1
п-крезол	Термический	402	394	10,7	394	1,3
	Микроволновый	518	365	11,2	395	1,6

Помимо прочего микроволновый синтез осуществляется не только для ускорения химических реакций, он также позволяет проводить синтез без применения катализатора и/или растворителя.

В одной из статей микроволновое излучение использовали для синтеза уретановых предполимеров, который проводился в большом количестве без растворителя и без катализатора.

По причине низкой реакционной способности алифатических диизоцианатов, их использование в синтезе уретановых форполимеров и полиуретанов требует использования аминных или оловоорганических катализаторов. Основной проблемой, связанной с использованием алифатических диизоцианатов в синтезе полиуретанов, является их высокая паровая токсичность и летучесть. Также, когда такие алифатические полиуретаны применяются в биомедицинской области, остаточный катализатор может влиять на биосовместимость материала. Поэтому необходимо искать альтернативные способы ускорения синтеза уретановых предполимеров на основе алифатических диизоцианатов, которые не будут отрицательно влиять на биологические свойства конечных продуктов.

Синтез проводили при различных температурах (60, 80 и 100 °C) либо с обычным нагревом (масляная ванна), либо с микроволновым излучением в качестве источника тепла, влияние данных условий на химический процесс указано на рисунке 4. Прогресс реакции контролировался путем оценки изменений содержания изоцианатных групп гексаметилендиизоцианата, которые реагировали с ОН-группами поли (ε-капролактона) диола. Изменение процентного содержания несвязанных изоцианатных групп, присутствующих в уретановом преполимере, исследовали в течение периода времени 0-120 мин с использованием ацидиметрического титрования.

Из полученных данных можно сделать вывод, что применение микроволнового излучения в качестве источника тепла ускоряет реакцию уретановой преполимеризации в температурном интервале от 60 до 80 °C. В этих термических условиях время синтеза уретановых преполимеров было на 50% меньше по сравнению с синтезом, проводимым с использованием обычного нагрева (масляная ванна).

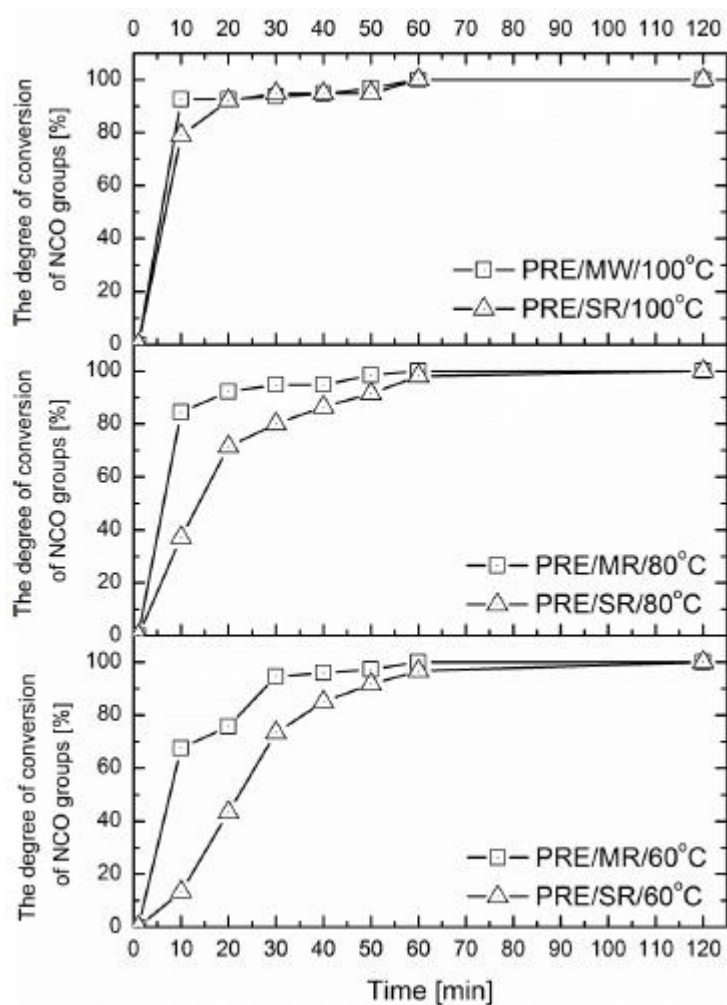


Рисунок 4. Влияние типа источника тепла (масляная ванна и микроволновое излучение) и температуры на скорость реакции между изоцианатными и гидроксильными группами при синтезе уретановых преполимеров.

Синтез уретанового преполимера, проведенного при 100 °С, был схожим для обоих используемых источников тепла. Кроме того, при температуре 100 °С возрастает вероятность вторичных реакций гексаметилендиизоцианата. Температура реакции выше 100 °С не рекомендуется из-за токсичных паров гексаметилендиизоцианата и возможного возникновения реакции разветвления цепи.

Кроме того, тип источника тепла и время реакции не влияют на химический состав уретановых преполимеров. Данный способ ускоряет синтез и, следовательно, экономит энергию. Более того, благодаря конструкции реактора микроволновый синтез создает лучшие условия для

управления реакцией. Микроволновое излучение также позволяет синтезировать весь объем реакционной смеси и в то же время предотвращает локальный перегрев и, следовательно, образование побочных продуктов [31].

Также без растворителя был проведен синтез водорастворимых карбамидоформальдегидных смол под микроволновым облучением.

Для получения данных полимеров были использованы кристаллические карбамид и уротропин, вместо раствора формальдегида, в пропорции 8:2, соответственно. Данную смесь облучали микроволновым излучением при мощности 350 Вт в течение 3,5 минут, в результате получая белый полимер в виде порошка [32].

Как было упомянуто выше, микроволновое излучение положительно влияет на процесс сшивания различных синтетических смол. Данный процесс при микроволновом облучении ускоряется в несколько раз, а также отвержденные полимеры обладают более высокими параметрами прочности и улучшенными физико-механическими свойствами в целом. Поэтому многие научные работы были направлены на изучение данного эффекта микроволнового способа нагрева

Задачей одной из многочисленных научных работ является исследование отверждения с помощью микроволнового облучения малорастворимых фурановых смол с содержанием свободного фурфуроливого спирта.

По экспериментальным данным можно сделать вывод, что микроволновое нагревание не изменяет структуры отвержденных продуктов.

На рисунке 5 сравнивается степень вулканизации, полученная в разное время для образцов смолы, отвержденных обоими методами.

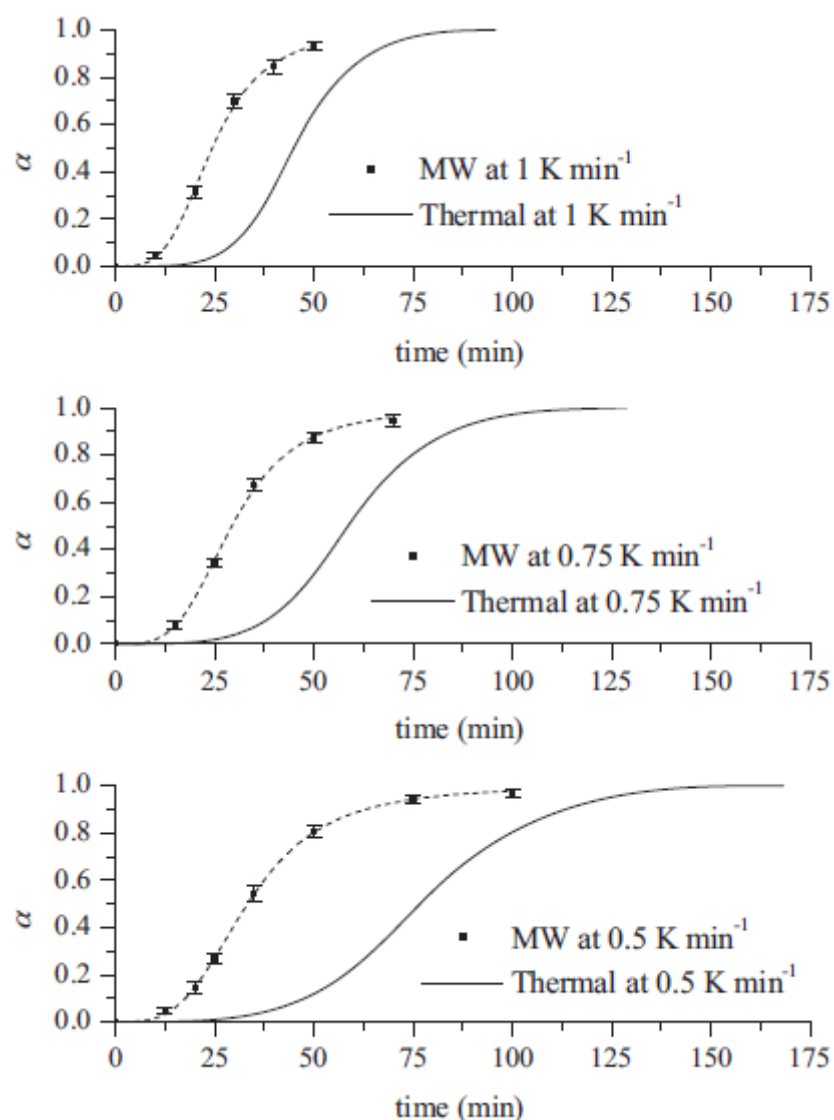


Рисунок 5. Влияние метода отверждения на кривую конверсии фурановой смолы при разных скоростях нагрева (1, 0,75 и 0,5 К*min⁻¹).

Как видно из рисунка 5, микроволновое нагревание оказывает более выраженное влияние на реакцию отверждения фурановой смолы, чем обычный тепловой нагрев при той же скорости нагрева.

Кроме того, кривые конверсии фурановых смол показывают такую же тенденцию как для микроволновой, так и для обычной обработки отверждения. В обоих случаях степень конверсии медленно возрастает на первой стадии процесса отверждения, затем значительно и линейно возрастает со временем и постепенно уменьшается до достижения равновесия при максимальной конверсии. С увеличением скорости нагрева

центральная линейная часть преобразования становится короче и время, необходимое для получения такого же преобразования, значительно уменьшается. Поэтому время достижения полного отверждения при каждой скорости нагрева меньше в случае отверждения в микроволновой печи. Микроволновое отверждение фурановых смол оказалось в два раза более быстрым, чем в обычной печи.

Энергия активации полимеризации фурана при микроволновом нагреве на $\approx 13\%$ ниже, чем при обычной полимеризации. Несмотря на то, что энергия активации и скорость реакции изменяются, механизм реакции остается прежним [33].

В одной изученной статье исследовали микроволновое ускорение реакции быстрого отверждения фенольных волокон. Реакцию отверждения свежесформованного волокна, полученного формованием из расплава новолачной смолы в растворе формальдегида и соляной кислоты, проводили под микроволновым облучением, контролируя время реакции. В результате при скорости нагрева $1,2\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$ или в течение 86 мин было получено гомогенное высокосшитое фенольное волокно с максимальной прочностью на разрыв, аналогичной прочности волокна, отвержденного при обычном нагревании с обратным холодильником в течение 8 ч [34].

Также еще одна статья изучала возможность и пользу использования микроволнового излучения для полимеризации фталонитриловой смолы. Заранее синтезированный имидный мономер нафталина на основе фталонитрила отверждали под действием микроволнового излучения. Полностью отвержденная сетевая система была достигнута при микроволновом облучении примерно за 70 мин. Существенным преимуществом оказалось то, что время реакции резко уменьшалось от нескольких часов до примерно одного часа. Отвержденная система демонстрировала хорошую термостабильность вплоть до $490\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом выход кокса составил 61%, что было доказано с помощью термогравиметрического анализа [35].

1.8 Поликонденсационные смолы

Одним из видов высокомолекулярных соединений являются синтетические смолы, полученные в результате реакции полимеризации или поликонденсации низкомолекулярных веществ. В зависимости от требований к свойствам полученных смол, выпускается большое количество полимеров, синтезированных при различных условиях их производства.

На данный момент наиболее распространенными видами поликонденсационных смол на основе формальдегида являются:

- Фенолоформальдегидные;
- Карбамидоформальдегидные;
- Меламиноформальдегидные [36].

1.8.1 Получение и свойства фенолоформальдегидных смол

Фенолоформальдегидные смолы являются продуктами реакции поликонденсации фенола или его гомологов с формальдегидом [37].

Полимеры данного типа используются в деревообрабатывающей промышленности, но в меньших масштабах, нежели мочевиноформальдегидные смолы. Данный факт связан с тем, что фенол, являющийся одним из главных исходных материалов для производства фенолоформальдегидных смол, относится к высокоопасным веществам второго класса опасности. В данных жидких смолах содержится большое количество свободного фенола, обладающего токсическими свойствами на организм человека, однако при отверждении смолы в пластмассу происходит сшивка олигомерных фрагментов и содержание свободного фенола сильно падает до малых концентраций, допустимых санитарными нормативами. Фенолоформальдегидные смолы применяются для изготовления водостойкой, бакелизированной и декоративной фанеры, фанерных труб, древесной прессмассы, древеснослоистых пластиков и древесноволокнистых плит, к которым предъявляют высокие требования к водостойкости, долговечности и механической прочности [38].

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

- 1) Термопластичные смолы. Полимеры этой группы сохраняют свою плавкость и растворимость при нагревании до высокой температуры, а также при длительном хранении. Смолы данного типа называют новолачными смолами.
- 2) Термореактивные смолы. Данные полимеры при длительном хранении, при нагревании или охлаждении, в присутствии щелочей и кислот, переходят в твердое нерастворимое и неплавкое состояние. Фенолоформальдегидные смолы данной группы также называют резольными смолами [39].

Новолачные смолы являются смесью соединений линейной конденсации с молекулярной массой не выше 1300. В термопластичных фенолоформальдегидных смолах фенольные кольца сшиваются между собой в линейные цепи через метиленовые или диметиленэфирные группы, при этом гидроксильные группы остаются свободными (рисунок 6).

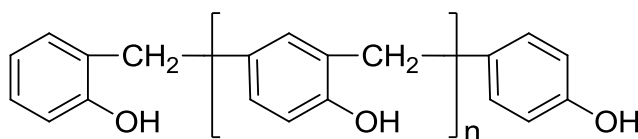
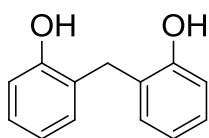
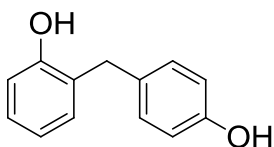


Рис. 6. Общая формула новолачной смолы.

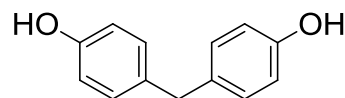
На начальном этапе синтеза новолачной фенолоформальдегидной смолы формируются первичные продукты поликонденсации — диоксидифенилметаны:



2,2-диоксидифенилметан



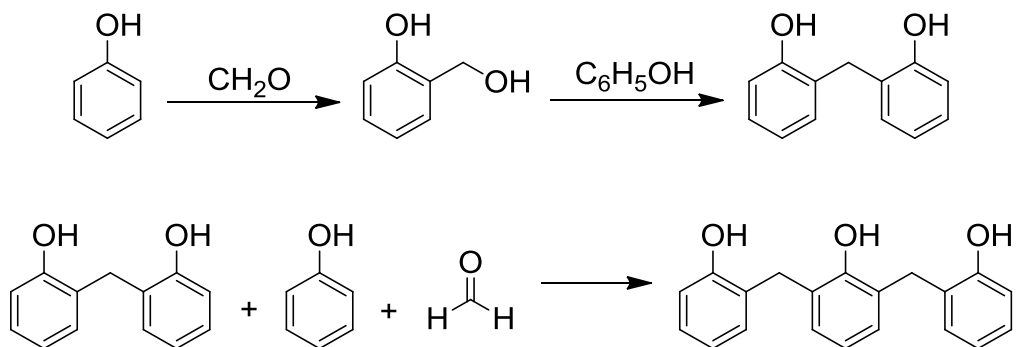
2,4-диоксидифенилметан



4,4'-диоксидифенилметан

Данные соединения являются основой строения данного вида фенолоформальдегидных смол.

Новолачные смолы получают конденсацией фенола с водным раствором формальдегида в соотношении 7 : 6 (при избытке фенола) в присутствии кислотных катализаторов. Механизм реакции поликонденсации новолачной смолы представлен следующим образом [40]:



Резольные фенолоформальдегидные смолы имеют три отличительные стадии.

Смолы первой стадии называются резолами и представляют собой смесь низкомолекулярных веществ. Данные соединения способны плавиться при нагревании и растворяться в спирте, ацетоне и в водных растворах сильных щелочей.

Смолы второй стадии называют резитолами. Данные полимеры синтезируются при дальнейшем нагреве резолов или их длительном хранении. В отличие от резолов, данные соединения имеют в своем составе высокомолекулярные и неплавкие вещества, а также резольную смолу, содержащую определенное количество свободного фенола и бензиловых спиртов.

Смолы третьей стадии называются резитами. Данные продукты являются неплавким и нерастворимым полимером, обладающим хорошими физико-механическими свойствами, такими как высокая механическая прочность и стойкость к воздействию различными агрессивными химическими реагентами – водными растворами кислот и щелочей, а также к органическим растворителям [41].

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

Синтез резольных смол заключается в образовании на начальной стадии оксибензилового спирта и ди-, триметиловых производных фенола, которые затем реагируют между собой с образованием полимерного продукта. Схема получения смол данного вида указана на рисунке 7.

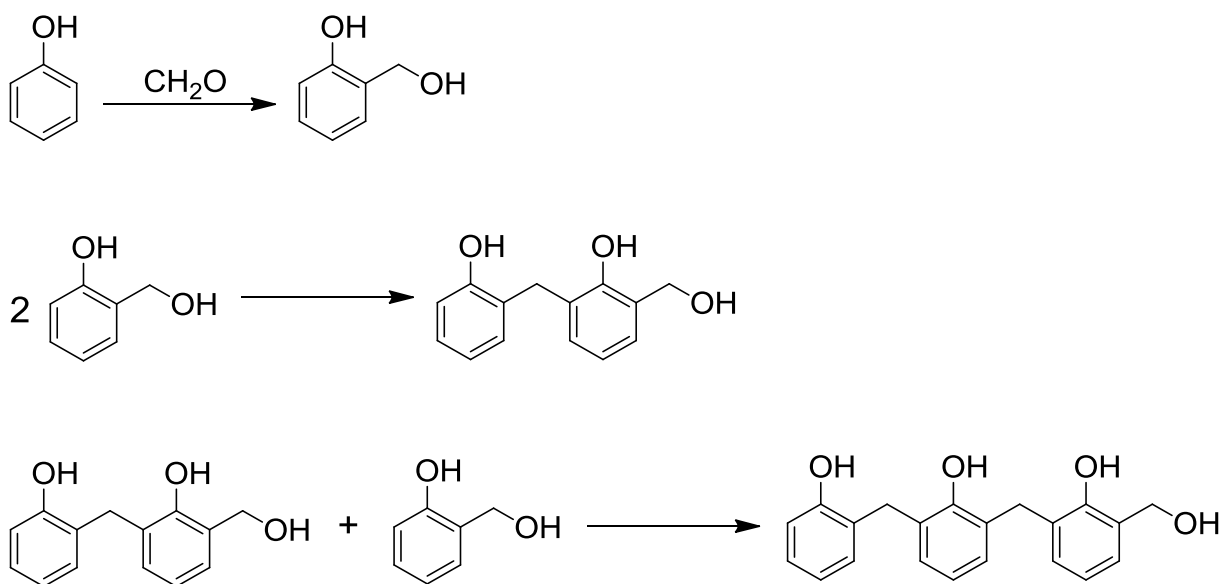
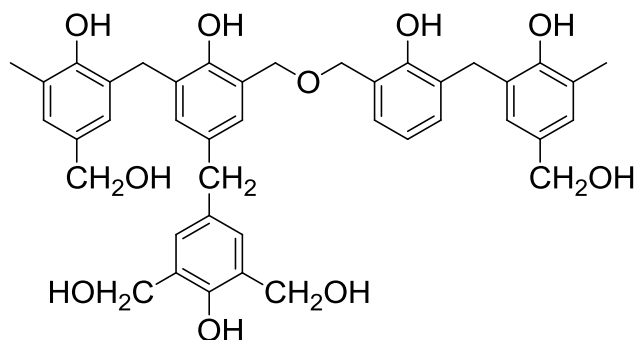
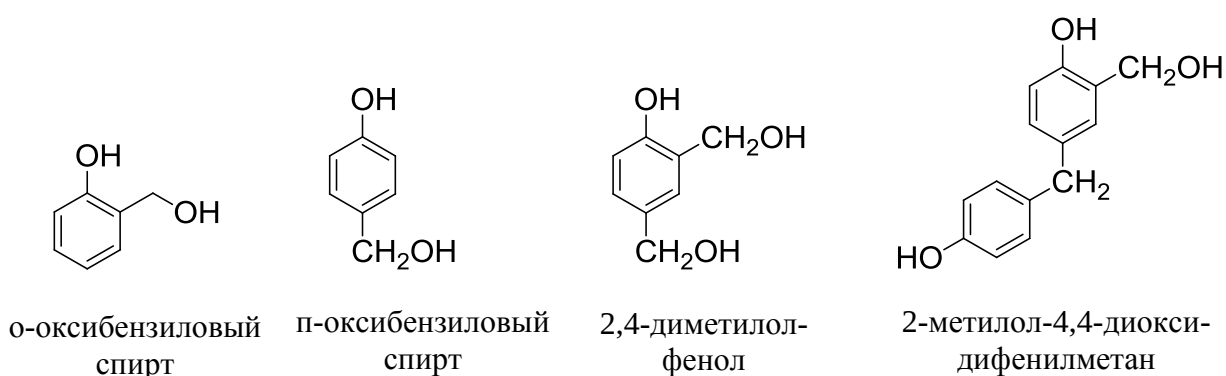


Рисунок 7. Схема синтеза резольной смолы.

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



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



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

Так как процесс отверждения смолы протекает последовательно, то резитолы, как и резола, обладают и линейной, и пространственной структурой, а чистые резиты являются полимерами только с пространственным строением макромолекул [42].

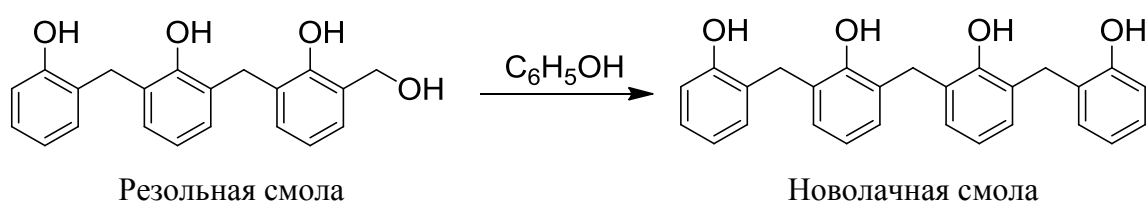
$$\begin{array}{ccccccc} & \text{OH} & & \text{OH} & & \text{OH} & \\ | & & & & & & \\ \text{HO}-\text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} \\ & | & & | & & | & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & \end{array}$$


Рисунок 8. Схема взаимных превращений смол.

рисунке 9. В качестве сырья для получения резольных фенолоформальдегидных смол в производстве используются фенол, крезол или ксиленол и 36 – 40%-ный водный раствор формальдегида.

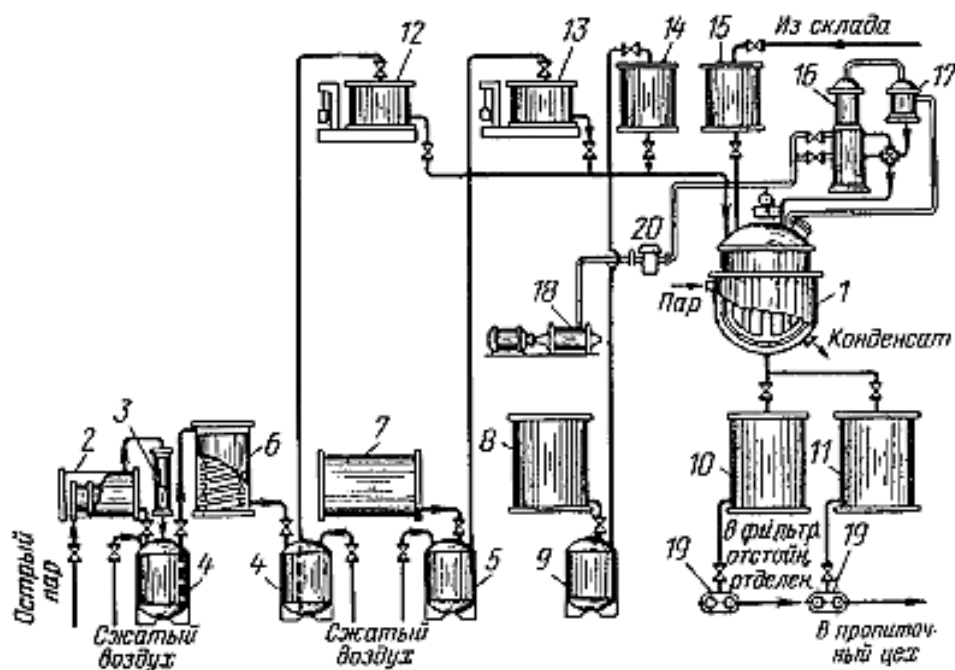


Рисунок 9. Схема синтеза фенолоформальдегидных смол.

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

Для получения жидких резольных смол вакуум-сушку не проводят, а синтез смолы заканчивают после поликонденсации и проверки готовности продукта. Затем смолу сливают в отстойник, где отделяют от воды, а затем смолу загружают в нужную тару [44].

1.8.2 Получение и свойства карбамидоформальдегидных смол

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

Главными достоинствами данного вида смол являются:

- Высокая скорость отверждения;
- Хорошие клеящие свойства;
- Стабильность продукта при хранении;
- Хорошая смешиваемость с водой;
- Негорючесть;
- Взрывопожаробезопасность.

Однако карбамидоформальдегидные смолы обладают высокой токсичностью и низкой водостойкостью в связи с чем область их применения значительно сужается [45].

Данные полимеры широко применяются в различных сферах производства и строительства, в частности в деревообрабатывающей промышленности при изготовлении древесно-стружечных плит, строительных товаров, деревянных деталей, фанеры и фанерных изделий. Также карбамидоформальдегидная смола используется для облицовывания мебельной продукции и в производстве влагопрочных бумаги и картона [46].

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

Данная реакция является многостадийным процессом. Направление данных процессов обусловлено условиями проведения реакции – концентрацией водородных ионов, соотношением исходных веществ, температурой и продолжительностью реакции.

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

- 1) Подготовка исходных реагентов.
- 2) Приготовление реакционной смеси.
- 3) Образование метилольных групп в слабощелочной среде.
- 4) Поликонденсация метилолмочевины между собой и с исходными реагентами в кислой среде.
- 5) Доконденсация смолы со второй порцией карбамида.
- 6) Охлаждение и стабилизация полученной смолы [47].

Технологическая схема синтеза карбамидоформальдегидной смолы указана ниже на рисунке 10 [45].

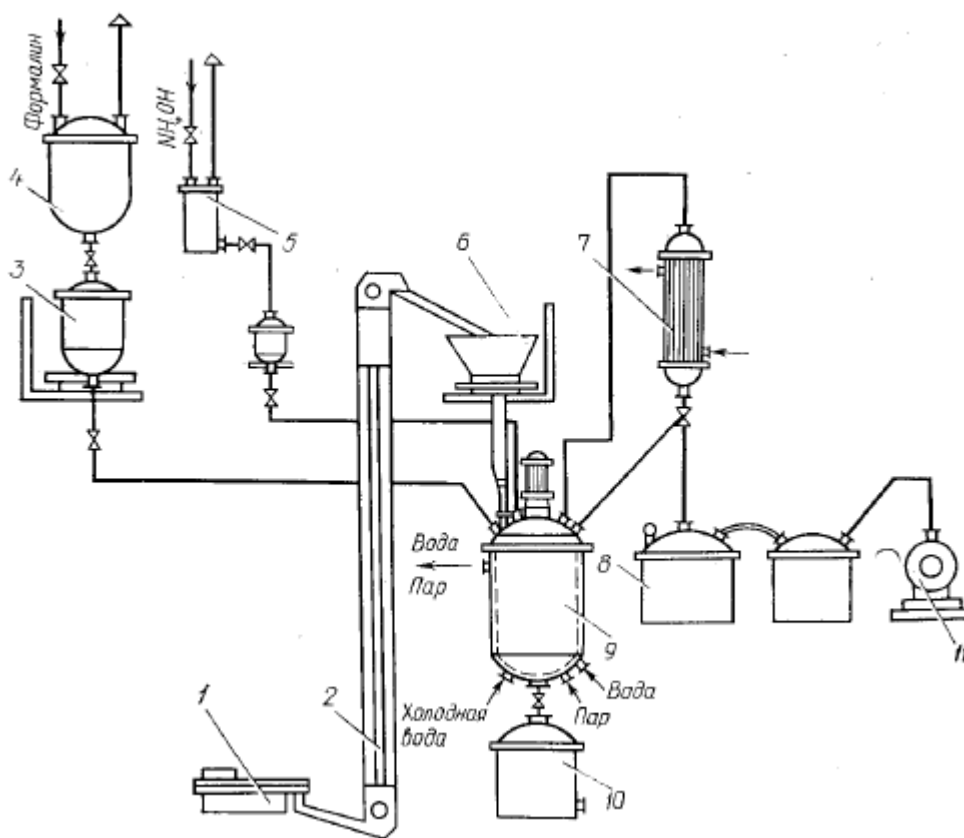


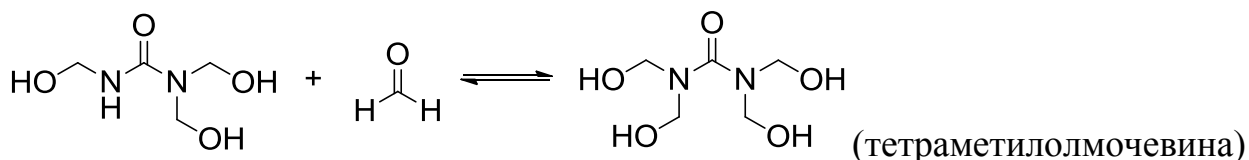
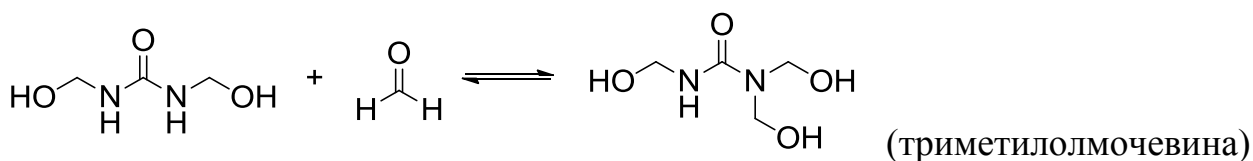
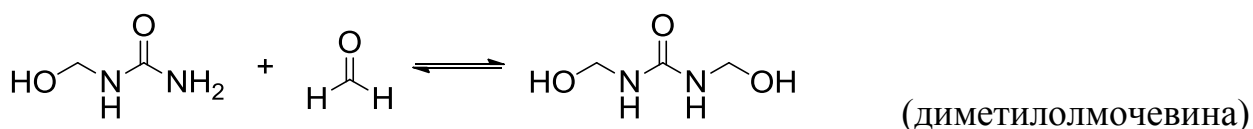
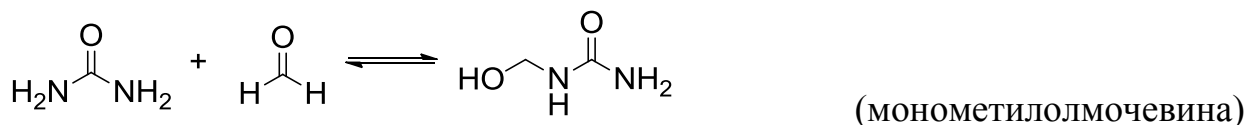
Рисунок 10. Схема синтеза карбамидоформальдегидной смолы периодическим методом:

1 – дробилка; 2 – ковшевой элеватор; 3 – весовой мерник формалина;
 4 – напорный сборник формалина; 5 – напорный сборник аммиачной воды;
 6 – весовой мерник карбамида; 7 – холодильник; 8 – вакуум-сборник
 конденсата; 9 – реактор; 10 – сборник готовой смолы; 11 – вакуум-насос.

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

При растворении карбамида в формалине в первой стадии протекания реакции происходит образование оксиметиленовых групп. Так как мочевины обладает 4 реакционноспособными атомами водорода, она теоретически может заместить все атомы водорода на метиольные группы, образуя тетраметиолмочевину. Но при введении каждой последующей молекулы формальдегида реакционная способность оставшихся атомов водорода аминогрупп значительно уменьшается, поэтому в растворе образуются моно-,

ди- и триметилолмочевины в разных мольных соотношениях, так как константы скоростей реакции их получения существенно различаются. Вследствие значительной разницы при соотношении констант скоростей, преимущественно образуются моно- и диметилолмочевины, количество тетраметиололмочевины в растворе ничтожно мало. Образование метиловых групп происходит следующим образом [48]:

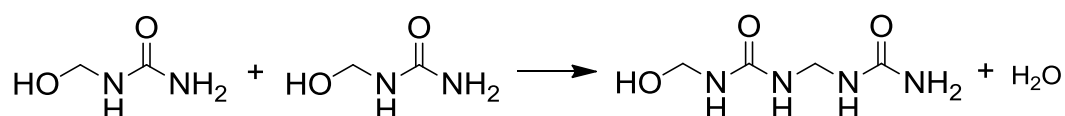


Данные реакции в водном растворе обратимы и протекают до установления равновесия. Наиболее стабильны метиловы группы в нейтральной и щелочной среде при избытке свободного формальдегида. Метилолмочевины обуславливают растворимость карбамидоформальдегидных смол в воде. Есть вероятность, что данные соединения образуют водородные связи, обуславливающие ассоциацию молекул карбамидной смолы, увеличение молекулярной массы и нарастание ее вязкости.

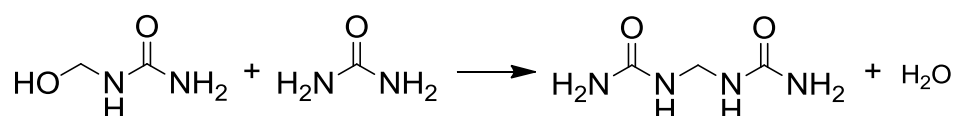
В промышленности данная стадия получения карбаминоформальдегидных смол осуществляется при температуре 80 – 100 °С в течение 30 – 60 мин [45].

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

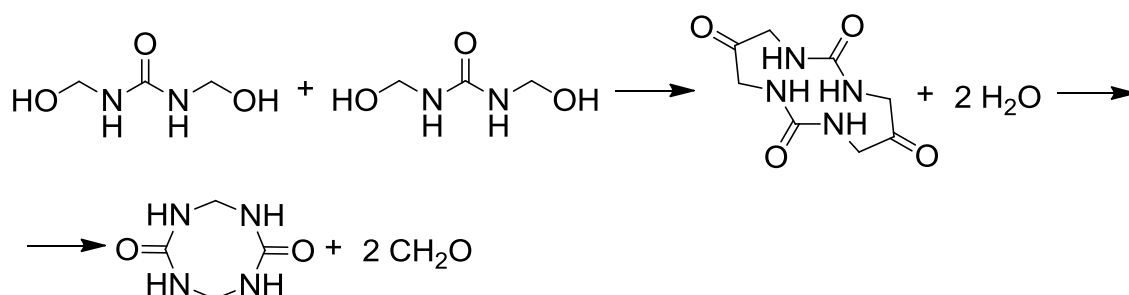
1. Поликонденсация монометилольных соединений мочевины с образованием метиленовых связей и выделением воды:



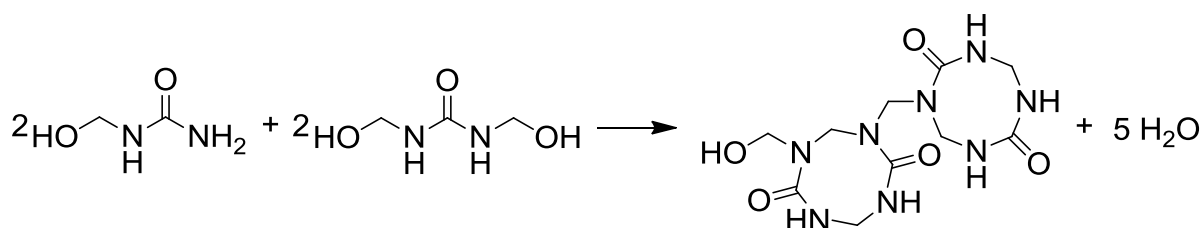
2. Поликонденсация монометилолмочевины с мочевиной с образованием метиленовых связей с выделением воды:



3. Поликонденсация диметилолмочевины с образованием диметиленэфирных связей с выделением воды и формальдегида:



4. Поликонденсация моно- и диметилольных соединений мочевины с выделением воды [49]:



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

Структура синтезированного полимера и особенности механизма его поликонденсации обуславливают некоторые свойства полученной карбамидной смолы. Относительное содержание метилольных и метиленовых групп в исходной смоле оказывает большое влияние на вязкость, стабильность при хранении, смешиваемость с водой, скорость отверждения. При большом количестве в готовом продукте метилольных и эфирных групп в процессе отверждения смолы выделится большее количество формальдегида и воды. При значительном количестве свободных метилольных групп в составе отвержденного полимера значительно снижается его прочность и водостойкость [45].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Получение карбаминоформальдегидной смолы

2.1.1 Методики определения показателей готового продукта

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

1) Определение внешнего вида смолы

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

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

2) Определение концентрации водородных ионов (pH)

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

3) Определение условной вязкости смолы

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

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

За результат принимается время истечения 100 мл смолы.

4) Определение массовой доли сухого остатка

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

Массовую долю сухого остатка рассчитывают по следующей формуле:

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

где

m_1 – масса пустого металлического бюкса;

m_2 – масса бюкса со смолой;

m_3 – масса бюкса с сухим остатком.

5) Определение времени желатинизации смолы

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

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

6) Определение массовой доли свободного формальдегида

В стакане на 150 мл взвешивают на аналитических весах 5 г карбамидоформальдегидной смолы. Данную навеску при постоянном перемешивании на магнитной мешалке растворяют в 50 мл дистиллированной воды. С помощью пипетки приливают в стакан 25 мл свежеприготовленного подкисленного раствора сульфита натрия. В данную смесь опускают рН-метр и титруют раствор 0,1 н водным раствором щелочи

(гидроксидом натрия или калия) до $pH = 9,4$. Также параллельно осуществляется контрольный опыт.

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

Массовая доля свободного формальдегида рассчитывается по следующей формуле:

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

где

m – масса навески;

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

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

K – поправочный коэффициент 0,1 н раствора щелочи.

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

7) Определение смешиваемости с водой

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

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

8) Определение показателя преломления

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

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

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

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

2.1.2 Аналитический контроль промежуточных стадий

При проведении технологического процесса синтеза карбамидоформальдегидной смолы производят исследование стадий, из которых состоит получение данного вида смолы:

- 1) Стадия щелочной конденсации;
- 2) Стадия кислой конденсации;
- 3) Стадия доконденсации.

Стадия щелочной конденсации является стадией образования метилолмочевин при взаимодействии карбамида с раствором формальдегида в соотношении 1 : 2 в щелочной среде. Данный процесс протекает в течение 30 мин при 90 °С и ведется до получения определенного количества

метилольных групп в реакционной смеси. Определение содержания метилольных групп в реакционной смеси рассматривается ниже в следующем пункте 2.1.3.

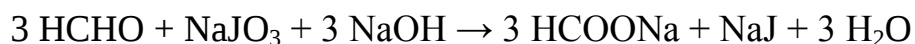
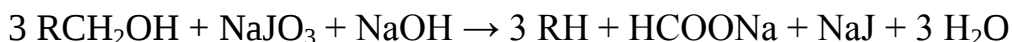
Стадия кислой конденсации включает реакции поликонденсации, при которых осуществляется взаимодействие полученных метилольных групп между собой и мочевиной. При данном процессе происходит наращивание цепи и рост вязкости. Поэтому продолжительность этой стадии определяется условной вязкостью смолы. Условная вязкость определяется по методике описанной выше в пункте 2.1.1, с тем отличием, что при данном процессе производят анализ горячей смолы.

Стадия доконденсации продолжается до получения необходимой для готовой смолы смешиваемости с водой. Данный параметр определяют аналогично, как в пункте 2.1.1.

2.1.3 Определение оптимальной продолжительности стадии щелочной конденсации

Для определения продолжительности данной стадии необходимо определить содержание метилольных групп в реакционной смеси в необходимые промежутки времени.

Сущность данного метода заключается во взаимодействии йода с метилольными группами и свободным формальдегидом в щелочной среде по следующим реакциям:



В мерную колбу вместимостью 250 мл вносят навеску смолы около 1,3 г и растворяют дистиллированной водой, доводя раствор до метки. С

помощью пипетки обирают 10 мл приготовленной смеси и переносят в коническую колбу с притертой крышкой. В колбу добавляют 20 мл 0,1 н раствора йода и 10 мл 1 н водного раствора гидроксида натрия, тщательно перемешивают и оставляют в темном месте на 10 мин, плотно закрыв колбу крышкой. Затем в полученный раствор вносят 15 мл 1 н водного раствора серной кислоты, при этом выделяется йод, который оттитровывают 0,1 н раствором гипосульфита натрия в присутствии крахмала до обесцвечивания смеси. Параллельно проводят контрольный опыт.

Избыток йода, оттитрованный раствором гипосульфита натрия, определяет суммарное количество метилольных групп и свободного формальдегида. Чтобы определить содержание метилольных групп, из суммы вычитают массовую долю свободного формальдегида, найденную сульфитным методом, описанным в пункте 2.1.1.

Содержание метилольных групп определяют по следующей формуле:

$$X_1 = \frac{(V - V_p) * 0,0015 * 100 * 25}{m} - X,$$

где

V – объем 0,1 н раствора гипосульфита натрия, израсходованный на титрование контрольной пробы, мл;

V_p – объем 0,1 н раствора гипосульфита натрия, израсходованный на титрование рабочей пробы, мл;

0,0015 – количество формальдегида, соответствующее 1 мл 0,1 н раствора гипосульфита натрия, г;

m – масса навески смолы, г;

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

2.1.4 Синтез карбаминоформальдегидной смолы на крепком формалине при конвективном нагреве

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

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

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

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

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

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

2.1.5 Синтез карбаминоформальдегидной смолы на крепком формалине при микроволновом нагреве

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

- Формальдегид – 155 г;
- Первая порция карбамида – 82,9 г;
- Вторая порция карбамида – 51,7 г.

В круглодонную колбу загружают крепкий формалин, разогретый до 50 °С. Корректируют рН раствора формальдегида 20% водным раствором КОН до 7,5 – 9,0 при постоянном перемешивании.

После щелочной стадии загружают первую порцию карбамида и нагревают при постоянном перемешивании до 90 ± 2 °С в микроволновой установке при 180 – 200 Вт в течение 2 – 3 мин. Затем выдерживают реакционную смесь при данной температуре при 100 – 140 Вт в течение 7 мин. Колбу охлаждают до 85 °С и доводят рН до 5. Кислая стадия продолжается до получения условной вязкости горячей смолы 20,5 – 22,0 сек. Данные значения были получены в течение 53 мин, поддерживая необходимую температуру при 120 – 140 Вт.

Затем произвели корректировку рН до 7 при температуре 75 °С и загрузили вторую порцию карбамида. При температуре, равной 65 °С, осуществили выдержку для набора необходимого значения величины коагуляции в течение 21 мин при 100 – 120 Вт.

В готовом продукте провели корректировку рН до 8,0 – 8,5, а затем охладили смолу до 35 – 30 °С.

2.2. Получение фенолоформальдегидной смолы

2.2.1 Методики аналитического контроля готовой продукции

Методики определения показателей качества готовой фенолоформальдегидной смолы осуществлялись по ГОСТ 20907–75 «Смолы фенолоформальдегидные жидкие. Технические условия», ГОСТ 18995.2–73 «Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления», ГОСТ 18995.1–73 «Продукты химические жидкие. Метод определения плотности» и ТУ–2223–028–14559685–2014 «Смола фенолоформальдегидная».

1) Определение внешнего вида смолы

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

Данная смола должна представлять собой прозрачную жидкость от коричнево-красного до красного цвета без посторонних включений.

2) Определение концентрации водородных ионов (pH)

Данный анализ проводится аналогично, как в пункте 2.1.1.

3) Определение условной вязкости смолы

Данный анализ проводится аналогично, как в пункте 2.1.1.

4) Определение массовой доли сухого остатка

На аналитических весах взвешивают пустой металлических бюкс, затем в него заливают 1,3 – 1,5 г смолы, взвешивают бюкс с навеской на аналитических весах и ставят его в сушильный шкаф на 1 час при 130 °С. По истечению данного времени металлический бюкс с сухим остатком ставят в эксикатор для охлаждения, затем взвешивают его.

Массовую долю сухого остатка рассчитывают по следующей формуле:

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

где

m_1 – масса пустого металлического бюкса;

m_2 – масса бюкса со смолой;

m_3 – масса бюкса с сухим остатком.

5) Определение времени желатинизации смолы

1 мл данного вида смолы выливают на разогретую до 130 °С стальную плиту, подключенную к электронагревательному прибору, и включают секундомер. В боковой части плиты проделано отверстие, доходящее до центра плиты, в которое помещен термометр. С помощью стеклянной палочки смолу равномерно распределяют по кругу и непрерывно перемешивают. При увеличении вязкости смолы перемешивании смолы

прекращается, и из нее периодически начинают вытягивать нити на высоту не более 2 см.

При последующем нагреве смола постепенно теряет пластичность, что приводит к обрыву нитей. Когда нити прекращают образовываться, секундомер выключают. Временем желатинизации является время в секундах, прошедшее с момента покрытия смолой поверхности горячей плиты до момента обрыва нитей.

За результат данного анализа принимается среднеарифметическое результатов трех параллельных определений. Расхождение между параллельными испытаниями не должно превышать 5 сек.

6) Определение показателя преломления

Данный анализ проводится аналогично, как в пункте 2.1.1.

7) Определение плотности смолы

Смолу наливают в чистый и сухой цилиндр на 100 мл. Наполненный смолой цилиндр помещают в термостат с температурой $20 \pm 0,1$ °C и ожидают, когда фенолоформальдегидная смола охладится до данной температуры. Затем цилиндр вынимают из термостата и ставят на ровной поверхности. В него опускают чистый сухой ареометр со шкалой, соответствующей ожидаемому значению плотности. При погружении в смолу ареометр должен не касаться стенок сосуда, а также расстояние до дна цилиндра должно быть не менее 3 см. Когда ареометр прекратится колебаться, определяют показание плотности по нижнему краю мениска (ареометры общего назначения) или по верхнему мениску (ареометры для нефти).

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных испытаний. Расхождение между параллельными пробами не должны превышать $0,001 \text{ г/см}^3$ для ареометров с ценой деления $0,001 \text{ г/см}^3$ или $0,0005 \text{ г/см}^3$ для ареометров с ценой деления $0,0005 \text{ г/см}^3$.

2.2.2 Синтез фенолоформальдегидной смолы при конвективном нагреве

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

- Формалин 37%-ный – 129,5 г;
- Фенол – 71,4 г;
- Гидроксид натрия 50%-ный – 5,5 г.

В круглодонную колбу производят загрузку кристаллического фенола. Затем реагент расплавляют, нагревая его до 56 °С. В колбу загружают щелочь NaOH (50%) и перемешивают. Полученную смесь разогревают до 65 °С и при данной температуре равномерно загружают 37%-ный формалин.

Затем реакционную смесь нагревают до 85 ± 2 °С и при данной температуре выдерживают при постоянном перемешивании. Текущий процесс продолжается до получения необходимого значения условной вязкости.

Полученную смолу охлаждают до 25 °С при постоянном перемешивании.

2.2.3 Синтез фенолоформальдегидной смолы под действием микроволнового излучения

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

- Формалин 37%-ный – 129,5 г;
- Фенол – 71,4 г;
- Гидроксид натрия 50%-ный – 5,5 г.

В круглодонную колбу производят загрузку кристаллического фенола. Затем реагент расплавляют, нагревая его до 56 °С в микроволновой установке при 100 Вт в течение 1 – 2 мин. В колбу загружают щелочь NaOH (50%) и перемешивают. Полученную смесь разогревают до 65 °С при 120 Вт

в течение 2 мин и при данной температуре равномерно загружают 37%-ный формалин.

Затем реакционную смесь нагревают до 85 ± 2 °C при 200 Вт в течение 5 мин. При данной температуре реакционную смесь выдерживают при постоянном перемешивании. Текущий процесс продолжается до получения необходимого значения условной вязкости горячей смолы 38 – 40 сек. Данные значения были получены в течение 84 мин, поддерживая необходимую температуру при 100 – 140 Вт.

Полученную смолу охлаждают до 25 °C при постоянном перемешивании.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Сравнение свойств смол, полученных с применением различных способов нагрева

3.1.1. Сравнение свойств карбамидоформальдегидных смол

Как было сказано ранее, синтез карбамидоформальдегидной смолы осуществляется в несколько последовательных стадий:

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

Образование метилолмочевины в слабощелочной среде

При конвективном нагреве стадия образования метилольных групп по данной технологии протекает в течение 30 мин при 90 °С. Данный процесс ведется до получения определенного количества метилольных групп в реакционной смеси. Данный параметр был выведен экспериментально, поэтому в технологическом процессе его не определяют.

Однако содержание метилольных групп необходимо было определить, чтобы иметь представление в течение, какого времени можно получить такое же содержание метилолмочевины в реакционной смеси при микроволновом нагреве. Поэтому был проведен анализ на содержание метилольных групп в нескольких точках первой стадии синтеза карбамидоформальдегидной смолы при конвективном и микроволновом нагреве с помощью метода, описанного в пункте 2.1.3.

По результатам за 30 минут конвективного нагрева метилольные группы достигают пикового содержания около 30 % и затем начинают плавно убывать из-за реакций конденсации метилолмочевин между собой. При микроволновом способе нагрева содержание метилольных групп в 30 % достигается за 6-9 минут и впоследствии начинает уменьшаться. По

результатам нескольких опытов было выбрано значение продолжительности стадии микроволнового нагрева 7 минут.

Поликонденсация

После завершения первой стадии синтеза карбаминоформальдегидной смолы производят корректировку pH реакционной смеси до 5,0 для ускорения реакций поликонденсации, при которых осуществляется взаимодействие полученных метилольных групп между собой и мочевиной. Данный процесс ведут до получения необходимого значения условной вязкости горячей смолы.

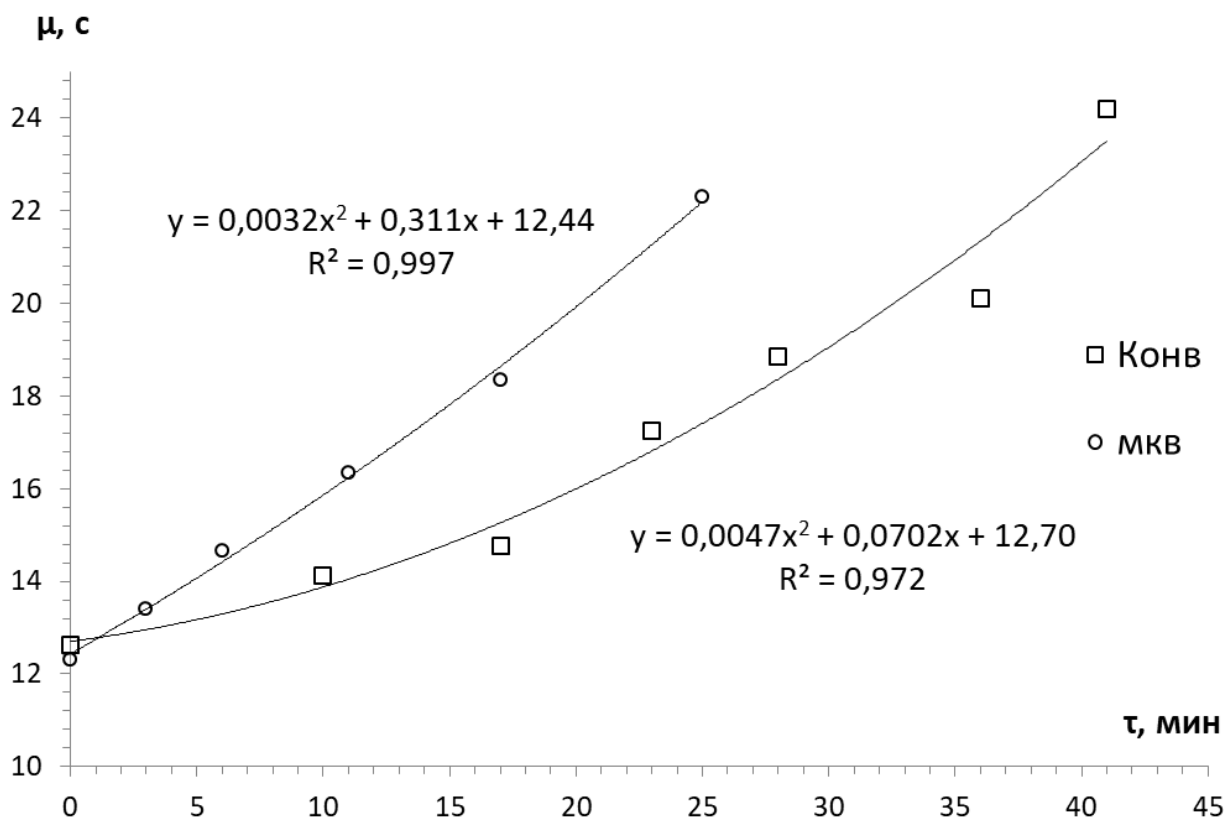


Рисунок 11. Динамика набора вязкости стадии кислой конденсации при конвективном и микроволновом способах нагрева.

При конвективном нагреве набор необходимого значения условной вязкости горячей смолы происходит за 83 мин. Данный процесс при микроволновом нагревании протекает при 120 – 140 Вт в течение 53 мин.

Для построения зависимости вязкости от времени за начало принималось время активного набора вязкости, исключая время корректировки температуры, pH и отбора проб.

Доконденсация смолы со второй порцией карбамида

При окончании кислой стадии производят корректировку pH до нейтрализации среды (pH = 7). Затем загружают вторую порцию карбамида и производят выдержку до получения необходимой для готовой смолы смешиваемости с водой. Данный параметр определяют по методике, описанной в пункте 2.1.1, периодически отбирая пробу смолы из реактора в течение всей выдержки.

В результате при конвективном и микроволновом способах нагрева были получены карбамидоформальдегидные смолы, соответствующие техническим нормам. В таблице 6 указаны показатели качества готовой карбамидоформальдегидной смолы при разных способах нагрева.

Таблица 6 – Характеристики качества готовой карбамидоформальдегидной смолы, полученной при конвективном и микроволновом нагрева.

Показатели смолы	Нормы по ТУ– 2223–004– 14559685–2011	Микроволновый нагрев	Конвективный нагрев
Концентрация водородных ионов, pH	7,5 – 8,5	8,2	8,1
Условная вязкость при 20 $\pm$ 0,5 °C по вискозиметру ВЗ-246, сек	40 – 80	68	71
Показатель преломления при 20 $\pm$ 0,5 °C	–	1,469	1,466

Смешиваемость смолы с водой, при которой наблюдается коагуляция по объему, не более	1:3 – 1:6	1:3	1:3
Время желатинизации при 100 °С, сек	40 – 75	59	61
Массовая доля сухого остатка, %	66 $\pm$ 2	66,4	64,4

Таким образом, поставленная задача по синтезу аналога промышленной смолы в условия микроволнового нагрева выполнена в полном объеме. Стоит отметить тот факт, что микроволновая установка позволяет лучше регулировать условия синтеза, не допуская перегревов или наоборот медленного нагрева. Поэтому данная технология может быть рекомендована к промышленному внедрению с применением современных систем автоматического регулирования.

По данным таблицы 7 можно сделать заключение, что микроволновый способ нагрева позволяет сократить продолжительность всех стадий синтеза карбамидоформальдегидной смолы. Суммарное время синтеза сокращается чуть больше чем в два раза. Однако более внушительные цифры возникают при сравнении затраченной на нагрев энергии. Суммарные энергозатраты сокращаются в пять раз. Это объясняется тем, что на всех стадиях для достижения требуемой температуры реакционной среды требуется меньшая мощность микроволновой печи по сравнению с мощностью электроплитки.

Таблица 7 – Продолжительность синтеза карбамидоформальдегидной смолы и потраченная энергия при конвективном и микроволновом нагреве.

Стадии синтеза КФ смолы	Время, мин		Энергия, Вт*ч	
	Конвективный нагрев	Микроволновый нагрев	Конвективный нагрев	Микроволновый нагрев
I	30	7	175	14
II	83	53	442	114
III	52	21	244	39
Итого	165	81	861	167

С другой стороны, в работе не ставилась задача максимально сократить продолжительность синтеза, а достигнуть необходимых количественных показателей с применением микроволновой установки, что и было выполнено.

3.1.2 Сравнение свойств фенолоформальдегидных смол

Синтез фенолоформальдегидной смолы заключается в загрузке реагентов, а затем в выдержке при 85 °С до набора необходимого значения условной вязкости горячей смолы.

В результате при конвективном способе нагрева выдержка смолы длилась 157 мин. Набор условной вязкости при микроволновом облучении протекал в течение 84 мин.

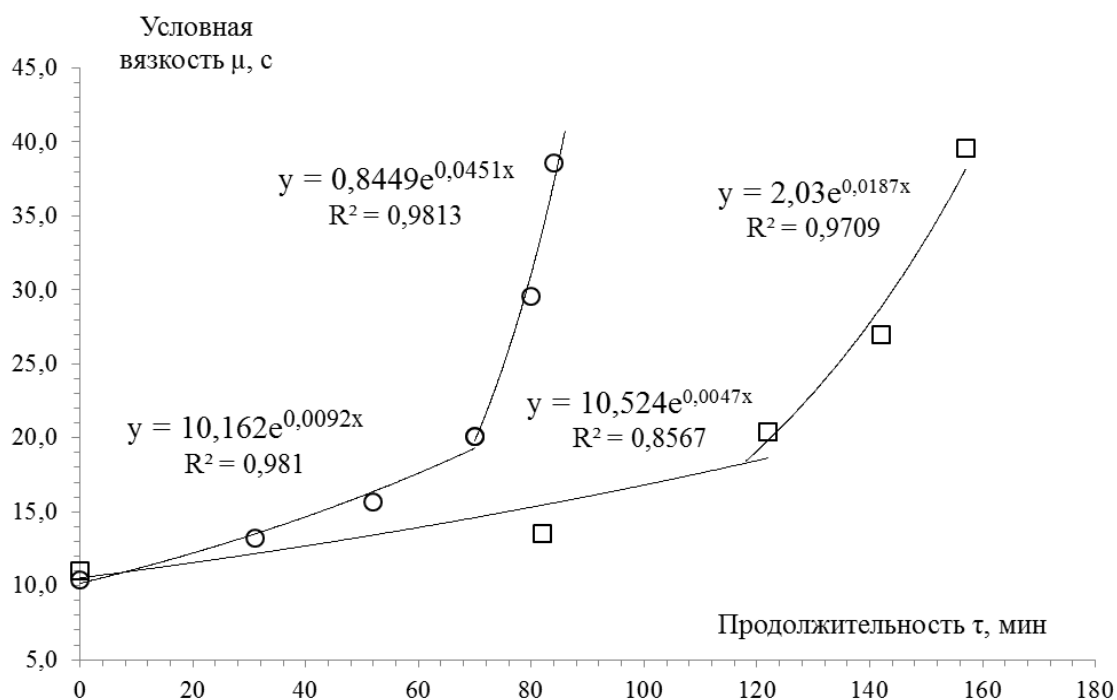


Рисунок 12. Динамика набора вязкости при синтезе фенолоформальдегидной смолы.

При конвективном и микроволновом способах нагрева были получены фенолоформальдегидные смолы, соответствующие техническим нормам. В таблице 6 указаны показатели качества готовой фенолоформальдегидной смолы при разных способах нагрева.

Таблица 8 – Характеристики качества готовой фенолоформальдегидной смолы, полученной при конвективном и микроволновом нагрева.

Показатели смолы	Нормы по ТУ– 2223–028– 14559685–2014	Микроволновый нагрев	Конвективный нагрев
Концентрация водородных ионов, рН	9,0 – 9,5	9,0	9,0
Условная вязкость при $20 \pm 0,5$ °С по вискозиметру ВЗ-246, сек	45 – 55	45,4	47

Показатель преломления при $20 \pm 0,5$ °C	—	1,481	1,478
Плотность, г/см ³	—	1,164	1,161
Время желатинизации на горячей плоскости при 130 °C, сек	150 – 250	169	150
Массовая доля сухого остатка, %	50 – 52	50,8	49,8

3.2 Определение кинетических характеристик

Прежде чем перейти к анализу кинетических характеристик стоит уделить внимание получению исходных данных для построения кинетических зависимостей.

Кинетику химических реакций, как правило, выражают в виде зависимости изменения концентрации реагирующих или образующихся веществ от времени в уравнениях различного порядка:

$$C_i(X_i) = f(\tau)$$

Ось ординат также справедливо выражать в виде степени превращения (или, по-другому конверсии) исходных веществ или выхода продуктов реакции, выраженные в долях или процентах.

В случае обратимости кинетика реакции характеризуется равновесной степенью превращения, т.е. некоторой максимальной степенью превращения, достигаемой при данных неизменных условиях (например, температура, давление). Отношение степени превращения на текущий момент времени

реакции τ_i к равновесной степени превращения есть величина глубины превращения [50]:

$$q = \frac{X_i}{X_{max}}$$

В процессах поликонденсации глубина превращения мономеров или функциональных групп также может использоваться для оценки кинетики реакции. Глубина превращения, выраженная через степень превращения функциональных групп взаимосвязана с молекулярной массой образующегося полимера. Однако, точное определение молекулярной массы является часто трудоёмкой задачей в химии полимеров. Поэтому для качественных суждений о протекающем процессе можно использовать вместо данных о молекулярной массе данные о вязкости полученного полимера (приведенной, условная, логарифмической, характеристической), а глубину превращения отождествляют с выходом полимера [50]:

$$q = \frac{X_i}{X_{max}} \propto \frac{MM_i}{MM_{max}} \propto \frac{\mu_i}{\mu_{max}}$$

Предельное значение вязкости, на которой заканчивается данная стадия, пропорциональна значению некоторой конечной средней молекулярной массе полимера и, соответственно, конечной степени превращения.

Молекулярная масса связана с вязкостью растворов полимеров уравнением Марка-Куна-Хаувинка, в котором под вязкостью подразумевается характеристическая вязкость:

$$[\eta] = K \cdot M^a,$$

где

μ - характеристическая вязкость;

K – константа пропорциональности;

a – константа, характеризующая тип полимера и его разветвленность;

M – молекулярная масса полимера.

Характеристическая вязкость равна изменению вязкости раствора при добавлении к нему некоторого количества полимера. В данном же исследовании вязкость, определяемая в п. 2.1.1 является условной вязкостью, равной изменению вязкости реакционной массы при образовании в ней некоторого количества полимера. Исходя из вышесказанного, можно связать глубину превращения с относительным изменением условной вязкости, а именно для расчета принять пропорциональность глубины превращения (выхода полимера) отношения условной вязкости на текущий момент времени к условной вязкости на момент окончания стадии (или синтеза).

3.2.1 Кинетические характеристики синтеза карбамидоформальдегидных смол

Применительно карбамидоформальдегидных смол кинетика изучалась стадия кислой конденсации.

На основе данных приведенных на рисунке 11 с предельным значением вязкости 30 с были рассчитаны значения глубины превращения и зависимость проверена на соответствие уравнениям всех целых порядков. Наибольшую сходимость показала зависимость второго порядка с величиной достоверности аппроксимации $R^2 = 0,979$ и $0,981$ для конвективного и микроволнового нагрева соответственно, представленная на рисунке 13. Зависимости других порядков характеризовались величинами R^2 от 0,92 до 0,96. Однако зачастую микроволновый и конвективный способ нагрева не давали близких значений величин достоверности аппроксимации.

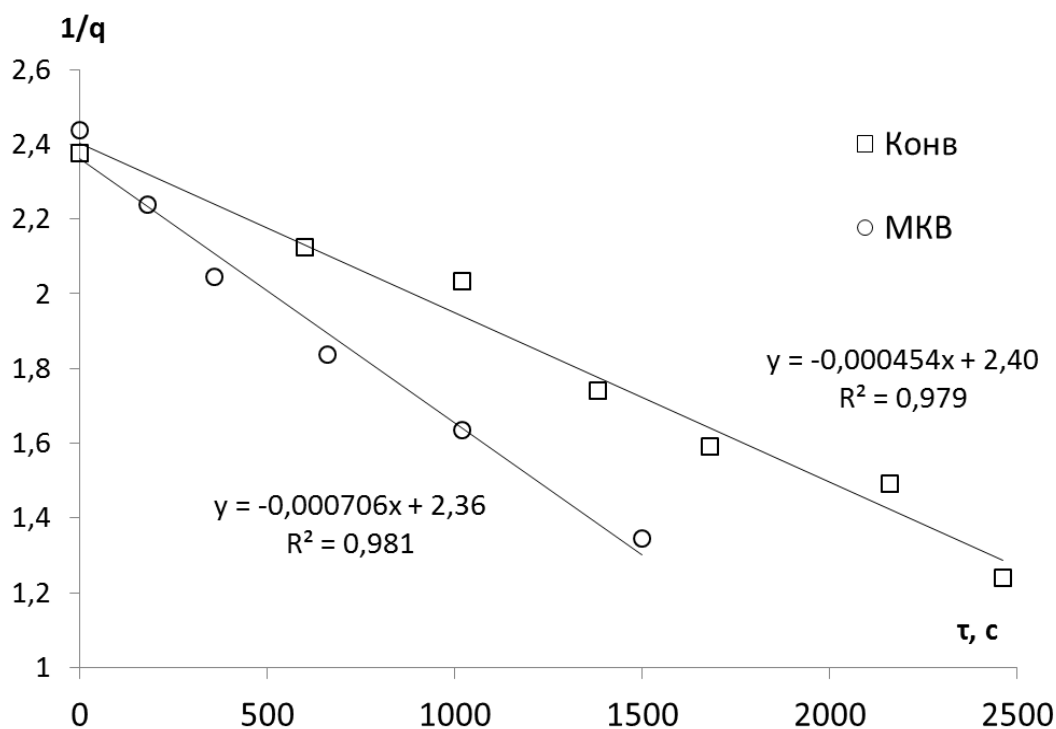


Рисунок 13. Зависимость глубины превращения от времени в координатах уравнения второго порядка для второй стадии конденсации карбамидоформальдегидной смолы.

Согласно теоретическим представлениям, кинетика поликонденсации характеризуется уравнением третьего порядка [51], т.е. зависит от концентрации обоих мономеров (в данном случае монометилолмочевина и диметилолмочевина) и концентрации катализатора (нитрат аммония) однако в данном случае существует исключение в связи с особенностью конкретной стадии конденсации. А именно, концентрация моно и диметилолмочевин на момент начала стадии примерно одинакова для данного мольного отношения формальдегида к карбамиду 2:1 [52], и поэтому они ведут себя как один мономер (псевдо первый частный порядок), однако, если бы мольное отношение было бы другое (например 1,1 : 1), то к концу первой стадии соотношение моно и диметилолмочевин было бы другое и данное допущение о псевдо первом порядке применить было бы нельзя.

При анализе представленной кинетической зависимости видно, что характер кинетической зависимости для микроволнового и конвективного

способа нагрева не меняется, поэтому микроволновое излучение не влияет на сам механизм реакции. Поэтому можно сделать вывод о том, что микроволновое излучение является эффективным способом передачи тепла и преодоления энергии активации реакции, но не способствует образованию новых промежуточных переходных комплексов.

3.2.2 Кинетические характеристики синтеза фенолоформальдегидных смол

Так как синтез фенолоформальдегидных смол осуществлялся в одну стадию, то кинетика изучалась применительно ко всему процессу синтеза.

С использованием данных зависимости, приведенной на рисунке 12 с предельным значением вязкости готовой смолы в 40 с были рассчитаны значения глубины превращения и зависимость проверена на соответствие уравнениям всех целых порядков (рисунок 14). Наибольшую сходимость показала зависимость третьего порядка с величиной достоверности аппроксимации $R^2 = 0,973$ и $0,996$ для конвективного и микроволнового нагрева соответственно.

Как видно из рисунка, кинетические характеристики подчиняются зависимости, характерной для уравнения третьего порядка, что подтверждается в литературе. И снова характер зависимостей не меняется в случае применения микроволнового излучения. Однако ускорение реакции значительное, что можно объяснить более эффективной передачей энергии реагирующим молекулам.

При сравнении кинетических характеристик синтеза карбамидоформальдегидной и фенолоформальдегидной смолы можно утверждать, что микроволновое излучение не оказывает избирательного воздействия на особенности осуществления и кинетику реакции в зависимости от типа катализа (кислый для карбамидоформальдегидной и основной для фенолоформальдегидной смолы) и природы второго мономера (карбамид и фенол).

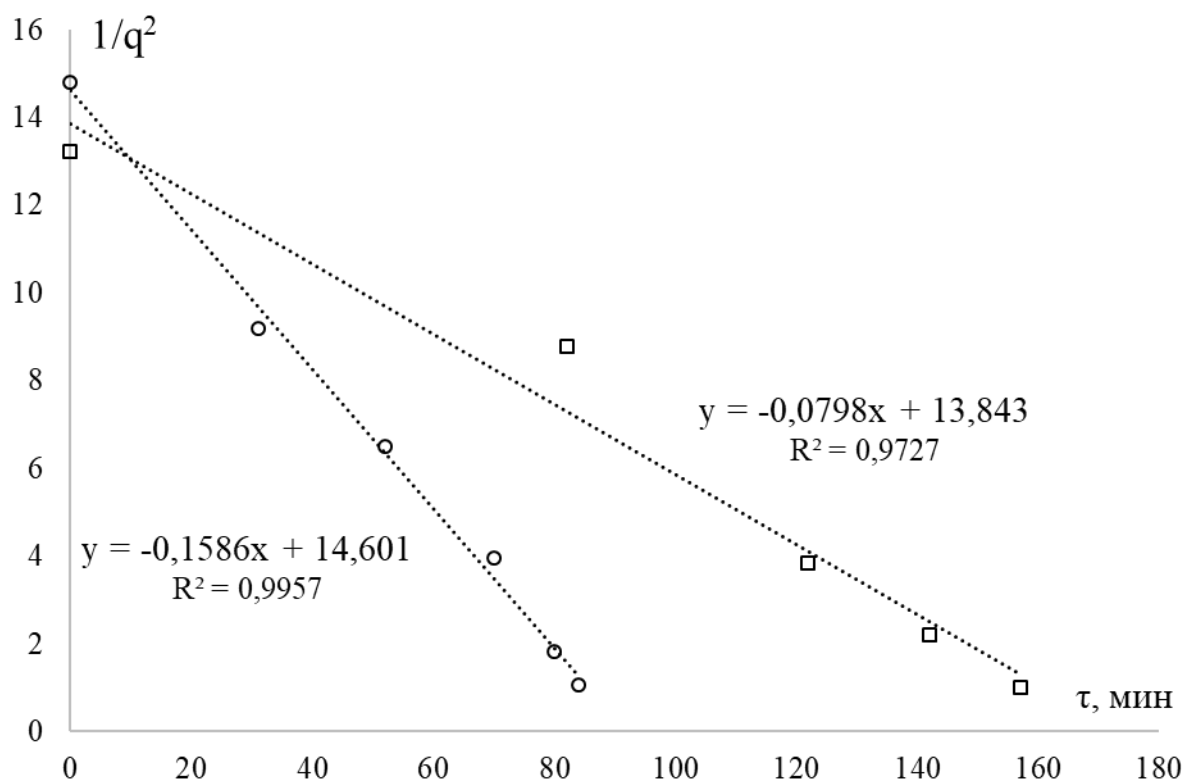


Рисунок 14. Зависимость глубины превращения от времени в координатах уравнения третьего порядка для фенолоформальдегидной смолы. $\circ$ - МКВ нагрев $\square$ -Конвекционный нагрев

Это дополнительно свидетельствует о том, что микроволновое излучение является лишь эффективным способом передачи тепла и в случае рассматриваемого процесса поликонденсации отсутствуют так называемые не термальные микроволновые эффекты, как утверждает некоторыми исследователями, например, в работе [53].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам настоящей работы можно сделать следующие выводы:

1. Были синтезированы карбаминоформальдегидные и фенолоформальдегидные смолы в условиях микроволнового и конвекционного нагрева.
2. Характеристики полученных продуктов соответствуют промышленно-производимым маркам соответствующих смол.
3. Применение микроволнового излучения позволяет сократить продолжительность синтеза указанных смол и уменьшить энергетические затраты.
4. Определены кинетические характеристики стадий синтеза карбаминоформальдегидной и фенолоформальдегидной смолы в условиях микроволнового и конвективного нагрева.
5. Показано, что микроволновое излучение не влияет на механизм поликонденсации, а ускорение реакции происходит за счёт более эффективной передачи энергии к реагирующим частицам.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) Горобец, Н.А. Применение микроволнового излучения в органическом синтезе [Текст] / Н.А. Горобец // Вестник Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина. – 2004. – № 2. – С. 2–8.
- 2) A. Loupy. Microwave in Organic Synthesis. Weinheim // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. – 2002. – 499 p.
- 3) Шавшукова, С.Ю. Интенсификация химических процессов воздействием микроволнового излучения [Текст]: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (02.00.13) / Шавшукова Светлана Юрьевна; НИИРеактив Минобразования РФ. – Уфа, 2003. – 24 с.
- 4) Бердонос, С.С. Микроволновая химия [Текст] / С.С. Бердонос // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Том 7. – № 1. – С. 32 – 38.
- 5) Adnadjevic B., Jovanovic J. The Effect of Microwave Heating on the Isothermal Kinetics of Chemicals Reaction and Physicochemical Processes // Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials. – 2011. – P. 391– 422.
- 6) Stefanidis G. D., Muñoz A. N., Sturm G. S.J., Stankiewicz A. A helicopter view of microwave application to chemical processes: reactions, separations, and equipment concepts // Rev Chem Eng. 2014. – P. 1 – 27.
- 7) Rinaldi L., Carnaroglio D., Rotolo L., Cravotto G. A Microwave-Based Chemical Factory in the Lab: From Milligram to Multigram Preparations // Journal of Chemistry. – 2015. – P. 1 – 8.
- 8) Круковская, Л.П. Ультрафиолетовое излучение: - его биологическая воздействие, приемники [Текст]: методическое пособие / Л.П. Круковская. – Санкт-Петербург. – 2005. – С. 1 – 26.
- 9) Криксунов, Л.З. Справочник по основам инфракрасной техники [Текст] / Л.З. Криксунов. – Москва: Сов. Радио, 1978 – 400 с.

- 10) Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов / Д. Л. Рахманкулов, И. Х. Бикбулатов, Н. С. Шулаев, С. Ю. Шавшукова. – Москва: Химия, 2003. – 220 с.
- 11) Gedye R., Smith F., Westaway K. A Microwaves in Organic and Organometallic Synthesis // Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy. – 2016. – P. 3 – 17.
- 12) Wiesbrock F., Hoogenboom R., Schubert U. S. Microwave-Assisted Polymer Synthesis: State-of-the-Art and Future Perspectives // Macromol. Rapid Commun. – 2004 – Vol. 25. – P. 1739–1764.
- 13) Whittaker A.G., Mingos D.M.P. The Application of Microwave Heating to Chemical Syntheses // Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy. – 2016. – P. 195 – 219.
- 14) Молодцова, М.А. Возможности и перспективы использования микроволнового излучения в промышленности (обзор) [Текст] / М.А. Молодцова, Ю.В. Севастьянова // ИВУЗ. «Лесной журнал». – 2017. – № 2. – С. 173 – 187.
- 15) Рахманкулов, Д. Л. Применение микроволнового излучения в пищевой отрасли [Текст] / Д. Л. Рахманкулов, С. Ю. Шавшукова, И. Н. Вихарева // Башкирский химический журнал. – 2008. – Том 15. – № 1. – С. 73 – 75.
- 16) Abdelhamid A. A., Mohamed S.K., Maharramov A.M., Khalilov A.N., Allahverdiev M.A. Facile and efficient synthesis of acridinediones from primary amino alcohols via three-component condensation reactions assisted by microwave irradiation // Journal of Saudi Chemical Society. – 2011. – P. 1 – 5.
- 17) Sekhon B. S. Microwave-assisted pharmaceutical synthesis: an overview // International Journal of PharmTech Research – 2010. – Vol. 2. – № 1. – P. 827 – 833.
- 18) Рахманкулов, Д. Л. Применение микроволнового излучения для сушки дерева и пиломатериалов [Текст] / Д. Л. Рахманкулов, С. Ю.

- Шавшукова, И. Н. Вихарева // Башкирский химический журнал. – 2008. – Том 15. – № 1. – С. 46 – 52.
- 19) Золотов Ю.А. Микроволновое излучение в аналитической химии [Текст] / Ю.А. Золотов // Журнал Аналитической Химии. – 2000. – Том 55. – № 12. – С. 1238.
- 20) Гетерогено-каталитические промышленные процессы под действием электромагнитного излучения СВЧ диапазона [Текст] / Р. Р. Даминев, И. Х. Бикбулатов, Н. С. Шулаев, Д. Л. Рахманкулов. – Москва: Химия, 2006. – 134 с.
- 21) Гюльмалиев, Э. А. Химические аспекты развития технологии СВЧ [Текст] / Э. А. Гюльмалиев, В. Ф. Третьяков, Р. М. Талышинский, В. П. Борисов, Э. М. Мовсумзаде // История и педагогика естествознания. – 2016. – № 3. – С. 33 – 38.
- 22) Westaway K. C., Gedye R. N. J. Microwave Power and Electromagn. Energy – 1995. – Vol. 30. – P. 219 – 229.
- 23) Bose A. K., Banik B. K., Lavlinskaia N., Jayaraman M., Manhas M. S. CHEMTECH. – 1997. – P. 18 – 24.
- 24) Yong B. K., Chung S. K, Chang K. L. J. Heterocyclic Chem. – 1994. – Vol. 31. – P. 1653 – 1656.
- 25) Feng J. C., Meng Qu.-H., Liu Y., Dai L. Org. Prep. Proc. Int. – 1997. – Vol. 29. – P. 687 – 689.
- 26) Shaabani A. J. Chem. Res. (S). – 1998. – P. 672 – 673.
- 27) Zong L., Zhou S., Sgriccia N., Hawley M.C., Kempel L.C. A Review of Microwave-Assist Polymer Chemistry (MAPC) // Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy. – 2003. – Vol. 38. – № 1. – P. 49 – 74.
- 28) Bajia S., Sharma R., Bajia B. Solid-State Microwave Synthesis of Melamine-Formaldehyde Resin // E-Journal of Chemistry. – 2009. – Vol. 6. – № 1. – P. 120 – 124.

- 29) Bajia S. C., Swarnkar P., Kumar S., Bajia B. Microwave Assisted Synthesis of Phenol-Formaldehyde Resole // E-Journal of Chemistry. – 2007. – Vol. 4. – № 4. – P. 457 – 460.
- 30) Srivastava K., Srivastava D., Tripathi S. K. Microwave-assisted synthesis and characterization of resole-type phenolic resins // High Performance Polymers. – 2014. – P. 1 – 12.
- 31) Kucińska-Lipka J., Sienkiewicz M., Gubanska I., Zalewski S. Microwave radiation in the synthesis of urethane prepolymers // European Polymer Journal. – 2017. – P. 1 – 30.
- 32) Мендаулетова, А. Т. Разработка технологий получения водорастворимых карбамидоформальдегидных смол с использованием микроволновой активации [Текст] / Мендаулетова А. Т., Ибраев М. К. // Карагандинский государственный технический университет. – 2016. – С. 1 – 3.
- 33) Unai Lopez de Vergaraa, Mariasun Sarrionandiab, Koldo Gondraa, Jon Aurrekoetxea. Polymerization and curing kinetics of furan resins under conventional and microwave heating // Thermochimica Acta. – 2014. – № 581. – P. 92 – 99.
- 34) Chun-Ling Liu, Yong-Gang Ying, Hai-Li Feng, Wen-Sheng Dong. Microwave promoted rapid curing reaction of phenolic fibers // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – № 93. – P. 507 – 512.
- 35) Selvakumar P., Sarojadevi M., Sundararajan P. Synthesis, characterization and microwave-enhanced polymerization of a phthalonitrile resin // Materials Science and Engineering B. – 2010. – № 168. – P. 214 – 218.
- 36) Успехи химии и технологии полимеров [Текст] / ред. З. А. Роговин. – Москва: Химия, 1970. – 191 с.
- 37) Britten A., MacIntyre M. M., Miadonye A. Evaluation of phenolic resins from one-pot microwave synthesis // WIT Transactions on Modelling and Simulation. – 2007. – Vol. 46. – P. 861 – 869.

- 38) Гигиенические нормативы: ГН 2.3.3.972-00. Гигиена питания. Тара, посуда, упаковка, оборудование и другие виды продукции, контактирующие с пищевыми продуктами. Предельно допустимые количества химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами [Текст]. – Москва. – 2000. – 34 с.
- 39) Осипова, Г.В. Химия и физика полимеров: учеб. пособие: ч. 2: / Г.В. Осипова, Г.Н. Беспалова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2012. – 92 с.
- 40) Николаев, А. Ф. Технология пластических масс [Текст] / А. Ф. Николаев. – Л.: «Химия», 1977. – 368 с.
- 41) Догадкин, Б. А. Химия эластомеров [Текст]: Учебное пособие для студентов химико-технологических вузов / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнёв. – Москва: «Химия», 1981. – 374 с.
- 42) Лосев, И. П. Химия искусственных смол [Текст] / И. П. Лосев, Г. С. Петров. – Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. – 1951. – 433 с.
- 43) Ricardi C. C., Aierbe G. A., Echeverria J. M., Mondragon I. Modelling of phenolic resin polymerization // Polymer. – 2002. – Vol. 43. – P. 1631 – 1639.
- 44) Воробьев, А. А. Фенолоформальдегидные смолы [Текст] / А. А. Воробьев // Компоненты и технологии. – Москва. – 2003. – № 7. – С. 1 – 4.
- 45) Доронин, Ю. Г. Синтетические смолы в деревообработке: справочник / Ю. Г. Доронин, М. М. Свиткина, С. Н. Мирошниченко. – Москва: Лесная промышленность, 1979. – 208 с.
- 46) Шайбер, И. Химия и технология искусственных смол [Текст] / И. Шайбер; пер. с нем. Б. Н. Рутовского, науч. ред. Б. Н. Рутовского. – Москва: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. – 1949. – 594 с.

- 47) Цфасман, А. Б. Аналитический контроль в производстве карбамидных смол / А. Б. Цфасман. – Москва: Лесная промышленность, 1975. – 128 с.
- 48) Лосев, И. П. Введение в химию искусственных смол и пластических масс [Текст] / И. П. Лосев, Г. С. Петров. – Москва: Главная редакция химической литературы. – 1938. – 217 с.
- 49) Вирпша, З. Аминопласты [Текст] / З. Вирпша, Я. Бжезиньский; пер. с польского И. В. Холодовой. – Москва: «Химия». – 1973. – 344 с.
- 50) Соколов, Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации [Текст] / Л. Б. Соколов. – М.; Химия, 1979. – 264 с.
- 51) Осипова, Г.В. Химия и физика полимеров [Текст]: учеб. пособие: ч. 2: / Г.В. Осипова, Г.Н. Беспалова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2012. – 92 с.
- 52) J. Kibrik, Oliver Steinhof, Gunter Scherr, Werner R. Thiel, Hans Hasse. On-Line NMR Spectroscopic Reaction Kinetic Study of Urea – Formaldehyde Resin Synthesis // Ind. Eng. Chem. Res. – 2014. – Vol. 53. – P. 12602 – 12613.
- 53) Hoz A, Díaz-Ortiz A, Moreno A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects // Chem Soc Rev. – 2005. – Vol. 34. – № 2. – P. 78 – 164.