

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

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 технологии синтеза резорцинформальдегидной смолы

С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Студент (ка)

С.Б. Мартынов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

к.х.н., П.А. Глухов

руководитель

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель программы

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

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

(личная подпись)

« » 2019г.

**Допустить к защите
заведующий
кафедрой**

д.х.н., проф. Остапенко Г.И.

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

(личная подпись)

« » 2019г.

Тольятти 2019

Содержание

Введение.....	5
1 Литературный обзор	9
1.1 Основные характеристики и область применения резорцинформальдегидных смол	9
1.2 Применение микроволнового излучения в органическом синтезе.....	11
1.2.1 Основные понятия	11
1.2.2 Микроволновая печь против обычного нагрева	14
1.2.3 Процессы конденсации и поликонденсации, осуществляемые под воздействием микроволнового излучения.	17
1.2.4 Промышленное применение микроволновых процессов	19
1.3 Промышленные микроволновые установки	20
1.3.1 Мономодовые системы	20
1.3.2 Мультимодовые системы.....	22
1.3.3 Примеры промышленных микроволновых установок	24
2 Экспериментальная часть.....	29
2.1 Общая методика синтеза пропиточных резорцинформальдегидных смол.....	29
2.2 Описание лабораторной установки.....	31
2.3 Описание микроволновой лабораторной установки	32
2.4 Синтез смол	35
2.4.1 Пример 1. Синтез смолы в условиях традиционного (конвективного) нагрева)	35
2.4.2 Пример 2. Синтез смолы в условиях традиционного нагрева (повторный).	36
2.4.3 Пример 3. Синтез смолы в условиях микроволнового нагрева.	39
2.4.4 Пример 4. Синтез смолы в условиях микроволнового нагрева (повторный).	42
2.5 Методы испытаний характеристик резорцинформальдегидных смол...	48
2.5.1 Определение внешнего вида смолы.....	48

2.5.2	Определение концентрации водородных ионов (pH)	48
2.5.3	Определение условной вязкости смолы	49
2.5.4	Определение массовой доли сухого остатка.....	49
2.5.5	Определение плотности.	50
2.6	Характеристика исходных реагентов и продуктов.....	50
2.6.1	Формальдегид.....	50
2.6.2	Резорцин.....	51
2.6.3	Гидроксид натрия.....	51
2.6.3	Резорцинформальдегидная смола	52
3	Обсуждение результатов	53
3.1	Синтез в условиях традиционного нагрева	53
3.2	Синтез в условиях микроволнового нагрева.....	57
3.3	Сравнение традиционного и микроволнового способа нагрева	61
3.3.1	Сравнение условий проведения синтеза	61
3.3.2	Сравнение энергетических затрат.....	64
3.3.3	Сравнение характеристик полученных продуктов.....	66
4	Расчетно-технологическая часть	68
4.1	Расчет материального баланса.....	68
4.1.1	Расчёт материального баланса на 1 тонну продукта.	68
4.1.1	Расчёт материального баланса на стандартный реактор.	70
4.2	Расчет энергетических затрат	71
4.3	Технологическое описание процесса.....	74
	Заключение	76
	Список используемых источников.....	77
	Приложения	81

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ТЕРМИНОВ

В настоящей работе применяют следующие сокращения и термины

РФС – резорцинформальдегидная/ные смола/ы

μ_4 – вязкость условная, с.

n_D – показатель преломления

d_{20} – плотность, г/см³.

МКВ – микроволновый/ая (применительно к синтезу, условиям нагрева, характеру излучения)

K_r – коэффициент рефракции, тоже что и показатель преломления

рН – водородный показатель

ВВЕДЕНИЕ

Микроволновое излучение находит своё практическое применение в различных областях химии. Наибольшее распространение в промышленных процессах получил процесс микроволновой сушки химических веществ и материалов. Несмотря на ограниченное промышленное применение, микроволновый синтез органических соединений изучен в научной литературе многими авторами, зарекомендовав себя как эффективный способ преодоления энергетического барьера, позволяющий ускорять многие реакции в десятки, сотни и тысячи раз. Некоторые процессы, считавшиеся неосуществимыми (энергетически невыгодными) впервые были осуществлены именно под воздействием микроволнового излучения.

В данной работе рассмотрено одно из актуальных направлений применения микроволнового излучения – получение поликонденсационных полимеров, а именно синтез резорцинформальдегидных смол на примере адаптированной промышленной рецептуры.

Резорцинформальдегидные смолы используются как самостоятельные полимеры и как компонент смесевых составов. Они отличаются высокими прочностными характеристиками и обладают высокой адгезией к древесине, в меньшей степени к синтетическим волокнам, пластмассам, цементу, керамике. Их часто модифицируют фенолом, каучуками, поливинилацетатами, полиамидами, которые вводят на стадии получения или в готовую смолу. Модифицированные таким образом смолы проявляют высокую адгезию к металлам, резинам, фторопластам.

Таким образом, разработка технологии получения резорцинформальдегидной смолы в условиях микроволнового излучения является актуальным научным направлением исследования.

Цель и задачи исследования.

Цель работы – синтезировать резорцинформальдегидную смолу в условиях микроволнового излучения с сохранением заданных свойств и предложить промышленную схему её получения.

Для выполнения поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

1. Провести литературный обзор по выбранной тематике исследования.
2. Синтезировать резорцинформальдегидную смолу по стандартной методике.
3. Синтезировать резорцинформальдегидную смолу в условиях микроволнового нагрева.
4. Исследовать характеристики полученных продуктов.
5. Сравнить условия проведения синтеза и характеристики получаемой смолы при различных способах нагрева
6. Рассчитать материальный баланс процесса и тепловые затраты.
7. Разработать принципиальную технологическую схему получения резорцинформальдегидной смолы с использованием микроволнового излучения

Объект и предмет исследования.

В соответствии с поставленной целью объектом исследования является резорцинформальдегидная смола определенной рецептуры. Предметом исследования является способ осуществления синтеза резорцинформальдегидной смолы в условиях микроволнового излучения.

Новизна исследований.

Впервые синтезирована резорцинформальдегидная смола определенной рецептуры с применением в качестве источника нагрева

реакционной массы микроволнового излучения, создаваемого модифицированной бытовой микроволновой установкой.

Установлено, что в условия микроволнового нагрева в 1,5 раза сокращается время проведения синтеза и в 80 раз сокращаются энергозатраты (потребляемая электроэнергия).

Теоретическая, научная, практическая значимость полученных результатов.

Адаптирована промышленная методика синтеза новолачной резорцинформальдегидной смолы (с мольным избытком резорцина).

Разработана методика получения резорцинформальдегидной смолы в условиях микроволнового излучения. Определены оптимальные условия синтеза и характеристика получаемого продукта.

Показано значительное сокращение затрат электроэнергии на осуществление синтеза в микроволновых условиях по сравнению с традиционным способом нагрева (на водяной бане с применением электроплитки) и сокращение продолжительности реакции.

Научная обоснованность и достоверность

Научная обоснованность результатов обеспечены тщательным контролем условий проведения эксперимента, использованием современных общеизвестных физико-химических методов анализа и выбором конкретной промышленно реализуемой рецептуры смолы.

Основные положения работы, выносимые на защиту

На защиту выносятся следующие результаты.

- способ получения новолачной резорцинформальдегидной смолы определенной рецептуры в условиях традиционного нагрева;
- способ получения новолачной резорцинформальдегидной смолы определенной рецептуры в условиях микроволнового нагрева;

- физико-химические характеристики полученных продуктов;
- данные о продолжительности синтеза и затратах электроэнергии для традиционного и микроволнового способов нагрева;
- принципиальная технологическая схема производства резорцинформальдегидной смолы.

Апробация результатов исследования

Основные результаты диссертационной работы представлялись на XLVIII международной конференции "Развитие науки в XXI веке" г. Харьков, 2019 год

Опубликованность результатов исследования

По результатам работы опубликована 1 статья в рецензируемом журнале «ЗНАНИЕ» с размещением на портале eLibrary.ru

Мартынов С.Б., Глухов П.А. Синтез резорцинформальдегидной смолы с применением микроволнового излучения. «Знание», №6 (70), 2019 г.

Объем работы

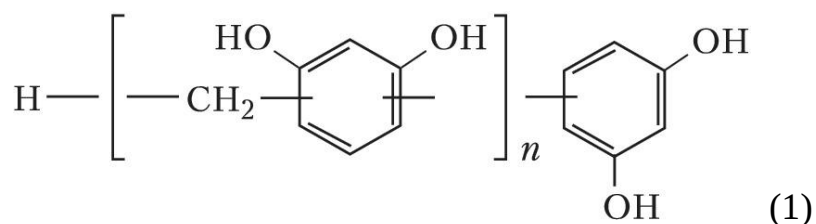
Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературных источников, приложения.

Работа изложена на 81 странице, содержит 19 схем, 29 рисунков, 9 таблиц, библиографию из 37 наименований, 1 приложение.

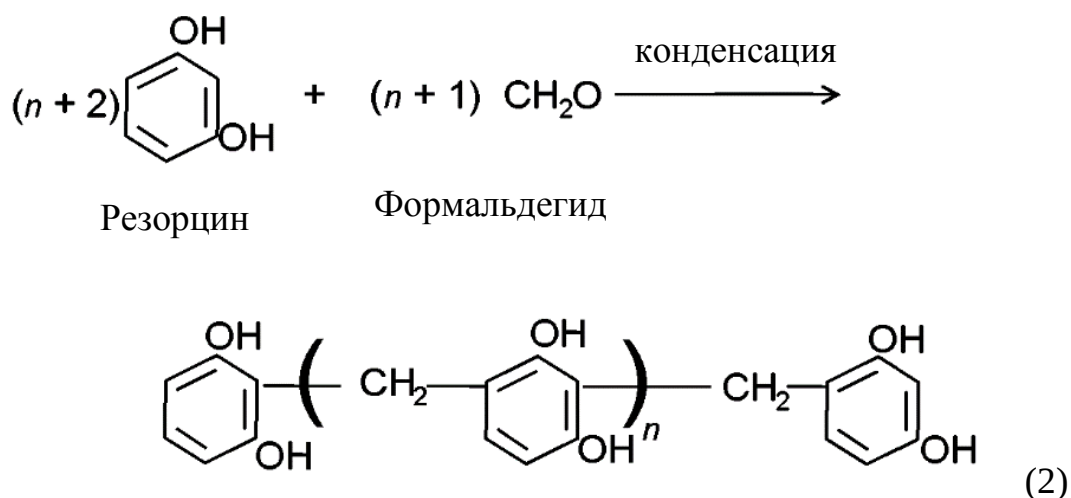
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Основные характеристики и область применения резорцинформальдегидных смол

Резорцинформальдегидные смолы (РФС) используются в качестве адгезивного компонента для корда шин [1, 2] и в качестве самостоятельных или многокомпонентных смол (в основном фенольных) клеевого типа [3,4].



Резорцин-формальдегидные смолы являются продуктом химической реакции между резорцином и формальдегидом (или формалином), как показано ниже.



При изготовлении чистых резорциновых смол реакция будет сильно экзотермической, если не контролировать добавление спиртов. Поскольку спирты выполняют другие полезные функции в клеевой смеси, они остаются в жидком клее [5].

При взаимодействии резорцина с недостаточным количеством формальдегида получают стабильные твердые аморфные вещества от желтого до темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в полярных растворителях и воде, молекулярная цепь которых состоит из

дигидроксифенильных ядер, соединенных метиленовыми группами, расположенными в орто-или пара-положениях относительно гидроксильных групп. В зависимости от условий получения молекулярная масса колеблется в пределах 400-1300, температура размягчения 60-130 °C; растворим в воде, спиртах, кетонах, сложных эфирах, фенолах. При введении дополнительной порции формальдегида (обычно в виде его твердого полимера-параформа) и нагревание резорцино-формальдегидные смолы затвердевают. Если в фенольных смолах фенол частично или полностью заменен резорцином, это значительно снижает скорость отверждения и увеличивает химическую активность, прочность и термостойкость, т.к. в отвержденном состоянии такие смолы содержат меньше низкомолекулярных фракций [4].

Специфические свойства резорцинформальдегидных смол являются высокая адгезия (прилипание) к древесине, цементу, керамике и стеклу. Для улучшения адгезионных свойств такие смолы могут быть модифицированы полиацеталями, полиамидами, полярными каучуками и другими полимерами, которые вводят в готовую смолу или на стадии ее приготовления. Смолы, модифицированные полимерами, показывают высокую адгезию к металлам, резине, пластмассам, включая фторполимеры. Резорцинформальдегидные смолы используются в виде клеев и герметиков холодного отверждения, которые могут быстро отверждаться с нормальной скоростью под действием как кислых (лимонная, щавелевая кислоты), так и основных (этанолламины) катализаторов. Водорастворимые РФС добавляют в пропиточные композиции на основе синтетики. Латекс, полученный таким образом, используется для увеличения прочности связи резины с шинным кордом и тканями на основе искусственных и синтетических волокон. Применение резорцина ограничено его высокой стоимостью. На долю промышленных РФС приходится около 5% производства смол на фенольной основе [4].

1.2 Применение микроволнового излучения в органическом синтезе

1.2.1 Основные понятия

Микроволновое излучение - это электромагнитное излучение в диапазоне частот от 0,3 до 300 ГГц, соответствующее длинам волн от 1 мм до 1 м (рисунок 1.1). Все бытовые «кухонные» микроволновые печи, а также имеющиеся в продаже специализированные микроволновые реакторы для химического синтеза работают на частоте 2,45 ГГц (что соответствует длине волны 12,25 см).

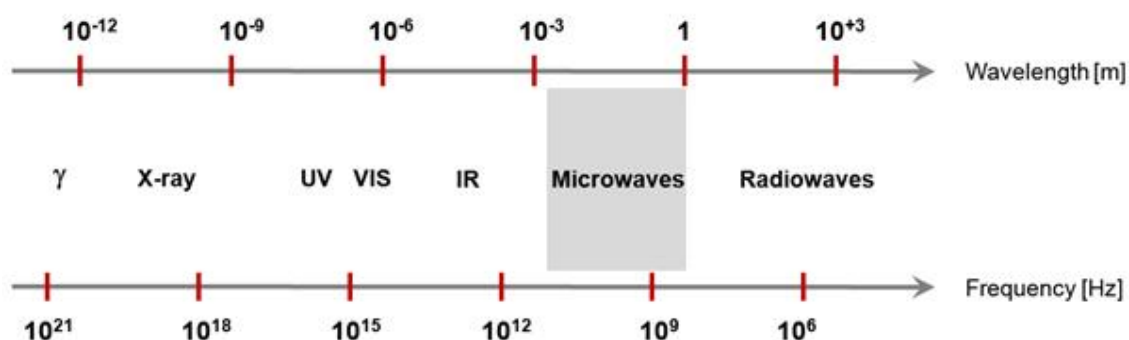


Рисунок 1.1 - Спектр электромагнитных волн

Как можно точно рассчитать, энергия микроволнового излучения слишком мала для расщепления молекулярных связей. [6]. Поэтому ясно, что микроволны не могут «вызывать» химические реакции путем прямого поглощения микроволновой энергии. Однако микроволновое излучение обеспечивает уникальные тепловые эффекты, которые очень полезны для химического синтеза. Разрыв молекулярных связей и, следовательно, инициирование химических реакций возможен только при использовании излучения с более высокой энергией (например, УФ или видимый свет => фотохимия).

Микроволновый диэлектрический нагрев

Микроволновая химия основана на эффективном нагревании материалов (в большинстве случаев растворителей) эффектами

диэлектрического нагрева. Диэлектрический нагрев работает двумя основными механизмами:

1) Дипольная поляризация (рисунок 1.2)

Для того чтобы вещество могло генерировать тепло при облучении микроволнами, оно должно быть диполем, то есть его молекулярная структура должна быть частично отрицательно и частично положительно заряжена. Поскольку микроволновое поле колеблется, диполи в поле выравниваются с колеблющимся полем. Такое выравнивание вызывает вращение, которое приводит к трению и, в конечном итоге, к тепловой энергии.

2) Ионная проводимость (рисунок 1.2)

Во время ионной проводимости растворенные (полностью) заряженные частицы (обычно ионы) колеблются взад и вперед под воздействием микроволнового излучения.

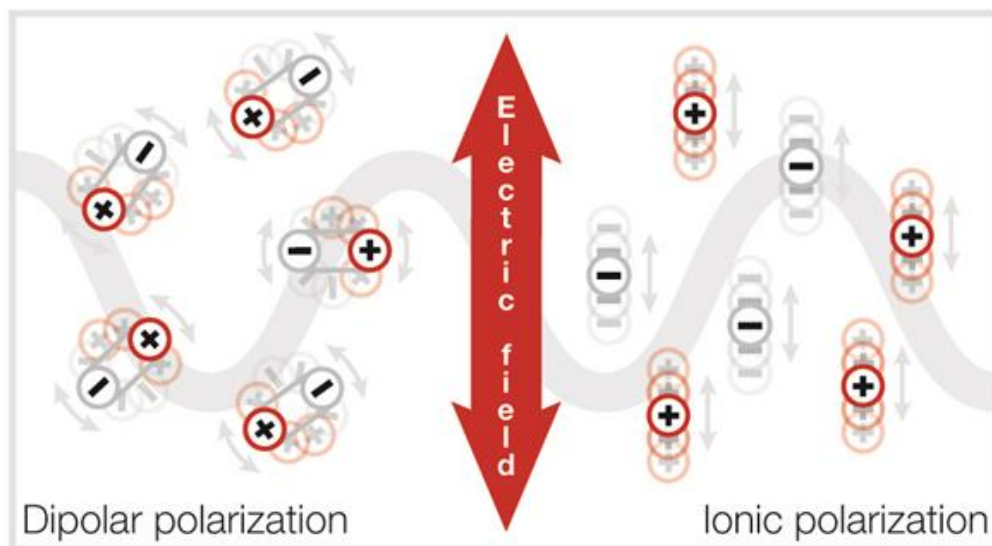


Рисунок 1.2 - Схематическое изображение двух основных механизмов диэлектрического нагрева: дипольная поляризация (диполи ориентированы в микроволновом поле) и ионная проводимость (ионы движутся в микроволновом поле).

Это колебание вызывает столкновения заряженных частиц с соседними молекулами или атомами, которые в конечном счете ответственны за создание тепловой энергии.

Например: если равное количество дистиллированной воды и водопроводной воды нагревается микроволновым излучением, то более быстрый нагрев для крана произойдет вода из-за ее ионного содержания в дополнение к дипольному вращению молекул воды.

Диэлектрические свойства

Как предполагает термин «диэлектрический нагрев», материал должен обладать определенными диэлектрическими свойствами, чтобы эффективно нагреваться в микроволновом поле. Характеристики нагревания конкретного материала (например, растворителя) в условиях микроволнового излучения зависят от способности конкретного вещества преобразовывать электромагнитную энергию в тепло. Эта способность определяется так называемым тангенсом потерь, $\tan \delta$ (рисунок 1.3).

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

ϵ'' = dielectric loss,
= efficiency with which electromagnetic radiation is converted into heat

ϵ' = dielectric constant
= polarizability of molecules in the electric field

Рисунок 1.3 - Определение коэффициента потерь $\tan \delta$ и компонентов, определяющих этот коэффициент (ϵ'' – диэлектрические потери и ϵ' – диэлектрическая проницаемость).

Значения $\tan \delta$ для некоторых обычно используемых органических растворителей могут быть классифицированы по поглощению микроволн как высокие ($\tan \delta > 0,5$), средние ($\tan \delta 0,1-0,5$) и низкие ($\tan \delta < 0,1$).

Растворители без дипольного момента, такие как бензол и диоксан, более или менее прозрачны (пропускают) для микроволнового излучения ($\tan \delta < 0,01$).

В целом, взаимодействие микроволнового излучения с веществом характеризуется тремя различными процессами: поглощением, пропусканием и отражением (рисунок 1.4). В то время как высокодиелектрические материалы, такие как полярные органические растворители, приводят к сильному поглощению микроволн и, как следствие, к быстрому нагреву среды, неполярные (микроволновые прозрачные) материалы показывают только небольшие взаимодействия с микроволнами (пропускание).

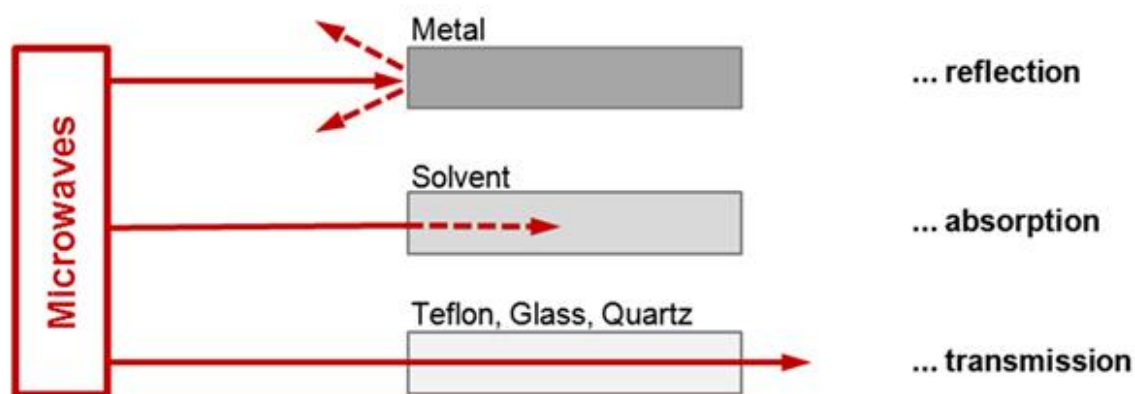


Рисунок 1.4 – Взаимодействие различных материалов с микроволнами: электрические проводники (например, металлы), поглощающие материалы (например, растворители) и изоляционные материалы (например, тефлон, стекло, кварц)

Микроволны проходят через такие материалы. Это делает их пригодными в качестве строительных материалов для реакторов. Если микроволновое излучение отражается от поверхности материала, в систему практически не вводится энергия [7].

1.2.2 Микроволновая печь против обычного нагрева

Традиционно органический синтез осуществляют путем кипячения с обратным холодильником реакционной смеси с использованием горячей масляной бани в качестве источника тепла. Однако этот способ нагревания

реакционной смеси является сравнительно медленным и неэффективным с точки зрения энергии, так как сначала тепловая энергия передается от горячей масляной ванны на поверхность реакционного сосуда, а затем горячая поверхность нагревает содержимое реакционного сосуда (рисунок 1.X, позиция а). Кроме того, горячая поверхность может привести к локальному перегреву и разложению чувствительного материала.

Напротив, микроволновое излучение приводит к энергоэффективному внутреннему нагреву за счет прямого взаимодействия микроволновой энергии с диполями и / или ионами, которые присутствуют в реакционной смеси. Микроволны проходят через (почти) прозрачную в микроволновой печи стенку сосуда (рисунок 1.5, пропускание) и нагревают реакционную смесь на молекулярной основе - путем прямого взаимодействия с молекулами (растворителями, реагентами, катализаторами и т. д., рисунок 1.X, поглощение).

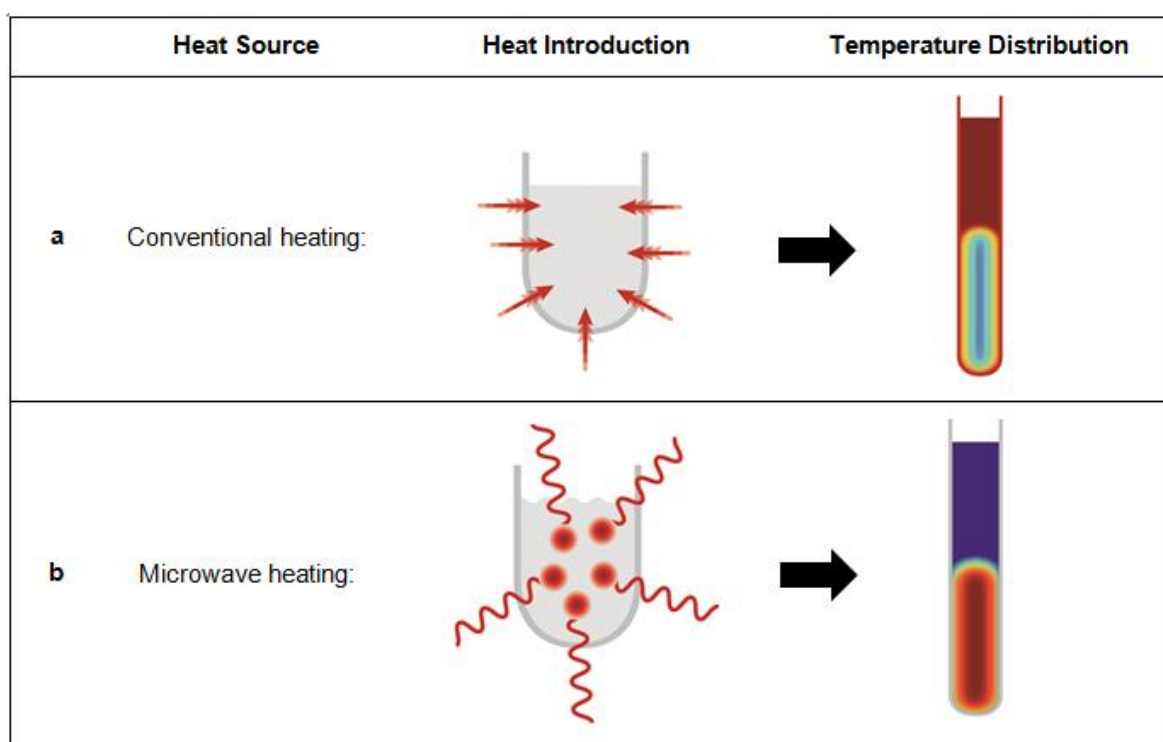


Рисунок 1.5 - Графическая иллюстрация подачи тепла и распределения температуры в (к) реакционной смеси для (а) обычного нагревания и (б) микроволнового нагрева.

Благодаря такому прямому нагреву «в сердечнике» (без начального нагрева поверхности сосуда) микроволновое излучение приводит к инвертированным температурным градиентам по сравнению с обычной системой нагрева (рисунок 1.X, позиция b) [8].

В то время как обычно тепло поступает извне и поступает в реакционную смесь конвекционными токами (что приводит к очень горячей стенке сосуда), микроволны проходят через почти прозрачную для микроволн стенку сосуда и непосредственно нагревают реакционную смесь на молекулярной основе.

Кроме того, преобразование электромагнитной энергии в тепловую энергию работает очень эффективно и приводит к чрезвычайно высоким скоростям нагрева - не воспроизводимым при обычном нагреве. Из-за быстрого нагрева до целевой температуры образование побочных продуктов подавляется. Это еще одно огромное преимущество микроволнового нагрева, поскольку это означает, что может быть достигнут более высокий выход продукта и упрощена обработка.

Тепловые и нетепловые эффекты

Возбуждение микроволновым излучением приводит к тому, что молекулы ориентируют свои диполи во внешнем поле. Сильное возбуждение, вызванное переориентацией молекул, в фазе с возбуждением электрическим полем, вызывает интенсивный внутренний нагрев. На вопрос о том, работает ли нетепловой процесс, можно просто сопоставить скорости реакции между случаями, когда реакция проводится при облучении, и при обычном нагревании. Фактически, в большинстве реакций не было обнаружено нетеплового эффекта, и ускорение объясняется только перегревом. Понятно, однако, что нетепловые эффекты играют роль в некоторых реакциях [7, 9].

Дискуссия об использовании микроволновых устройств, специально разработанных для синтеза, которые часто бывают довольно дорогими,

иногда становится довольно жаркой. Немодифицированные домашние микроволновые приборы подходят в некоторых случаях. Однако простые модификации (например, обратный холодильник) могут повысить коэффициент безопасности. Химию высокого давления следует проводить только в специальных реакторах с микроволновой печью, специально разработанной для этой цели. Еще одним моментом в пользу использования более дорогого устройства является вопрос воспроизводимости, поскольку только эти специализированные машины могут достичь хорошей однородности поля, а в некоторых случаях даже могут быть направлены на реакционный сосуд [7-10].

Таким образом, микроволны:

- помогают свести к минимуму влияние стенок, так как стенки сосуда не нагреваются;
- обеспечивают более энергоэффективный способ нагрева (прямой нагрев «в ядре»);
- позволяют быстрее нагревать реакционную смесь, соответственно, способствуют меньшему количеству побочных продуктов, увеличению

1.2.3 Процессы конденсации и поликонденсации, осуществляемые под воздействием микроволнового излучения.

Пик публикационной активности по тематике применения микроволнового способа нагрева в органическом синтезе приходится на 2006-2013 года [11-13]. Однако работы в этой области не теряют актуальности и в настоящее время.

Так, например, органический синтез с использованием микроволнового излучения был главным и одним из наиболее исследованных применений микроволн в химических реакциях. Самая ранняя из таких реакций была проведена Ричардом Гедье и его сотрудниками при гидролизе бензамида до бензойной кислоты в кислых условиях. Они сообщили об увеличении скорости до 5-1000 раз по сравнению с обычными методами нагрева.

С тех пор химики успешно провели широкий спектр органических реакций. К ним относятся следующие:

1. Реакция Дильса-Альдера
2. Рацемизация крупных органических молекул с помощью цикловериверсий Дильса-Альдера.
3. Реакция Манниха
4. Гидрирование β -лактамов
5. Гидролиз
6. Дегидратация
7. Этерификация
8. Реакция циклоприсоединения
9. Эпоксидирование
10. Сокращения
11. Конденсации
12. Защита и снятие защиты функциональных групп
13. Реакции циклизации и др. [14]

Органический синтез с использованием микроволн широко применяется в фармацевтической промышленности, особенно для разработки соединений на стадии оптимизации свинца в разработке лекарств.

Исходя из условий реакции, реакции органического синтеза могут проводиться следующими способами [15]:

1. Органический синтез при атмосферном давлении
2. Органический синтез при повышенном давлении
3. Органический синтез в сухих средах

В отечественной (Российской) научной среде сформировалась «школа» профессора Рахманкулова. Авторы данной научной школы исследовали ряд химических реакций, имеющих как промышленное, так и фундаментальное значение [16, 17].

1.2.4 Промышленное применение микроволновых процессов

Микроволновое излучение используется, в том числе как эффективный метод сушки как лабораторного, так и промышленного масштаба. Более того, в промышленном масштабе это одно из важнейших применений микроволновой технологии. Применительно к резорцинформальдегидным смолам микроволновое излучение применяется, например, для высушивания угольных резорцинформальдегидных гелей [18].

Различные применения микроволнового излучения в аналитической химии охватывают следующие процессы:

1. Определение золы
2. Белковый гидролиз
3. Анализ влажности / твердых веществ
4. Спектроскопический анализ

Микроволновое излучение также используется в качестве источника тепла для ускорения процесса пиролиза, который представляет собой озоление органического материала в отсутствие воздуха. Пиролиз влечет за собой термическое разложение твердого органического материала в отсутствие воздуха с образованием полукокса, пиролизного масла и синтез-газа (смесь оксида углерода и водорода). Поскольку микроволны вызывают равномерный нагрев в реакционном сосуде пиролиза, индустрия обращения с отходами использует микроволновый пиролиз для термического разложения сложных органических соединений, таких как целлюлоза и крахмал. Кроме того, микроволны являются экологически чистым источником нагрева, поскольку в отличие от обычных методов нагрева они не используют топливо для нагрева сосуда.

Другое инновационное использование микроволнового излучения в пиролизе - это «крекинг» бензола над Ni-цеолитным катализатором с высоким уровнем селективности и эффективности. Это имеет особое

значение для отраслей, производящих ароматические углеводороды в качестве побочного продукта их процессов, которым необходимо утилизировать токсичные промышленные отходы [19].

Молекула белка состоит из около 20 таких аминокислот, которые связаны через пептидные связи. Чтобы облегчить анализ аминокислоты, присутствующей в молекуле белка, пептидная связь должна быть гидролизована. Обычные способы гидролиза занимают часы, чтобы разрушить пептиды, тогда как гидролиз микроволнового белка уменьшает это до 10-30 минут, обрабатывая образцы при повышенных температурах (до 200 ° C). Аппарат для микроволнового нагрева также способен генерировать высокую точность при разрушении пептидной структуры, не вызывая какого-либо повреждения аминокислоты. Микроволновые системы используются для секвенирования белка / исследования структуры, биомедицинских исследований, обеспечения качества пептидных гормонов, белковых терапевтических агентов, диетических составов и т. д. [19].

Спектроскопический анализ включает измерение испускания и поглощения различных длин волн (спектров) видимого и невидимого света исследуемым материалом, чтобы идентифицировать его составляющие. Микроволновая спектроскопия проводится путем сравнения картины атомного или молекулярного резонанса в микроволновом спектре и сравнения картины резонанса с заранее установленными картинками [19].

1.3 Промышленные микроволновые установки

1.3.1 Мономодовые системы

Отличительной особенностью одномодового устройства является его способность создавать структуру стоячей волны, которая генерируется интерференцией полей, имеющих одинаковую амплитуду, но разные направления колебаний. Этот интерфейс генерирует массив узлов, где интенсивность микроволновой энергии равна нулю, и массив пучностей, где

величина микроволновой энергии максимальна. Фактором, определяющим конструкцию одномодового аппарата, является расстояние образца от магнетрона.

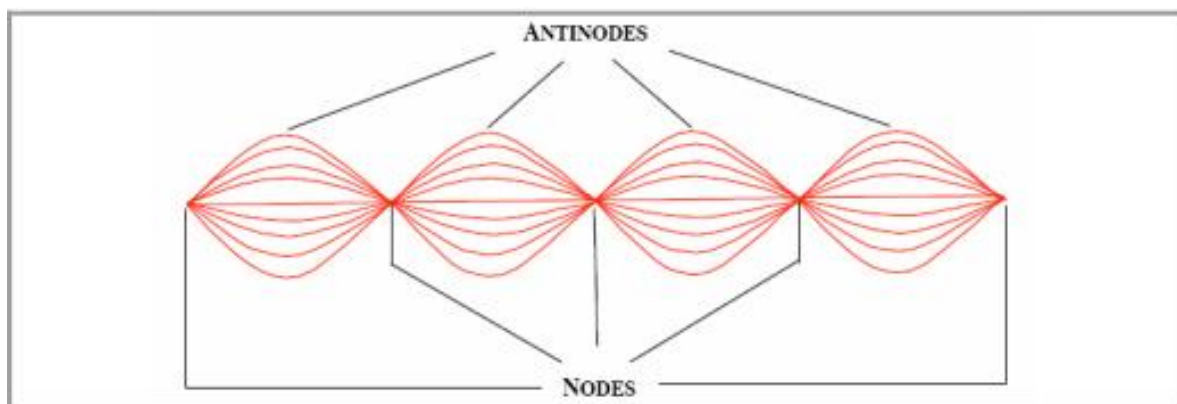


Рисунок 1.6 – Генерация модели стоячей волны

Это расстояние должно быть подходящим для того, чтобы образец помещался в пучности стоячей электромагнитной волны (рисунок 1.6) [20].

Одним из ограничений одномодового устройства является то, что одновременно может быть облучено только одно судно. Однако после завершения периода реакции реакционную смесь можно быстро охладить с помощью сжатого воздуха - это встроенная функция охлаждения аппарата. В результате аппарат становится более удобным для пользователя. Эти устройства могут обрабатывать объемы в диапазоне от 0,2 до около 50 мл в условиях герметичного сосуда (250 ° C, около 20 бар) и объемы около 150 мл в условиях рефлюкса в открытом сосуде [21].

В настоящее время одномодовое микроволновое нагревательное оборудование (рисунок 1.7) используется для небольших исследований по обнаружению наркотиков, автоматизации и комбинаторных химических применений. Преимуществом одномодовых аппаратов является их высокая скорость нагрева.

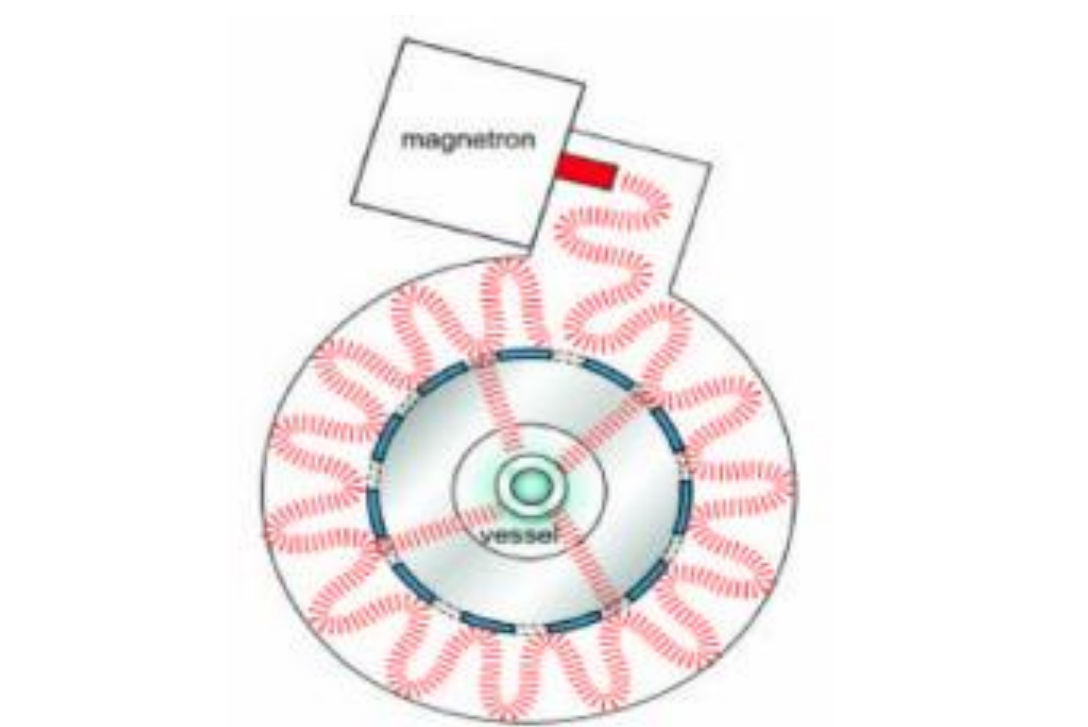


Рисунок 1.7 – Одномодовый нагревательный прибор

Это связано с тем, что образец всегда помещается в пучности поля, где интенсивность микроволнового излучения самая высокая. В отличие от этого, эффект нагрева усредняется в многомодовом (мультимодовом) устройстве.

1.3.2 Мультимодовые системы

Существенной особенностью многомодового устройства является намеренное избегание генерации структуры стоячей волны внутри него (рисунок 1.8).

Цель состоит в том, чтобы создать как можно больше хаотическое движение внутри аппарата. Чем больше хаос, тем выше рассеивание излучения, что увеличивает площадь, которая может вызвать эффективный нагрев внутри устройства.

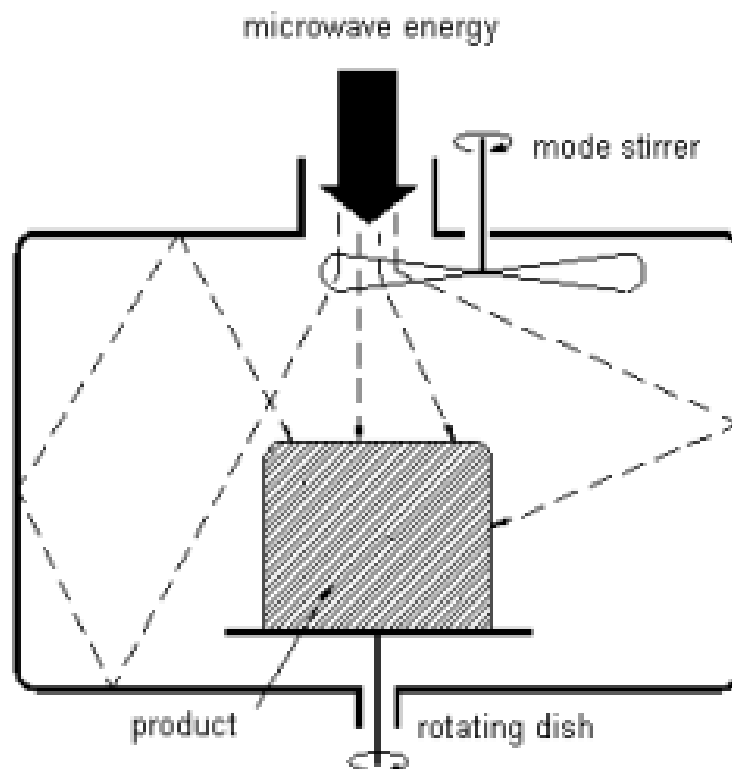


Рисунок 1.8 – Мультимодовый нагревательный прибор

В результате, многомодовое микроволновое нагревательное устройство может одновременно разместить несколько образцов для нагревания, в отличие от одномодового устройства, где одновременно может облучаться только один образец. Благодаря этой характеристике, многорежимный нагреватель используется для массового нагрева и проведения процессов химического анализа, таких как озоление, экстракция и т. Д. В большом многомодовом аппарате несколько литров реакционной смеси можно обрабатывать как в открытом, так и в закрытом состоянии. условия Недавние исследования привели к разработке реакторов с непрерывным потоком для одно- и многомодовых полостей, которые позволяют готовить материалы в больших объемах (килограммах).

Основным ограничением многомодового устройства является то, что даже при распространении излучения вокруг них нагрев образцов не может эффективно контролироваться. Во многом это связано с возникшим хаосом,

который затрудняет создание равных условий нагрева для образцов, которые нагреваются одновременно. [20]

1.3.3 Примеры промышленных микроволновых установок

Цилиндрические нагревательные системы IMS [22] представляют собой уникальное решение, которое лучше всего использовать для непрерывной термической обработки чувствительных к теплу и сдвигу, высоковязких и многофазных материалов, которые требуют точного контроля температуры.

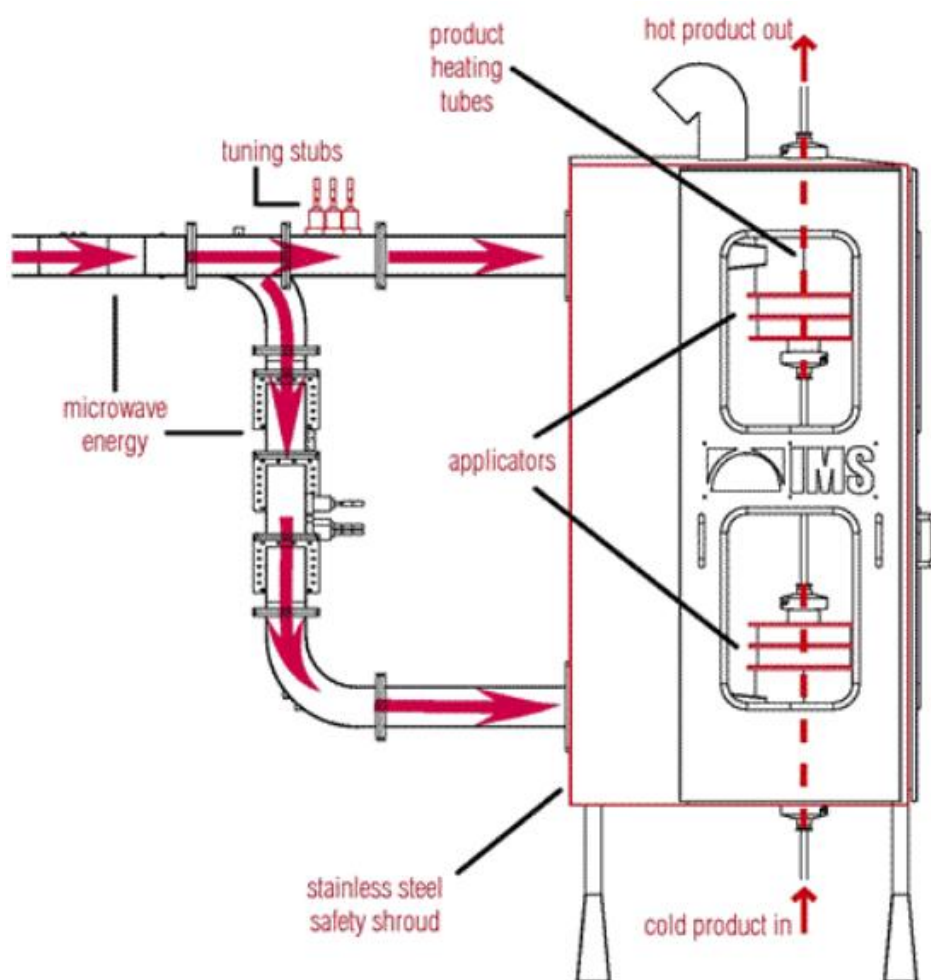


Рисунок 1.9 – Основные компоненты цилиндрической системы микроволнового нагрева.

Каждый CHS нагревает одно- или многофазный продукт, когда он прокачивается через прозрачную микроволновую нагревательную трубку, расположенную в центре цилиндрической нагревательной камеры или

аппликатора. Объемный нагрев, возникающий в результате перемешивания полярных молекул в продукте, означает, что для передачи тепла не требуются боковые стенки горячей трубки.

В результате IMS CHS позволяет процессорам повысить экономическую эффективность и качество своей продукции, уменьшить занимаемую площадь оборудования или производственную площадь, а в некоторых случаях создавать новые или улучшенные перекачиваемые продукты. Это связано с тем, что температура поверхности холодной стенки микроволновой нагревательной трубки сочетается с минимальным временем пребывания и равномерным ультра-быстрым нагревом продукта. Эта комбинация достигается без затрат на обрастание, обслуживание и замену деталей, связанных с обычными теплообменниками с горячей поверхностью.

Цилиндрические системы отопления состоят из следующих основных компонентов:

Нагревательная труба продукта - позволяет материалу прокачиваться через нагреватель IMS, где продукт поглощает микроволновую энергию, которая доступна в четко определенной цилиндрической геометрической области. Эта "микроволновая инертная" трубка обычно изготавливается из пищевого тефлона и / или керамического материала. Он специально отобран и предназначен для обеспечения того, чтобы он не нагревался за счет поглощения электромагнитной энергии при соблюдении требуемой рабочей температуры и давления технологической системы.



Рисунок 1.10 Пример реализации цилиндрической микроволновой промышленной установки.

Микроволновый генератор - генерирует микроволновую энергию на частоте 915 или 2450 МГц. Генератор и его вспомогательные компоненты включают в себя магнетрон, электромагнит, блок питания, циркулятор (для защиты магнетрона) и водную нагрузку. Компоненты генератора обычно размещаются в напольном корпусе. За исключением генераторов мощностью 2 кВт с воздушным охлаждением, необходим поток воды для охлаждения магнетрона, циркулятора и загрузки воды.

Аппликатор - содержит и распределяет микроволновую энергию, которая окружает нагревательную трубку продукта, используя уникальную конструкцию и геометрию в фокусирующей структуре. Доступный в алюминии или нержавеющей стали 304, он разработан, чтобы позволить целевому материалу проходить через однородное микроволновое поле и эффективно поглощать доступную микроволновую энергию. Аппликатор является сущностью конкурентного преимущества промышленных микроволновых систем, и его дизайн, конструкция и / или технологическое применение запатентованы.

Волноводы - Микроволновая энергия передается от генератора к аппликатору через соединительные волноводы. Это позволяет расположить генератор в отдельной области от аппликатора на расстоянии до 30 метров (100 футов) до того, как произойдет какая-либо значительная потеря выходной мощности. Волноводы могут включать в себя заглушки для ручной настройки, которые позволяют оператору оптимизировать поглощение микроволновой энергии продуктом в зависимости от его диэлектрических свойств и температуры.

Система управления - контролирует и контролирует производительность CHS, а также облегчает программирование автоматизации, а также регулировку в процессе работы таких переменных, как выходная мощность генератора, отражения мощности и температура на выходе продукта. Система управления обычно состоит из программируемого логического контроллера (ПЛК), сенсорной панели управления и устройств для сбора данных, контроля мощности и контроля температуры. Он также включает в себя функции сигнализации процесса, которые идентифицируют, записывают и помогают решать проблемы управления процессом.

Система управления обычно поставляется в водонепроницаемом настенном корпусе из нержавеющей стали NEMA 4. Различные входные и выходные сигналы могут использоваться для связи и интеграции с общими

системами управления автоматизацией предприятия, что значительно облегчает мониторинг и запись общей производительности, температуры, давления и т. д.

Функции безопасности - датчики постоянно контролируют весь CHS на предмет утечки микроволновой энергии и связываются с системой управления для автоматического отключения в маловероятном случае обнаружения чрезмерного электромагнитного излучения или утечки.

Каждый IMS CHS имеет уникальную секцию «удушения» на входе и выходе из аппликатора, которая снижает утечку микроволн до уровня, намного ниже общепринятого для промышленности уровня безопасности.

Защитные кожухи оператора доступны для большинства промышленных применений [22].

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Общая методика синтеза пропиточных резорцинформальдегидных смол.

Для синтеза была выбрана промышленная марка резорцинформальдегидной смолы с тем отличием, что в качестве растворителя была выбрана вода и исключены органические растворители. Это было сделано для исключения влияния разных типов растворителей в условиях микроволнового излучения, а также исключения вовлечения растворителей в реакцию, т.к. они содержат гидроксильные группы. Мольное отношение резорцина к формальдегиду составляет 2 к 1, вода составляет около 40% от общей массы загрузки.

Точная загрузка реагентов приведена для каждого синтеза в отдельности. Во избежание эффекта масштабирования масса реакционной смеси для каждого из синтезов оставалась примерно одинаковой.

Общая методика синтеза состоит из следующих стадий:

1) Загрузка формалина и растворителей

На первой стадии производится загрузка формалина, воды (в случае промышленного аналога дополнительно загрузка органических растворителей), затем проводится отбор пробы на анализ коэффициента рефракции K_r и pH. Уровень pH должен быть около 5. В случае необходимости (формалин имеет кислую реакцию) корректировку pH следует проводить уксусной кислотой.

2) Загрузка резорцина

Кристаллический резорцин загружают в реактор, стараясь избегать слеживания и слипания.

3) Растворение резорцина и подогрев

Осуществляют подогрев до 20-25 °С. Перемешивают до растворения 20-30 минут, учитывая возможность эндотермического теплового эффекта. По окончании отбирают пробу на анализ коэффициента рефракции Кр.

4) Стадия конденсации

Осуществляют разогрев до 40-43 °С. Выдержка при данной температуре составляет 2 часа.

5) Нагрев до активной температуры

Осуществляют нагрев до 92-98 °С. Скорость подъема 1,5 °С/мин до температуры 50-60 °С. Дальнейшая скорость нагрева 1,0 °С/мин. Возможно проявление экзотермического эффекта.

6) Стадия конденсации до набора необходимого показателя вязкости

Необходимый порог вязкости (μ) составляет 42 сек при 20 °С (для системы вода-органические растворители). Вязкость начинают фиксировать с момента достижения 92 °С.

7) Охлаждение

После достижения заданной вязкости начинают охлаждать реакционную массу

8) Корректировка pH

После начала охлаждения аккуратно добавляют 50% раствор гидроокиси натрия до pH = 7,9-8,0. С увеличением pH возрастает вязкость, поэтому категорически не рекомендуется резко повышать pH.

9) Охлаждение

Охлаждение до температуры 20-30 °С или температуры окружающей среды, если она соответствует указанным пределам.

Стандартная загрузка составляет:

Формалин (37%)	—	19,5%
----------------	---	-------

Резорцин — 55,3%

Метанол, диэтиленгликоль, вода — остальное до 100%.

Загрузка гидроокиси натрия (50%-ный раствор) составляет примерно 3,4% от массы реакционных компонентов и может регулироваться от достигаемого значения pH.

Соотношение метанола, диэтиленгликоля и воды не приводится ввиду коммерческой тайны данной рецептуры.

Вследствие того, что была изменена рецептура, ожидаемо изменятся характеристики получаемого продукта. Поэтому одной из задач работы являлась отработка условий синтеза в условиях традиционного нагрева, а затем последующей синтез с применением микроволнового излучения.

2.2 Описание лабораторной установки

Лабораторная установка синтеза резорцинформальдегидной смолы представляет собой круглодонную трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и одним свободным выходом для загрузки дополнительных реагентов, отбора проб и корректировки pH и проверки температуры реакционной массы.

Нагревание осуществляется на водяной бане, температура которой контролируется термометром (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Лабораторная установка получения смолы с традиционным способом нагрева.

Для отбора и анализа проб использовались мерные стаканы объёмом 50-100 мл, стеклянные палочки, пипетки. Температура в реакционной массе не контролировалась ввиду конструкционных особенностей, однако условно принималась по температуре водяной бани.

2.3 Описание микроволновой лабораторной установки

Отличием конструкции микроволновой установки является то, что реакционный сосуд представляет собой одnogорлую круглодонную колбу, снабженную через специальную насадку мешалкой и обратным холодильником.



Рисунок 2.2а – Лабораторная микроволновая установка для получения поликонденсационных смол (с внутренним устройством).

При этом реакционная масса находится строго в объеме камеры бытовой микроволновой печи, а насадка и гидрозатвор мешалки вынесен за пределы микроволновой камеры (рисунок 2.2 а и б).



Рисунок 2.2б – Лабораторная микроволновая установка для получения поликонденсационных смол (в закрытом виде)

В закрытом состоянии технологическое отверстие микроволновой установки, как показано на рисунке 2.2б дополнительно закрывается асбестовой тканью и изолируется алюминиевой фольгой для исключения утечки микроволнового излучения и вредного воздействия его на организм исследователя.

2.4 Синтез смол

2.4.1 Пример 1. Синтез смолы в условиях традиционного (конвективного) нагрева)

Загрузка реагентов.

Формалин 29,7 г.

Резорцин 82,5 г.

Вода 37,9 г.

Щелочь (гидроокись натрия) 5 г.

1) После загрузки формалина и воды показатель преломления составил $n_D = 1,3535$, водородный показатель $pH = 5,5 - 6,0$.

Начало синтеза фиксируем от загрузки резорцина. Ход реакции представлен в таблице 2.1. Значение температуры ввиду конструкционной особенности установки представлено для водяной бани.

Таблица 2.1 Синтез в условиях традиционного нагрева

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
12:25	Добавление резорцина
12:34	Резорцин практически растворился, $t^\circ = 25-30\text{ }^\circ\text{C}$
12:41	Резорцин растворился, $t^\circ = 30\text{ }^\circ\text{C}$; $n_D = 1,4680$; $pH = 6$; начало разогрева;
12:52	$t^\circ = 45\text{ }^\circ\text{C}$, регулировка в сторону уменьшения; начало отсчёта 2 часовой выдержки (до 14:50)
13:01	$t^\circ = 45-46\text{ }^\circ\text{C}$
13:25	$t^\circ = 47\text{ }^\circ\text{C}$
13:39	$t^\circ = 43\text{ }^\circ\text{C}$; $n_D = 1,4750$
14:20	$n_D = 1,4815$
14:40	$t^\circ = 50\text{ }^\circ\text{C}$, регулировка в сторону уменьшения
14:50	1,4785 (уменьшение); $t^\circ = 47\text{ }^\circ\text{C}$; начало нагрева до $92\text{ }^\circ\text{C}$
15:00	$t^\circ = 65^\circ\text{C}$; т.е. скорость нагрева $\approx 1,8\text{ }^\circ\text{C/мин}$. В следующий раз сделать меньше.

Продолжение таблицы 2.1

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
15:22	$t^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$, т.е. скорость нагрева $\approx 1,14$ C/мин, нормальный показатель.
15:30	$\mu_4 = 11,83$ с; $n_D = 1,4910$
15:38	$t^{\circ} = 95^{\circ}\text{C}$
16:25	$n_D = 1,4950$; $\mu_4 = 14,25$ с.
17:12	$t^{\circ} = 100^{\circ}\text{C}$
17:45	$\mu_4 = 14,5$ с. $n_D = 1,4940$
18:30	$\mu_4 = 14,2$ с.; $n_D = 1,4925$; при этом смола стала темнее и при отмывке стаканчика из-под пробы мутнеет при разбавлении водой. Остановка синтеза, охлаждение.
18:40	Добавление 5г 50%-го раствора гидроокиси натрия; рН = 7,5-8,0. Смола потемнела (темно-красный оттенок)
19:00	Окончание охлаждения; 17 с.; выгрузка из реактора в емкости хранения. Вязкость $\mu_4 = 16,91 \approx 17$ с.

Характеристики полученного продукта:

Сухой остаток 60,3%

d_{20} (плотность) = $1,163 \text{ г/см}^3$

$\mu_4 = 17$ с.

рН = 7,5-8,0

Методики анализа указанных характеристик приведены в пункте 2.5

2.4.2 Пример 2. Синтез смолы в условиях традиционного нагрева (повторный).

Загрузка реагентов.

Формалин 30,0 г.

Резорцин 82,9 г.

Вода 37,7 г.

Щелочь (гидроокись натрия) 5 г.

1) После загрузки формалина и воды показатель преломления составил $n_D = 1,3550$, водородный показатель $pH = 3,0$

Начало синтеза фиксируем от загрузки резорцина.

Ход реакции представлен в таблице 2.2. Значение температуры ввиду конструкционной особенности установки представлено для водяной бани.

Таблица 2.2 Синтез в условиях традиционного (конвекционного) нагрева.

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
12:00	Начало загрузки резорцина
12:10	Резорцин растворился, $t^\circ = 32-33^\circ\text{C}$ Начало разогрева, $n_D = 1,4685$
12:20	$t^\circ = 44-45^\circ\text{C}$ Начало выдержки 2 часа (либо до $n_D = 1,475$) ориентировочно до 14:20
13:00	$t^\circ = 45^\circ\text{C}$
13:40	$t^\circ = 43^\circ\text{C}$, Проба $n_D = 1,4815$
14:20	$t^\circ = 45^\circ\text{C}$, Проба $n_D = 1,4860$ Начало второй стадии. Нагрев до 95°C
14:30	$t^\circ = 52^\circ\text{C}$
14:34	$t^\circ = 60^\circ\text{C}$, Скорость нагрева составила $1,15^\circ\text{C}/\text{мин.}$
14:40	$t^\circ = 65^\circ\text{C}$ Продолжение нагрева
14:52	$t^\circ = 95^\circ\text{C}$, Проба $n_D = 1,4890 \div 1,490$; $\mu_4 = 14,7 \text{ с.}$
15:30	Проба $n_D = 1,491$; $\mu_4 = 15,6 \text{ с.}$
16:10	Проба $n_D = 1,4905$; $\mu_4 = 15,7 \text{ с.}$
17:10	Проба $n_D = 1,491$; $\mu_4 = 15,7 \text{ с.}$
17:23	Добавление щёлочи (5 г)
17:40	Охладилось до 20°C ; $\mu_4 = 18,4 \text{ с.}$; $pH = 7,15$;
17:50	+ 1 г NaOH 50%; $pH = 7,2$; $n_D = 1,4920$

Характеристики полученного продукта:

Сухой остаток 57,5 %

d_{20} (плотность) = 1,194 г/см³

μ_4 = 17 с.

pH = 7,5-8,0

n_D = 1,4920



Рисунок 2.3 – фотография реакционной массы после окончания синтеза в условиях традиционного нагрева

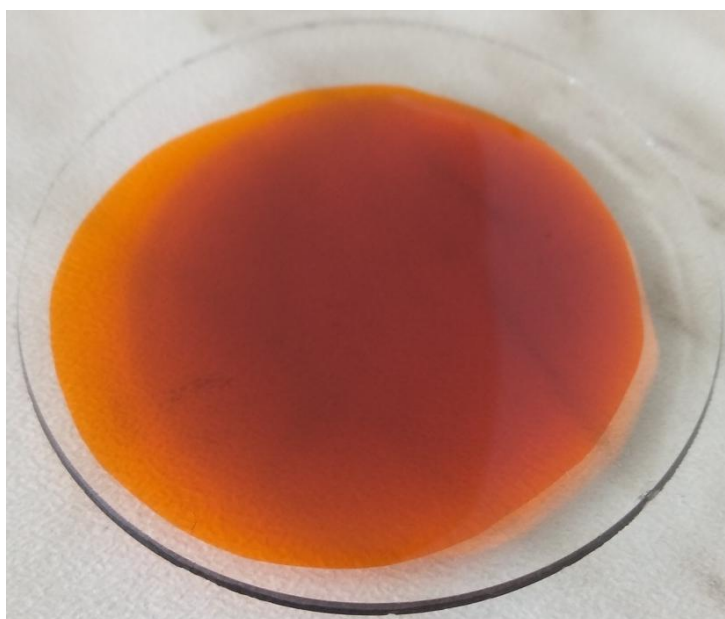


Рисунок 2.4 – фотография смолы, полученной в условиях традиционного нагрева после отверждения (определения сухого остатка).

2.4.3 Пример 3. Синтез смолы в условиях микроволнового нагрева.

Загрузка реагентов.

Формалин 30,7 г.

Резорцин 82,8 г.

Вода 37,8 г.

1) После загрузки формалина и воды показатель преломления составил $n_D = 1,3530$, водородный показатель $pH = 3,1$

Начало синтеза фиксируем от загрузки резорцина.

Ход реакции представлен в таблице 2.3. Значение температуры представлено для реакционной смеси. Режим нагрева микроволновой установки выражен как время (продолжительность) включения микроволновки на текущей мощности.

Таблица 2.3 Синтез в условиях микроволнового нагрева.

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
12:00	Добавление резорцина $t^\circ = 12$ – фиксируется эндотермический эффект
12:06	Начало перемешивания, без нагрева.
12:08	МКВ 1 мин 100 Вт.
12:11	Резорцин почти растворился, $t^\circ = 28^\circ\text{C}$
12:12	МКВ 1 мин 100 Вт.
12:13	Резорцин растворился полностью, $t^\circ = 43^\circ\text{C}$; $n_D = 1,469$ Начало разогрева на стадию выдержки. Выдержка 2 часа (либо до $n_D = 1,475$) ориентировочно до 14:13
12:20	МКВ 1 мин 100 Вт; $t^\circ = 38^\circ\text{C}$
12:30	$t^\circ = 42^\circ\text{C}$ (возможно было немного больше)
12:35	$t^\circ = 42\div 43^\circ\text{C}$; МКВ 1 мин 100 Вт
12:40	$t^\circ = 45^\circ\text{C}$
12:47	$t^\circ = 43^\circ\text{C}$
12:55	$t^\circ = 42^\circ\text{C}$

Продолжение таблицы 2.3

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
12:57	МКВ 1 мин 100 Вт
12:58	$t^{\circ} = 44^{\circ}\text{C}$
13:07	$t^{\circ} = 43^{\circ}\text{C}$; МКВ 1 мин 100 Вт
13:10	$t^{\circ} = 45^{\circ}\text{C}$
13:15	Проба $n_D = 1,4860$; $t^{\circ} = 43^{\circ}\text{C}$
13:18	МКВ 1 мин 100 Вт; $t^{\circ} = 46^{\circ}\text{C}$
13:30	$t^{\circ} = 43^{\circ}\text{C}$; МКВ 1 мин 100 Вт
13:33	$t^{\circ} = 46^{\circ}\text{C}$
13:42	$t^{\circ} = 43^{\circ}\text{C}$; МКВ 1 мин 100 Вт
13:45	$t^{\circ} = 46\div 47^{\circ}\text{C}$;
13:50	$t^{\circ} = 42\div 43^{\circ}\text{C}$; МКВ 1 мин 100 Вт
14:05	$t^{\circ} = 44^{\circ}\text{C}$; МКВ 1 мин 100 Вт
14:13	$n_D = 1,4760$; $t^{\circ} = 45$ Начало нагрева для второй стадии. Нагрев до 95°C
14:14	МКВ 2 мин 100 Вт
14:18	$t^{\circ} = 50^{\circ}\text{C}$; МКВ 2 мин 100 Вт
14:21	$t^{\circ} = 55^{\circ}\text{C}$; МКВ 2 мин 100 Вт
14:25	$t^{\circ} = 59^{\circ}\text{C}$; МКВ 2 мин 100 Вт; Скорость нагрева составила $1,25^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$
14:30	$t^{\circ} = 63\div 64^{\circ}\text{C}$; продолжение нагрева до 95°C МКВ 2 мин 136 Вт
14:33	$t^{\circ} = 80^{\circ}\text{C}$ (слишком высокая скорость нагрева)
14:38	$t^{\circ} = 85^{\circ}\text{C}$; МКВ 2 мин 100 Вт
14:42	$t^{\circ} = 85\div 86^{\circ}\text{C}$; МКВ 1 мин 136 Вт
14:45	$t^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$
14:48	$t^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$
14:50	МКВ 2 мин 136 Вт

Продолжение таблицы 2.3

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
15:00	$t^{\circ} = 92^{\circ}\text{C}$; Проба $n_D = 1,492$; $\mu_4 = 14,8$ с. МКВ 2 мин 136 Вт
15:05	МКВ 2 мин 136 Вт (долго отбирал пробу, делал анализы) $t^{\circ} = 104^{\circ}\text{C}$ (кипит); залил обратно холодную (20°C) пробу, $t^{\circ} = 104^{\circ}\text{C}$
15:10	МКВ 1 мин 100 Вт, $t^{\circ} = 88^{\circ}\text{C}$
15:14	МКВ 2 мин 100 Вт, $t^{\circ} = 88^{\circ}\text{C}$ и ниже
15:17	МКВ 2 мин 136 Вт, $t^{\circ} = 98^{\circ}\text{C}$
15:26	$t^{\circ} = 80^{\circ}\text{C}$, быстро остывает; МКВ 2 мин 136 Вт
15:31	$t^{\circ} = 88^{\circ}\text{C}$; МКВ 2 мин 136 Вт
15:34	$t^{\circ} = 102^{\circ}\text{C}$ (слабо кипит)
15:36	МКВ 1 мин 118 Вт; $t^{\circ} = 98,5 \div 100^{\circ}\text{C}$; нормальный режим
15:40	$t^{\circ} = 88^{\circ}\text{C}$; МКВ 2 мин 118 Вт. Проба $\mu_4 = 213$ с. Превышение значения
15:46	Охлаждение без добавления щёлочи
16:00	Охладилось до 30°C . Корректировка pH щелочью может привести к сшивке. Продукт после охлаждения вязкий, с наличием сгустков (зародышей сшивки), водой смывается, но очень слабо

Характеристики полученного продукта:

Сухой остаток 80 %

d_{20} (плотность) = $1,194\text{ г/см}^3$

μ_4 – не определяется (слишком вязкая)

pH = 7,5-8,0

n_D = не определяется (слишком мутная)

Характеристики продукта данного синтеза следует считать неудовлетворительными, однако в результате получена ценная информация по особенностям микроволнового нагрева и продолжительности стадий.

2.4.4 Пример 4. Синтез смолы в условиях микроволнового нагрева (повторный).

Загрузка реагентов.

Формалин 30,3 г.

Резорцин 82,9 г.

Вода 37,6 г.

1) Показатель преломления воды на используемом рефрактометре составил $n_D = 1,334$ (отклонение от стандартного значения $1,333 = 0,7\%$).

Для буферного раствора с $pH = 4,01$ экспериментальное значение pH составило 3,6 единиц, т.е. отклонение 0,2 единицы pH в сторону увеличения.

Данная информация необходима для корректировки экспериментальных значений.

2) После смешивания формалина и воды показатель преломления составил $n_D = 1,3530$, водородный показатель $pH = 3,6$

Проведена корректировка pH до значения 4,51, т.е. с учётом отклонения 0,2 водородный показатель равен 4,3. Дальнейшую корректировку не проводим. Показатель преломления $n_D = 1,3520$, т.е. меньше на 0,001 ед.

3) Загрузка резорцина, начало синтеза

Ход реакции представлен в таблице 2.4. Значение температуры представлено для реакционной смеси. Режим нагрева микроволновой установки выражен как время (продолжительность) включения микроволновки на текущей мощности. На рисунках 2.5 – 2.7 представлены фотографии внешнего вида реакционной массы на разных этапах синтеза.



Рисунок 2.5 – фотография реакционной массы после загрузки реагентов перед началом перемешивания.

Таблица 2.4 Синтез в условиях микроволнового нагрева.

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
12:20	Добавление резорцина $t^{\circ} = 10^{\circ}\text{C}$ – фиксируется эндотермический эффект. Минимальная температура 8°C . Перемешивание.
12:25	Перемешивание без нагрева. $t^{\circ} = 6^{\circ}\text{C}$
12:27	МКВ 1 мин 100 Вт. По окончании весь резорцин растворился, реакционная масса стала однородной
12:30	$t^{\circ} = 50^{\circ}\text{C}$, перегрев от расчётной температуры. Фиксирование времени начала выдержки до $n_D = 1,475$, но не менее часа.

Продолжение таблицы 2.4

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
12:37	Проба, $n_D = 1,4705$. Показатель близок к необходимому, однако выдержку продолжаем даже при превышении. Необходимая температура 45-50 °C
12:42	$t^\circ = 47\text{ °C}$
12:50	$t^\circ = 45\text{ °C}$ Проба $n_D = 1,4740$
12:57	$t^\circ = 43\text{ °C}$
13:01	$t^\circ = 40,5\text{ °C}$
13:03	МКВ 0,5 мин (30 с.) 100 Вт. $t^\circ = 62\text{ °C}$. С чем связан резкий перегрев непонятно. Возможно более плотное закрытие асбестом и фольгой выходного отверстия и уменьшения потери мощности излучения в окружающую среду.
13:10	Проба $n_D = 1,476$; $t^\circ = 60\text{ °C}$
13:20	$t^\circ = 58\text{ °C}$. Слабое падение температуры естественным путем при теплопередаче от стенок колбы в окружающую среду можно объяснить экзотермическим эффектом реакции в начальной стадии синтеза.
13:30	Проба $n_D = 1,4785$; $\mu_4 = 10,7\text{ с}$, ощущается устойчивый запах формалина; $t^\circ = 57\text{ °C}$. Первая стадия завершена.
13:36	Возврат охлажденной до 20 °C пробы обратно в реакционную массу.
13:38	МКВ 20 с. 100 Вт, $t^\circ = 64\text{ °C}$
13:45	МКВ 30 с. 100 Вт, $t^\circ = 74\text{ °C}$
13:47	МКВ 20 с. 100 Вт, $t^\circ = 95\text{ °C}$ Начало второй стадии выдержки до вязкости 16-17 с. и показателя преломления равного или выше 1,4920
13:50	$t^\circ = 98\text{ °C}$
13:55	$t^\circ = 90\text{ °C}$

Продолжение таблицы 2.4

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
13:56	МКВ 10 с. 100 Вт, $t^{\circ} = 96^{\circ}\text{C}$
14:01	$t^{\circ} = 84^{\circ}\text{C}$
14:02	20 с. 100 Вт, $t^{\circ} = 96^{\circ}\text{C}$, закипело на непродолжительное время, но после отключения МКВ при замере температуры кипение прекратилось. <i>Примечание:</i> замер температуры ведется в течении примерно $20 \div 30$ секунд.
14:09	МКВ 30 с. 100 Вт, $t^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$
14:15	Проба $n_D = 1,4905$, $\mu_4 = 13,9$ с.
14:17	МКВ 35 с. 118 Вт, $t^{\circ} = 92^{\circ}\text{C}$ <i>Примечание:</i> Понижение интенсивности нагрева реакционной массы при увеличении мощности свидетельствует об активной фазе набора вязкости, при которой меняется (увеличивается) теплоёмкость реакционной смеси из-за образования высокомолекулярных продуктов реакции.
14:40	МКВ 50 с. 118 Вт, $t^{\circ} = 96^{\circ}\text{C}$
14:53	МКВ 65 с. 118 Вт, $t^{\circ} = 94^{\circ}\text{C}$ Проба $n_D = 1,4923$, $\mu_4 = 14,4$ с.
15:02	МКВ 1 мин 118 Вт, $t^{\circ} = 92^{\circ}\text{C}$
15:05	МКВ 20 с. 118 Вт, $t^{\circ} = 90^{\circ}\text{C}$
15:08	МКВ 20 с. 118 Вт, $t^{\circ} = 92^{\circ}\text{C}$
15:10	МКВ 30 с. 118 Вт, $t^{\circ} = 96^{\circ}\text{C}$, закипело на непродолжительное время, но после отключения МКВ кипение прекратилось.
15:14	$t^{\circ} = 80^{\circ}\text{C}$, быстро остывает из-за дальнейшего увеличения теплоемкости.
15:16	МКВ 50 с. 118 Вт, $t^{\circ} = 98^{\circ}\text{C}$. Кипит на последних секундах действия МВИ.
15:22	$t^{\circ} = 86^{\circ}\text{C}$

Продолжение таблицы 2.4

Время	Описание действий и отмечаемые наблюдения
15:23	МКВ 30 с. 118 Вт, $t^{\circ} = 90^{\circ} \text{C}$
15:25	МКВ 45 с. 136 Вт, $t^{\circ} = 92^{\circ} \text{C}$ <i>Примечание:</i> Дальнейшее понижение интенсивности нагрева реакционной массы при последовательном увеличении мощности свидетельствует о значительном наборе вязкости из-за образования высокомолекулярных продуктов реакции.
15:26	Проба $n_D = 1,493$, $\mu_4 = 16,1$ с.
15:29	МКВ 1 мин 100 Вт
15:35	МКВ 1,5 мин 100 Вт. Окончание стадии набора вязкости, начало охлаждения
15:40	$t^{\circ} = 80^{\circ} \text{C}$
15:42	Добавление 2 мл (3 г) 50% КОН. <i>Примечание:</i> Реакционная масса сразу потемнела, приобрела красно-коричневый цвет.
15:50	$t^{\circ} = 66^{\circ} \text{C}$; добавление 2 мл (3 г) 50% КОН, цвет стал ещё более насыщенный.
16:05	Проба $pH = 7,13$, т.е. с учётом отклонения (0,2 единицы) $pH \approx 6,9$ добавление 1 мл (1,5 г) 50% КОН, изменения цвета не видно.
16:11	Проба $pH = 7,4$, т.е. с учётом отклонения (0,2 единицы) $pH \approx 7,2$ Корректировка pH окончена.
16:13	Проба $n_D = 1,4960$; $\mu_4 = 19,1$ с.
16:15	Синтез завершен.

Примечание: замер вязкости для проб проводится при 20°C . Для пробы в 16:13 был дополнительно произведен замер при 22°C , при этом $\mu_4 = 18,7$ с. Следовательно, выдерживание требуемой температуры при определении вязкости имеет большое значение!

Характеристики полученного продукта:

Сухой остаток 58,4 %

d_{20} (плотность) = 1,191 г/см³

μ_4 = 18,5 с

рН = 7,5-8,0

n_D = 1,4960

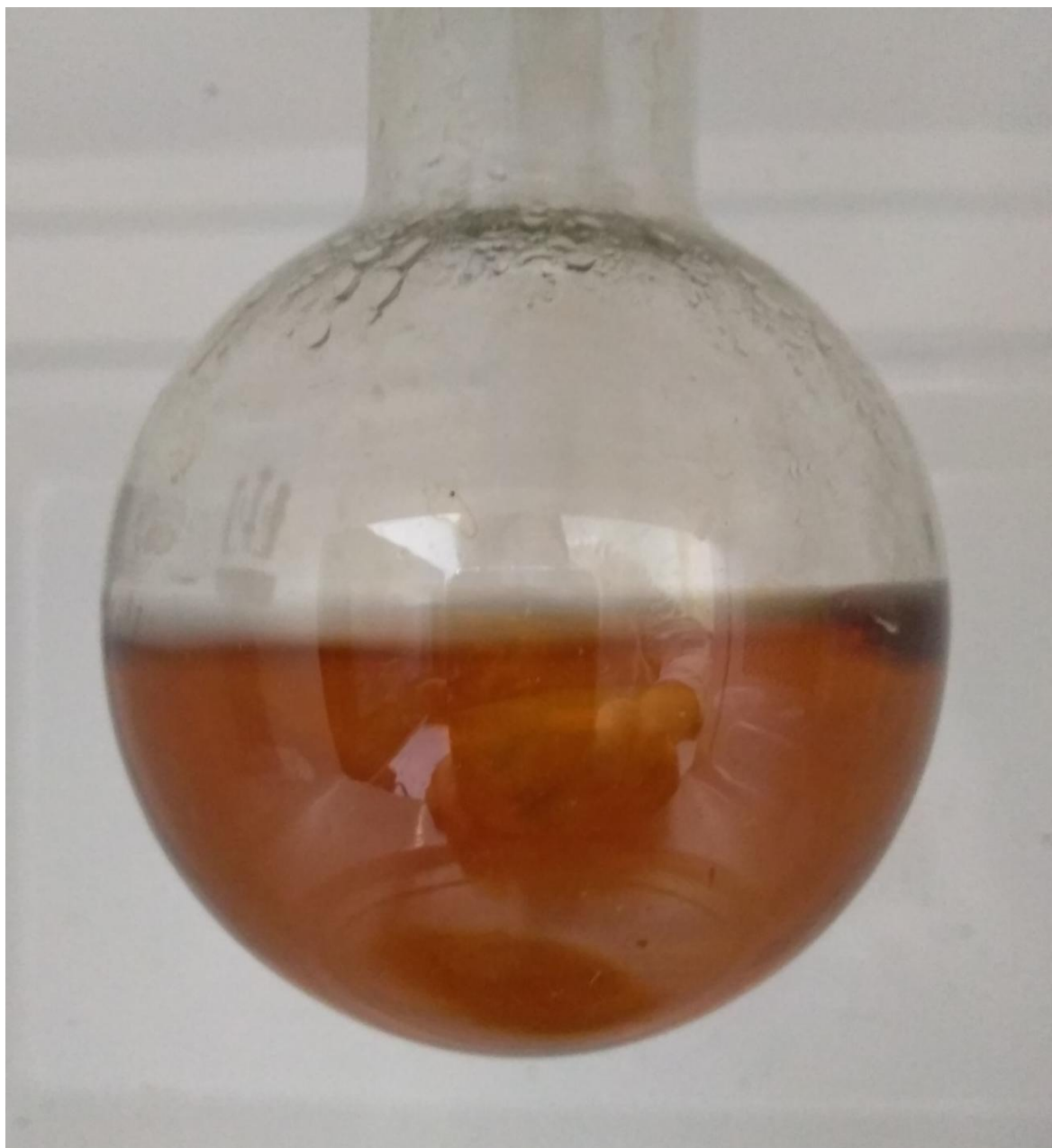


Рисунок 2.6 – фотография реакционной массы после окончания первой стадии выдержки в условиях микроволнового излучения.

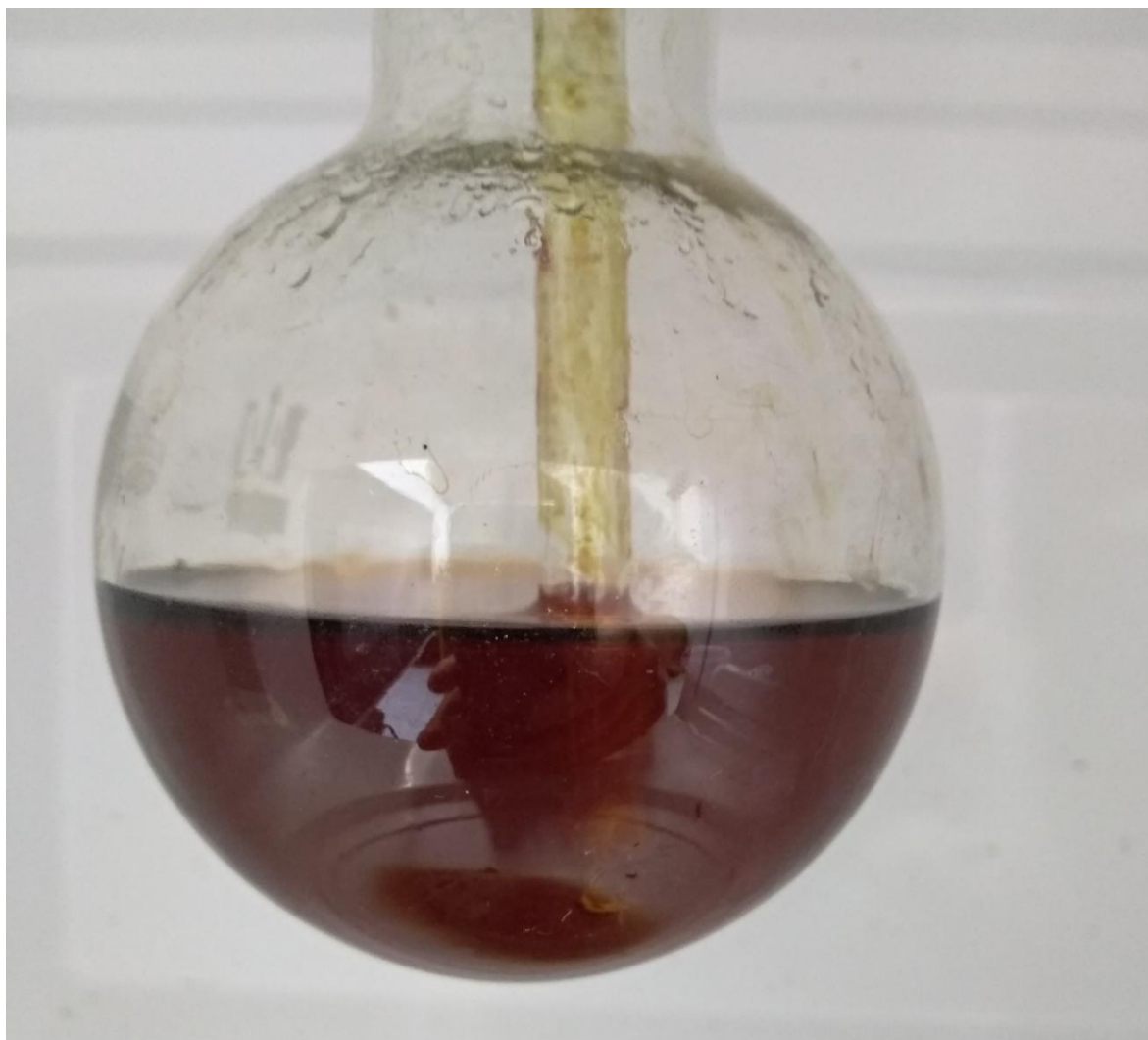


Рисунок 2.7 – фотография реакционной массы после окончания второй стадии выдержки в условиях микроволнового излучения.

2.5 Методы испытаний характеристик резорцинформальдегидных смол

2.5.1 Определение внешнего вида смолы

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

2.5.2 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.

2.5.3 Определение условной вязкости смолы

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

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

За результат принимается время истечения 100 мл смолы [23].

В условиях проведения лабораторного синтеза отсутствует возможность отбора пробы объемом 100 мл, поэтому проводится отбор 20 мл реакционной массы и при расчёте вязкости учитывается поправочный коэффициент, выведенный в проведенных ранее исследованиях [24].

2.5.4 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 часа при 130 °С. По истечению данного времени металлический бюкс с сухим остатком ставят в эксикатор для охлаждения, затем взвешивают его [25].

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.

2.5.5 Определение плотности.

Плотность определяется весовым методом [26]. В цилиндр объемом 50 – 100 мл, предварительно взвешенном на весах с точностью не менее 0,01 г наливается смола до определенного объема и взвешивается повторно. Плотность определяется по формуле:

$$d_{20} = \frac{m_n - m_0}{V},$$

где

d_{20} – плотность, г/см³

m_n – масса цилиндра с навеской;

m_0 – масса пустого цилиндра;

V – объем смолы в цилиндре.

2.6 Характеристика исходных реагентов и продуктов

2.6.1 Формальдегид

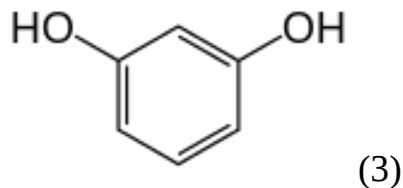
Химическая формула для формальдегида является CH_2O , и молекулярный вес составляет 30,03 г / моль [27].

Давление паров формальдегида составляет 10 мм рт.ст. при -88 ° С, а его логарифмический коэффициент распределения октанол / вода ($\log K$) составляет -0,65. Формальдегид является бесцветным газом с резким, удушающим запахом при комнатной температуре; порог запаха для формальдегида - 0,83 ч / млн. Формальдегид легко растворяется в воде при комнатной температуре. [27, 28]

Коммерческий формальдегид производится и продается в виде водного раствора, содержащего от 37 до 50 процентов формальдегида по весу.

2.6.2 Резорцин

Резорцин (или резорцин) представляет собой органическое соединение с формулой $C_6H_4(OH)_2$. Это один из трех изомерных бензодиолов, 1,3-изомер (или мета-изомер) со следующей структурной формулой [29].



Это белое водорастворимое твердое вещество.

Резорцин кристаллизуется из бензола в виде бесцветных игл, которые легко растворимы в воде, спирте и эфире, но нерастворимы в хлороформе и сероуглероде.

Австрийский химик Генрих Глазивец (1825–1875) известен своим химическим анализом резорцина и его ролью в первом препарате резорцина вместе с Людвигом Бартом, который был опубликован в 1864 году [30].

Бензол-1,3-диол - это название, рекомендованное Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC) в его Рекомендациях по номенклатуре органической химии 1993 года [31].

Резорцин назван так из-за его происхождения из смолы аммонизированной смолы и из-за его связи с химическим орцином (или орцинол; 5-метилбензол-1,3-диол) [32].

2.6.3 Гидроксид натрия

Гидроксид натрия, также известный как щелочь и едкий натр, является неорганическим соединением с формулой $NaOH$. Это белое твердое ионное соединение, состоящее из катионов натрия Na^+ и гидроксид-анионы OH^- . Гидроксид натрия является щелочным основанием и щелочью, которая

разлагает белки при обычных температурах окружающей среды и может вызвать серьезные химические ожоги. Он хорошо растворим в воде и легко поглощает влагу и углекислый газ из воздуха. Образует серию гидратов $\text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. [33] Моногидрат $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется из водных растворов при температуре от 12,3 до 61,8 °С. Коммерчески доступным «гидроксидом натрия» часто является этот моногидрат, и опубликованные данные могут ссылаться на него вместо безводного соединения.

2.6.3 Резорцинформальдегидная смола

Тип фенолформальдегидной смолы. Постоянно плавкий; растворим в воде, кетонах и спиртах. Растворяя и регулируя pH до 7, образуется клеевая основа. Эти клеи могут быть использованы всякий раз, когда используются фенолы и где быстро или комнатной температуры [34].

Краткие характеристики:

1. CAS №: 24969-11-7
2. Химическое название: Резорцинформальдегидная смола (англ. Resorcinol-formaldehyde resin)
3. Синонимы: Резорцин-формальдегидная смола; резорцинол-формальдегидные смолы
4. CBNumber: CB4197366
5. Молекулярная формула: $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$
6. Молекулярная масса: 140.13662 а.е.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим основные результаты работы. В экспериментальной части приведены примеры наиболее значимых синтезов, неудачные эксперименты или эксперименты с близкими результатами исключены.

Всего в описательную часть вошли два примера синтеза резорцинформальдегидной смолы, полученной традиционным способом нагревом на водяной бане и два примера синтеза смолы, полученной на микроволновой установке. Так как методика лабораторного синтеза отличается от промышленной (объяснение см. в п. 2.1), то сначала рассмотрим результаты синтезов в зависимости от условий нагрева, а затем сравним полученные продукты и условия их получения в зависимости от способа нагрева.

Основными параметрами, влияющими на ход процесса и характеризующими свойства продукта, являются температура реакционной массы, показатель преломления и условная вязкость. Данные показатели подвергались мониторингу во время получения смол.

3.1 Синтез в условиях традиционного нагрева

Термин традиционный нагрев подразумевает нагрев с помощью теплоносителя через стенку реактора посредством теплопроводности. В лабораторных условиях такой способ нагрева может быть осуществлен на так называемой водяной бане с ручной регулировкой температуры и с помощью термостата. В данной работе был использован первый вариант по причине особенностей аппаратного обеспечения лаборатории. В промышленности под традиционным способом нагрева подразумевается нагрев с помощью перегретого водяного пара, отходящих газов или электронагревательными элементами через рубашку реактора либо от внешнего или внутреннего змеевика.

Как было отмечено в экспериментальной части, за температуру реакционной массы принималась температура водяной бани ввиду конструкционной особенности лабораторной установки. Данное допущение можно принять ввиду того, что синтез ведется в два этапа, на каждом из которых выдерживается определенный интервал температур. На первом этапе 45-50 °C, на втором 95-98 °C. Соответственно, основное время синтеза температура реакционной массы не отличается от температуры теплоносителя.

На рисунке 3.1 приведен температурный профиль реакции по синтезу №1 и изменение показателя преломления реакционной массы. Для данного примера стоит отметить одну особенность, к концу каждой из стадий показатель преломления незначительно уменьшается, что может свидетельствовать об обратимости реакции поликонденсации.

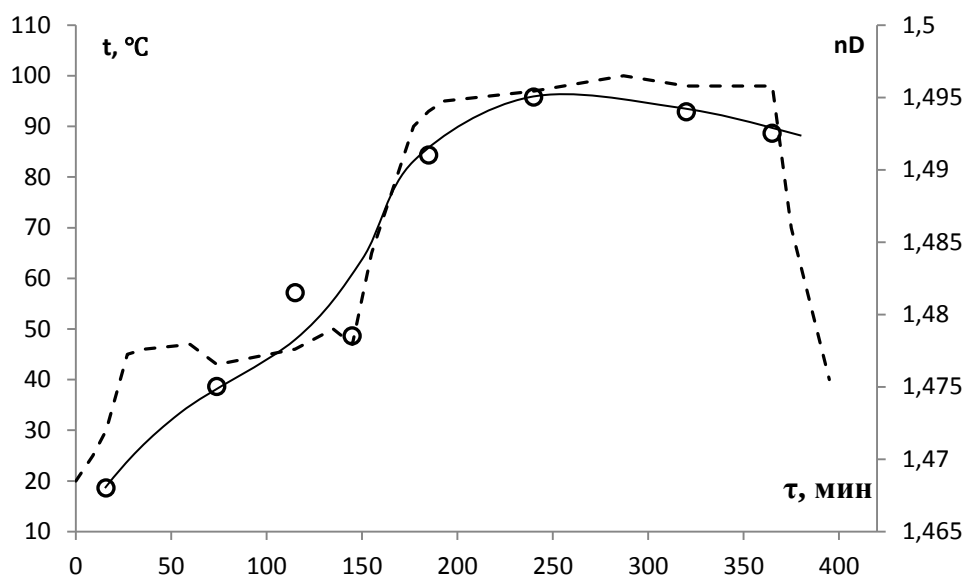


Рисунок 3.1 Температурный профиль (пунктирная линия) и зависимость показателя преломления (сплошная линия) от продолжительности реакции при традиционном способе нагрева (подпункт 2.4.1 пример 1)

Увеличение значения показателя косвенно свидетельствует об увеличении молекулярной массы продукта, т.е. об увеличении степени

превращения исходных реагентов и увеличении выхода резорцинформальдегидной смолы.

Исходя из известного механизма (смотри подпункт 1.1) на первой низкотемпературной стадии происходит образование олигомерных продуктов, представляющих собой результат взаимодействия резорцина с формальдегидом, а затем при увеличении температуры происходит дальнейшая поликонденсация уже олигомерных продуктов с образованием высокомолекулярных соединений. По этой причине при переходе на вторую стадию показатель преломления реакционной массы значительно возрастает.

Отметим, что замер значений показателя преломления и вязкости производился при 20 °С, чтобы исключить влияние температуры на данные показатели.

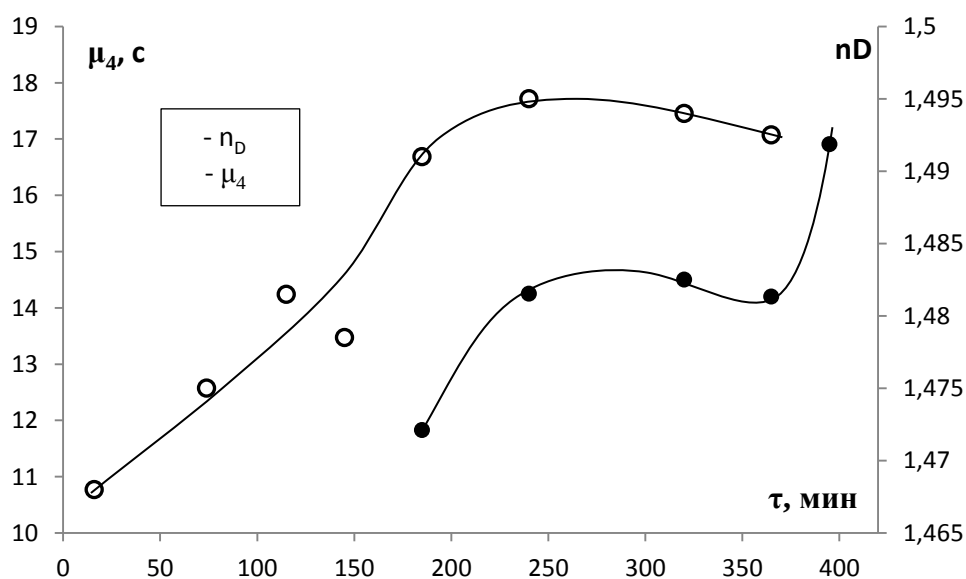


Рисунок 3.2 Зависимость показателя преломления ($\circ$) и вязкости ($\bullet$) от продолжительности реакции при традиционном способе нагрева (подпункт 2.4.1, пример 1)

На рисунке 3.2 одновременно с показателем преломления приведено изменение вязкости реакционной массы. Резкое возрастание вязкости обусловлено реакционной способностью олигомерных соединений – сначала образуются продукты с меньшей молекулярной массой, затем по мере их

исчерпания в реакцию вступают более «тяжелые» молекулы, реакционная способность которых ниже. Это подтверждается общей кинетикой поликонденсации [35].

Однако в целом, пример №1 можно считать не самым удачным, так как было зафиксировано снижение показателя преломления и вязкости, свидетельствующие, как было сказано выше о возможных процессах деполимеризации.

Поэтому в качестве наилучшего синтеза в условиях традиционного нагрева был принят пример №2. Ниже, на рисунке 3.3 приведен температурный профиль реакции, и изменение показателя преломления реакционной массы от времени синтеза.

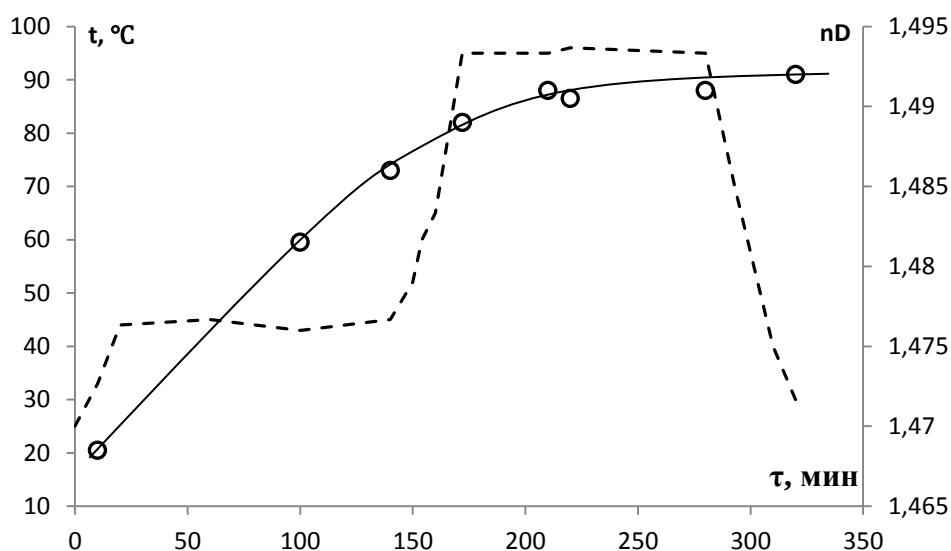


Рисунок 3.3 Температурный профиль (пунктирная линия) и зависимость показателя преломления (сплошная линия) от продолжительности реакции при традиционном способе нагрева (подпункт 2.4.2 пример 2)

Равномерный набор коэффициента рефракции (показателя преломления) говорит о своевременных сменах стадий синтеза и стабильном термостатировании.

Таким образом, для дальнейшего сравнения с синтезом посредством микроволнового нагрева можно принять следующие показатели – продолжительность реакции 320 минут, показатель преломления и вязкости в конце второй стадии 1,492 и 18,4 с. соответственно. Для конечного продукта характерны следующие характеристики – сухой остаток 57,5 %, d_{20} (плотность) = 1,194 г/см³, μ_4 = 17 с, pH = 7,5-8,0, n_D = 1,4920.

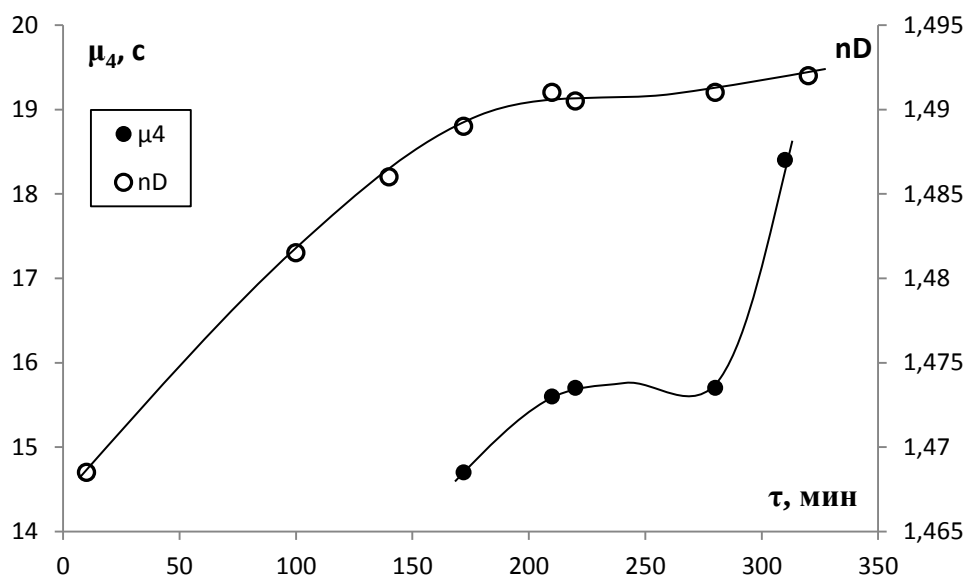


Рисунок 3.4 Зависимость показателя преломления (○) и вязкости (●) от продолжительности реакции при традиционном способе нагрева (п.2.4.2 пример 2)

Из рисунка 3.4 видно, что набор вязкости характерен в целом для данной методики с наличием «полки» по мере протекания второй стадии.

3.2 Синтез в условиях микроволнового нагрева

Рассмотрим получение смолы в условиях микроволнового нагрева.

Синтез по примеру №3 при микроволновом способе нагрева получился неудачным, однако он дает ценную информацию по условиям и способу проведения реакции. Рассмотрим результаты подробнее.

Как показано на рисунке 3.5 значение показателя преломления резко возросло до значений, которое в условиях традиционного нагрева

достигается за два часа выдержки, хотя температурный режим выдерживается в пределах необходимого интервала.

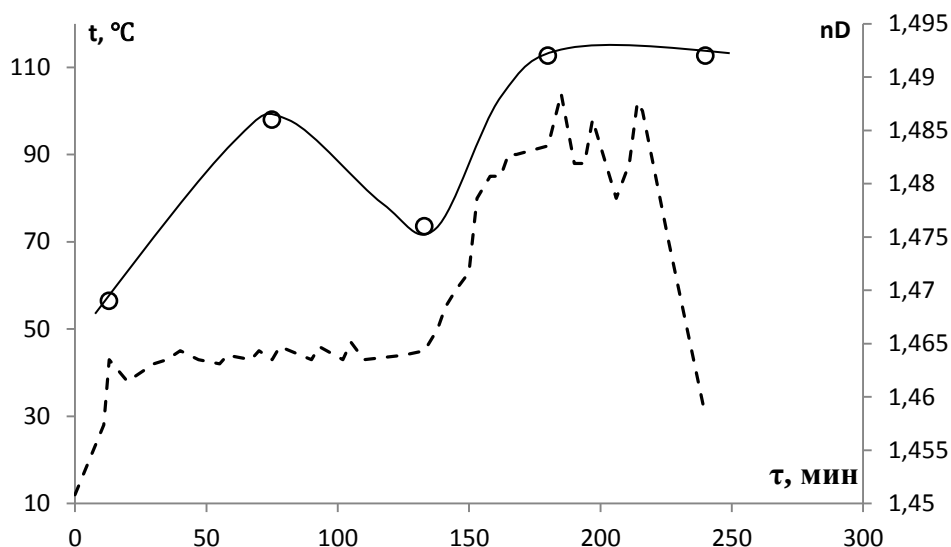


Рисунок 3.5 Температурный профиль (пунктирная линия) и зависимость показателя преломления (сплошная линия) от продолжительности реакции при нагреве с помощью микроволнового излучения (подпункт 2.4.3, пример 3).

Однако, т.к. синтез был одним из первых, реализуемых в условиях микроволновых условиях, было принято решение продолжить выдержку. Показатель преломления к концу стадии значительно понизился, что ещё раз подтверждает наличие обратимости первой стадии реакции и необходимости строго контроля значения показателя преломления. Далее, несмотря на нестабильность температурного профиля, показатель преломления достиг необходимых значений, однако вязкость уже на второй пробе лавинообразно увеличилась сверх необходимых значений (рисунок 3.6).

Смола оказалась «переварена», т.е. произошло образование полимера с избыточной молекулярной массой, продукт представлял собой сильновязкое вещество, дальнейшее осуществление реакции могло привести к образованию жесткого сшитого полимера. Поэтому синтез был остановлен до загрузки щелочи во избежание ещё большего увеличения вязкости. Здесь

стоит отметить, что показатель преломления итоговой пробы даже незначительно уменьшился, что говорит о том, что об окончании последней стадии следует руководствоваться преимущественно значениям вязкости.

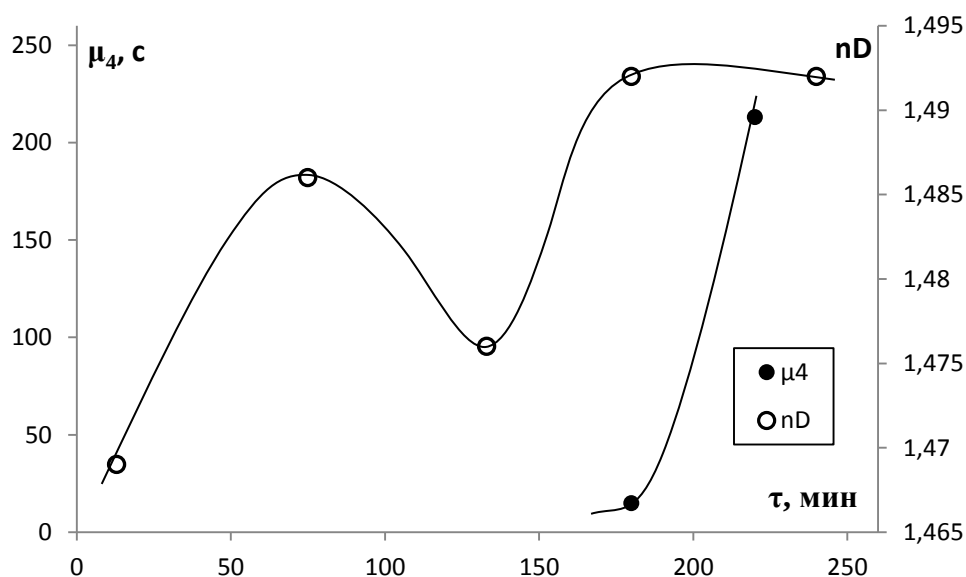


Рисунок 3.6 Зависимость показателя преломления ($\circ$) и вязкости ($\bullet$) от продолжительности реакции при нагреве с помощью микроволнового излучения (подпункт 2.4.3, пример 3).

Соответственно, для последующей корректировки необходимо, во-первых, сократить первую стадию выдержки при достижении необходимого значения вязкости, а во вторых, увеличить частоту отбора проб на вязкость к концу второй стадии выдержки.

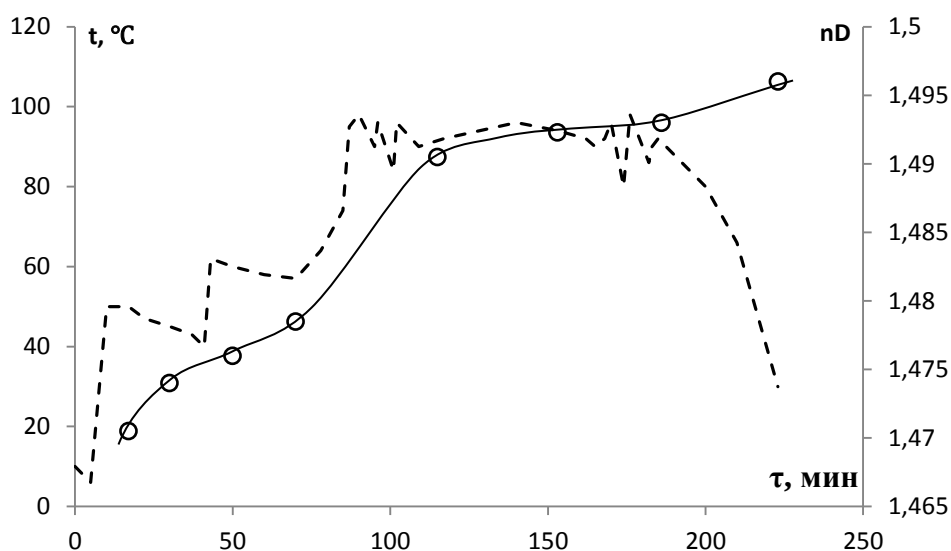


Рисунок 3.7 Температурный профиль (пунктирная линия) и зависимость показателя преломления (сплошная линия) от продолжительности реакции при нагреве с помощью микроволнового излучения (подпункт 2.4.4, пример 4).

Далее рассмотрим наилучший с точки зрения показателей синтез в условиях микроволнового излучения.

На рисунке 3.7 видно, что температурный профиль первой стадии выдержки нестабилен, что было обусловлено техническими проблемами на установке, однако при этом рост показателя преломления стабильный. Данный факт требует дополнительного объяснения.

Предположительно, такая особенность возникает из-за специфики микроволнового излучения, которое передает энергию напрямую реакционной массе, без процессов теплопроводности и конвекции. При этом поданной мощности хватает на преодоление активационных процессов и поддержания процесса протекания реакции. С другой стороны, это может означать, что более «дозированная» подача энергии посредством микроволн позволит ещё более точно регулировать показатели реакции. В целом, при любом способе осуществления реакции нестабильность температурного режима влияет на равномерность набора значения показателя преломления.

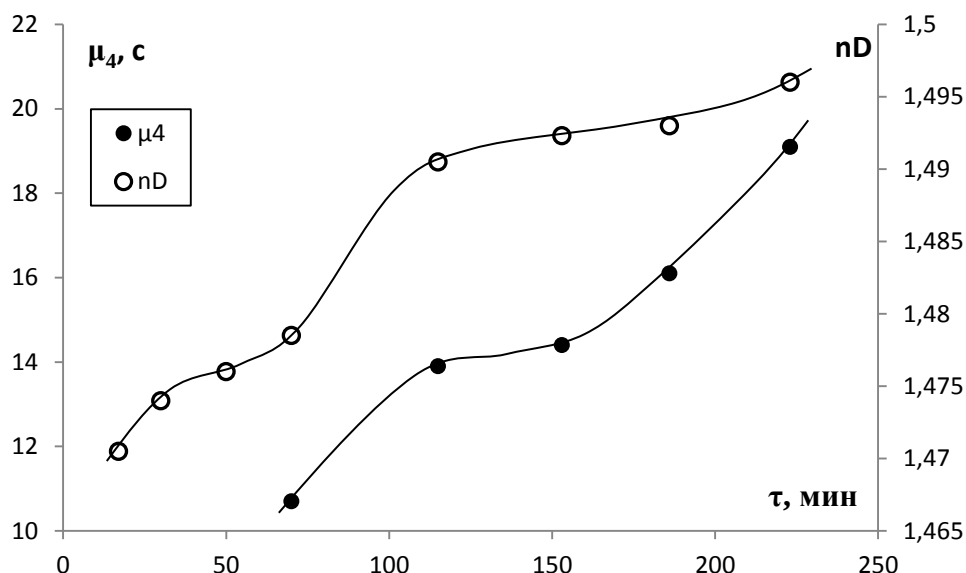


Рисунок 3.8 Зависимость показателя преломления ($\circ$) и вязкости ($\bullet$) от продолжительности реакции при нагреве с помощью микроволнового излучения (подпункт 2.4.4, пример 4).

Вязкость в условиях данного синтеза набиралась равномернее и более прогнозируемо, достигая значений чуть более высоких, чем при традиционном способе нагрева, не смотря на нестабильный температурный профиль уже второй стадии. В целом, микроволновый способ нагрева при своевременном контроле ключевых параметров характеризуется общей равномерностью достижения показателей и значительном сокращении продолжительности синтеза – в примере 4 реакция прошла за 225 минут против 320 в примере 2, что почти в 1,5 раза быстрее.

3.3 Сравнение традиционного и микроволнового способа нагрева

Теперь подробно рассмотрим преимущества и недостатки традиционного и микроволнового способа нагрева, в том числе энергетические затраты на проведение синтеза.

3.3.1 Сравнение условий проведения синтеза

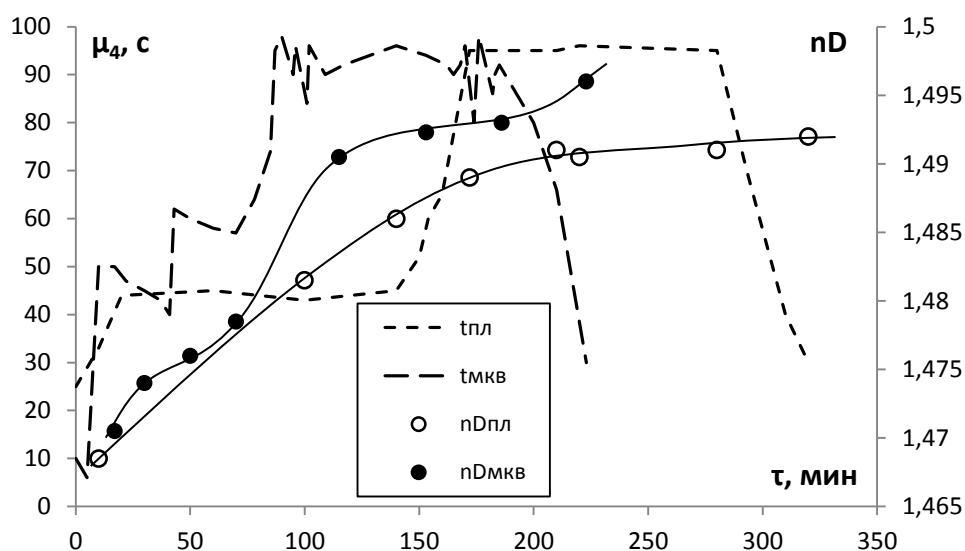


Рисунок 3.9 Сравнение температурных профилей (пунктирная линия) и зависимостей показателя преломления (сплошная линия) от продолжительности реакции при традиционном способе нагрева и нагреве с помощью микроволнового излучения (подпункт 2.4.2 и 2.4.4, пример 2 и 4).

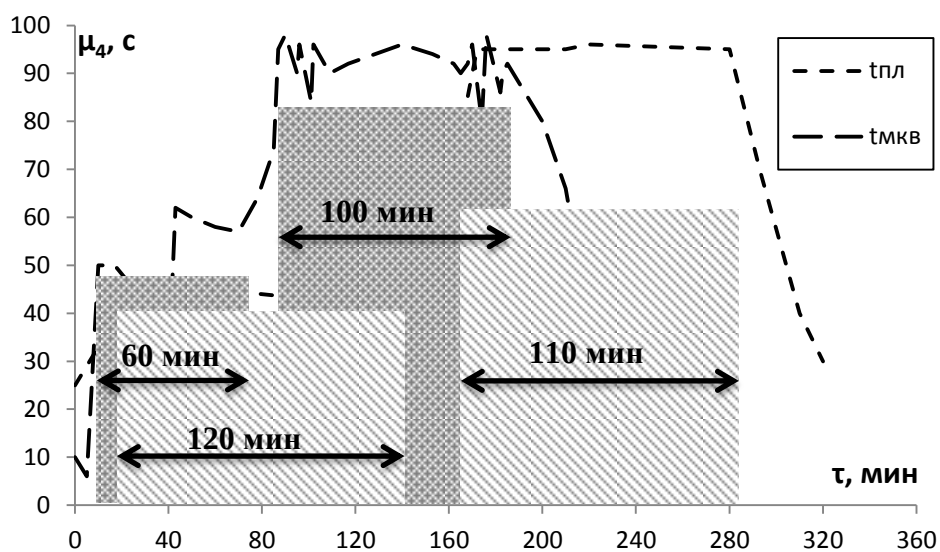


Рисунок 3.10 Сравнение температурных профилей и продолжительности стадий синтеза при традиционном способе нагрева и нагреве с помощью микроволнового излучения (п.2.4.2 и п.2.4.4, пример 2 и 4).

Если рассмотреть отдельно продолжительность отдельных стадий, то первая выдержка сокращается в два раза, вторая же стадия сокращается лишь

на 10 минут. Это можно объяснить в сравнении с литературными данными. Микроволновое излучение может ускорять реакции в десятки и сотни раз, однако применительно к процессам поликонденсации ускорение составляет лишь несколько раз.

Данный эффект объясняется реологическими свойствами, а именно увеличением вязкости растворов полимеров при увеличении выхода полимера, увеличение теплоёмкости реакционной массы, что видно по быстрому остыванию состава при выключении микроволнового излучения на второй стадии конденсации и, наоборот, длительному остыванию на первой стадии выдержки (см. таблицу 2.4).

Характер набора вязкости, как показано на рисунке 3.11 принципиально не изменяется, что может свидетельствовать об отсутствии влияния микроволнового излучения на механизм поликонденсации, однако данное утверждение требует отдельных исследований и не входит в задачи работы.

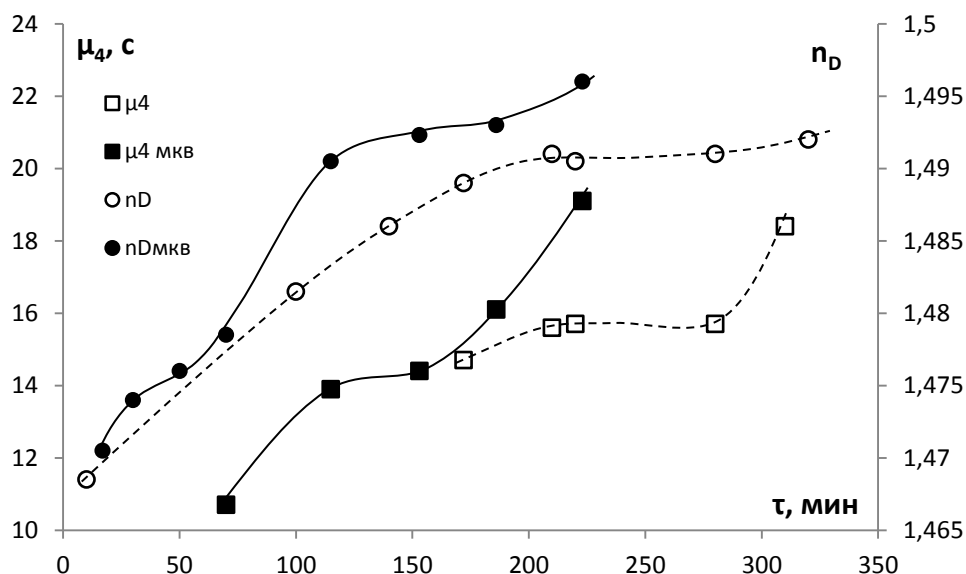


Рисунок 3.11 Сравнение зависимостей показателя преломления ($\circ$) и вязкости ($\bullet$) от продолжительности реакции при традиционном способе нагрева и нагрева с помощью микроволнового излучения (подпункт 2.4.2 и 2.4.4, пример 2 и 4).

При схожем характере набора максимально-достижимая вязкость выше в случае использования микроволновой установки при почти полуторакратном сокращении продолжительности всего синтеза.

Преимуществом традиционного способа нагрева является стабильность поддержания температуры, однако это преимущество в настоящей работе является следствием конструкционных особенностей лабораторной микроволновой установки. В научной литературе существуют примеры технических решений, которые помогают избежать недостатков микроволновой технологии [22]. В случае же промышленной реализации, оба метода, традиционный и микроволновый, позволяют точно регулировать параметры процесса, при этом микроволновая установка требует больших капитальных затрат, но позволяет сократить время проведения процесса и значительно сократить энергозатраты, т.к. работает в основном в дискретном режиме, при котором излучение активируется на короткие промежутки времени, в отличие от постоянного действия теплоносителя в традиционных процессах нагрева, применяемых в химической технологии.

3.3.2 Сравнение энергетических затрат

Сокращение времени синтеза для процессов получения полимеров не столь значительно по сравнению с получением низкомолекулярных соединений. Однако одним из главных преимуществ микроволнового излучения кроме сокращения продолжительности синтеза является уменьшение энергетических затрат. Если в традиционном способе нагрева подвод теплоты осуществляется постоянно, то микроволновый нагрев как правило осуществляется «порционно» в виду своей эффективности.

Таблица 3.1. Сравнение затрачиваемой мощности для разных условий нагрева применительно к синтезу резорцинформальдегидной смолы.

Наименование синтеза	Количество энергии, затраченное на первую стадию конденсации Q_1 , Вт·ч	Количество энергии, затраченное на вторую стадию конденсации Q_2 , Вт·ч	Общее количество затраченной энергии Q , Вт·ч
Синтез в условиях традиционного нагрева (Q_T)	500	1222,8	1722,8
Синтез в условиях микроволнового нагрева ($Q_{МКВ}$)	2,5	18,6	21,1

По результатам проведенного эксперимента в таблице 3.1 представлены результаты учета продолжительности и мощности нагрева в условиях проведения синтеза. Сравнение приведено для синтеза №2 в условиях традиционного нагрева и синтеза №4 в условиях нагрева микроволновым излучением. В случае микроволновой лабораторной установки мощность определялась по шкале прибора, в случае использования электроплитки для нагрева водяной бани мощность определялась как доля (процент шкалы) от максимального значения реле.

Способ расчета затрат электроэнергии приведен в расчетно-технологической части работы (см. подпункт 4.2).

Таким образом, затраты на электроэнергию сокращаются для первой стадии выдежки:

$$N_1 = \frac{Q_{T1}}{Q_{МКВ1}} = \frac{500}{2,5} = 200 \quad (4)$$

Для второй стадии выдержки:

$$N_2 = \frac{Q_{T2}}{Q_{МКВ2}} = \frac{1222,8}{18,6} = 65,7 \quad (5)$$

В целом для синтеза

$$N = \frac{Q_T}{Q_{МКВ}} = \frac{1722,8}{21,1} = 81,65 \quad (6)$$

В результате затраты сокращаются более чем в 80 раз

Столь сильная разница характерна именно для резорцинформальдегидной смолы. Карбамидоформальдегидные и фенолоформальдегидные смолы в аналогичных условиях демонстрируют сокращение энергетических затрат при использовании микроволнового излучения как источника нагрева порядка 5-10 раз [24, 36, 37]. Данную особенность можно объяснить сильным экзотермичным эффектом первой стадии выдержки, при которой температура 45–50 °С поддерживается за счёт теплового эффекта реакции.

3.3.3 Сравнение характеристик полученных продуктов

Оценим свойства получаемой резорцинформальдегидной смолы, получаемой с применением традиционного и микроволнового способа нагрева.

Как уже было сказано выше, при использовании микроволнового излучения достигается чуть более высокое значение вязкости и сухого остатка. Данные представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Сравнение характеристик полученных смол

	Смола, получаенная в условиях традиционного нагрева	Смола, получаенная в условиях микроволнового излучения
Плотность d_{20} , г/см ³	1,194	1,191
Вязкость при 20 °С η_{sp} , с	17,0	18,5
Показатель преломления n_D	1,4920	1,4920
Сухой остаток, %	57,5	58,4
Водородный показатель, ед.	7,5-8,0	7,5-8,0

Остальные характеристики практически одинаковые. В совокупности это свидетельствует о том, что при использовании микроволнового излучения можно при тех же условиях добиться более высокого выхода полимера, а именно достижения равновесного выхода полимера. Однако в целом, микроволновое излучение не оказывает «специфического», т.е. нетермического воздействия, как это показано в подпункте 1.1.2.

4 РАСЧЕТНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1 Расчет материального баланса

Для проектирования технологической схемы и выбора оборудования рассмотрим различные варианты объемов производства и составим материальный баланс процесса.

Принимаем стандартную загрузку реагентов из п.2.1 диссертации.

Стандартная загрузка составляет, % масс.:

формалин (37%)	–	19,5;
резорцин	–	55,3;
вода –		25,2.

Загрузка гидроокиси натрия (50%-ный раствор) составляет примерно 3,4% от массы реакционных компонентов и может регулироваться от достигаемого значения pH. Примем массу гидроокиси натрия 3,5% от массы реакционных компонентов.

Составим материальный баланс на 1 тонну продукта в виде готового раствора смолы и на загрузку стандартного реактора объемом 3 м³.

4.1.1 Расчёт материального баланса на 1 тонну продукта.

Примем потери на стенках реактора и прочих потерях 2% от массы продукта (m_{Π}), тогда масса смолы (m_C), которую необходимо получить составляет:

$$m_C = \frac{m_{\Pi} \times 102\%}{100\%} = 1000 \text{ кг} \times 1,02 = 1020 \text{ кг} \quad (7)$$

Смола получается в виде однородной реакционной массы без отделения водного слоя, поэтому данное значение является итоговым в статье расхода.

Рассчитаем долю щелочи, входящей в состав смолы и добавляемой в конце синтеза

Масса щелочи ($m_{\text{Щ}}$):

$$m_{\text{Щ}} = (m_{\text{С}}) \times \frac{3,5\%}{100\%} = 1020 \times 0,035 = 35,7 \text{ кг} \quad (8)$$

Рассчитаем загрузку оставшихся компонентов и далее массу исходных реагентов в соответствии с рецептурой.

Масса исходных реагентов ($m_{\text{И}}$)

$$m_{\text{И}} = m_{\text{С}} - m_{\text{Щ}} = 1020 - 35,7 = 984,3 \text{ кг} \quad (9)$$

Масса формалина ($m_{\text{Ф}}$):

$$m_{\text{Ф}} = \frac{m_{\text{И}} \times 19,5\%}{100\%} = 984,3 \times 0,195 = 191,9 \text{ кг} \quad (10)$$

Масса резорцина ($m_{\text{Р}}$):

$$m_{\text{Р}} = \frac{m_{\text{И}} \times 55,3\%}{100\%} = 984,3 \times 0,553 = 544,4 \text{ кг} \quad (11)$$

Масса воды ($m_{\text{В}}$):

$$m_{\text{В}} = \frac{m_{\text{И}} \times 25,2\%}{100\%} = 984,3 \times 0,252 = 248,0 \text{ кг} \quad (12)$$

Составим таблицу материального баланса.

Таблица 4.1. Материальный баланс синтеза на 1 тонну продукта.

Приход		Расход	
Вещество	Масса, кг	Вещество	Масса, кг
Формалин	191,9	Продукт	1000,00
Резорцин	544,4	Потери	20,00
Вода	248,0		
Щелочь (р-р)	35,7		
Итого	1020,00	Итого	1020,00

4.1.1 Расчёт материального баланса на стандартный реактор.

Рассчитаем массу продукта, получаемого в стандартном реакторе объемом (V_P) 3 м³.

С учетом степени заполнения реактора $\varphi = 0,8$ объем смолы V_C составит

$$V_C = V_P \times \varphi = 3 \times 0,8 = 2,4 \text{ м}^3 \quad (13)$$

С учетом плотности смолы, полученной по экспериментальным данным, равной 1,19 г/см³, или 1190 кг/м³, масса смолы получаемой смолы составит:

$$m_C = V_C \times \rho = 2,4 \times 1190 = 2856 \text{ кг} \quad (14)$$

Рассчитаем массу получаемого продукта с учетом общих потерь 2%

$$m_{\Pi} = \frac{m_C \times (100\% - 2\%)}{100\%} = 2856 \times 0,98 = 2798,88 \text{ кг} \quad (15)$$

Потери составят

$$m_{\text{Пот}} = m_C - m_{\Pi} = 2856 - 2798,88 = 57,12 \text{ кг} \quad (16)$$

Рассчитаем долю щелочи, входящей в состав смолы и добавляемой в конце синтеза

Масса щелочи ($m_{\text{Щ}}$):

$$m_{\text{Щ}} = (m_C) \times \frac{3,5\%}{100\%} = 2856 \times 0,035 = 99,96 \text{ кг}$$

Рассчитаем загрузку оставшихся компонентов и далее массу исходных реагентов в соответствии с рецептурой.

Масса исходных реагентов ($m_{\text{И}}$)

$$m_{\text{И}} = m_C - m_{\text{Щ}} = 2856 - 99,96 = 2756,04 \text{ кг}$$

Масса формалина ($m_{\text{Ф}}$):

$$m_{\text{Ф}} = \frac{m_{\text{И}} \times 19,5\%}{100\%} = 2756,04 \times 0,195 = 537,43 \text{ кг}$$

Масса резорцина (m_p):

$$m_p = \frac{m_{\text{И}} \times 55,3\%}{100\%} = 2756,04 \times 0,553 = 1524,09 \text{ кг}$$

Масса воды (m_B):

$$m_B = \frac{m_{\text{И}} \times 25,2\%}{100\%} = 2756,04 \times 0,252 = 694,52 \text{ кг}$$

Составим таблицу материального баланса.

Таблица 4.2. Материальный баланс синтеза на стандартный реактор объемом 3 м³.

Приход		Расход	
Вещество	Масса, кг	Вещество	Масса, кг
Формалин	537,43	Продукт	2798,88
Резорцин	1524,09	Потери	57,12
Вода	694,52		
Щелочь (р-р)	99,96		
Итого	2856,00	Итого	2856,00

4.2 Расчет энергетических затрат

Энергетические затраты на осуществление синтеза заключаются в потреблении электроэнергии на осуществление нагрева. При сравнении энергозатрат перемешивание не учитывалось, т.к. режим перемешивания одинаков для обеих методик синтеза.

Максимальная мощность электроплитки 1000 Вт (1кВт). Максимальная мощность микроволновой печи 800 Вт (0,8 Вт). При нагреве водяной бани электроплиткой на первой стадии выдержки реле было выставлено на 25% от

максимального угла поворота и, соответственно, на 25% от максимальной мощности. При нагреве на второй стадии выдержки реле было выставлено на 2/3 от максимальной мощности, т.е. примерно на 66,7%.

Расход электроэнергии рассчитывается, как произведение текущей мощности на время работы электроприбора, т.е. Вт·ч:

$$Q = P \times K \times \tau \quad (17)$$

Рассчитаем тепловые затраты на первую стадию выдержки синтеза в условиях традиционного нагрева. Продолжительность стадии рассчитана из данных экспериментальной части

$$Q_{T1} = P_{max} \times K \times \tau = 1000 \times 0,25 \times 120\text{мин}/60\text{мин} = 500 \text{ Вт} \cdot \text{ч} = 0,5\text{кВтч}$$

Рассчитаем тепловые затраты на первую стадию выдержки синтеза в условиях традиционного нагрева. Продолжительность стадии рассчитана из данных экспериментальной части

$$\begin{aligned} Q_{T2} &= P_{max} \times K \times \tau = 1000 \times 0,667 \times 110\text{мин}/60\text{мин} = 1222,8 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \\ &= 1,223 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \end{aligned}$$

Рассчитаем итоговые тепловые затраты при традиционном способе нагрева.

$$Q_T = Q_{T1} + Q_{T2} = 500 + 1222,8 = 1722,8\text{Вт} \cdot \text{ч} \quad (18)$$

Рассчитаем тепловые затраты на первую стадию выдержки синтеза в условиях микроволнового нагрева.

В данном расчёте стоит учитывать не всю продолжительность стадий, а продолжительность времени включения микроволновой установки и выставленного значения мощности. Значения взяты в экспериментальной части работы из таблицы 2.4.

Представим расчет в таблице 4.3 по следующей формуле

$$Q_{МКВ} = P_i \times \frac{\tau_i}{3600} \quad (19)$$

Таблица 4.3. Количество электроэнергии, затрачиваемое микроволновой установкой в ходе поведения синтеза.

Время от начала синтеза	Мощность микроволновой установки Р, Вт	Продолжительность включения τ , с	Тепловые затраты, Вт·ч
7	100	60	1,67
43	100	30	0,83
78	100	20	0,56
85	100	30	0,83
87	100	20	0,56
96	100	10	0,28
102	100	20	0,56
109	100	30	0,83
117	118	35	1,15
140	118	50	1,64
153	118	65	2,13
162	118	60	1,97
165	118	20	0,66
168	118	20	0,66
170	118	30	0,98
176	118	50	1,64
189	100	60	1,67
195	100	90	2,50
Итого			21,09

Из них на первой стадии включение микроволновой установки осуществлялось 2 раза с суммарными затратами $1,67 + 0,83 \text{ Вт} \cdot \text{ч} = 2,5 \text{ Вт} \cdot \text{ч}$.

На вторую стадию было потрачено $21,1 - 2,5 = 18,6 \text{ Вт} \cdot \text{ч}$.

4.3 Технологическое описание процесса

Получение резорцинформальдегидных смол осуществляется с применением стандартной технологической схеме для периодических процессов поликонденсации. Использование микроволнового излучения отражается на конструкции реактора.

Формальдегид из мерника Е-1 подается в реактор Р-4, затем в реактор подается вода из мерника Е-2. После усреднения концентрации проводится отбор пробы на значение водородного показателя и в случае необходимости производится корректировка раствором щелочи из мерника Е-3. Резорцин подается с помощью шнекового питателя из бункера позиции Е-5.

После окончания синтеза готовый продукт через фильтр самотеком стекает в емкость Е-6. Реактор Р-4 снабжен холодильником-конденсатором. Не сконденсировавшиеся пары реакционной массы улавливаются в гидрозатворе Х-7. Система снабжена азотным дыханием.

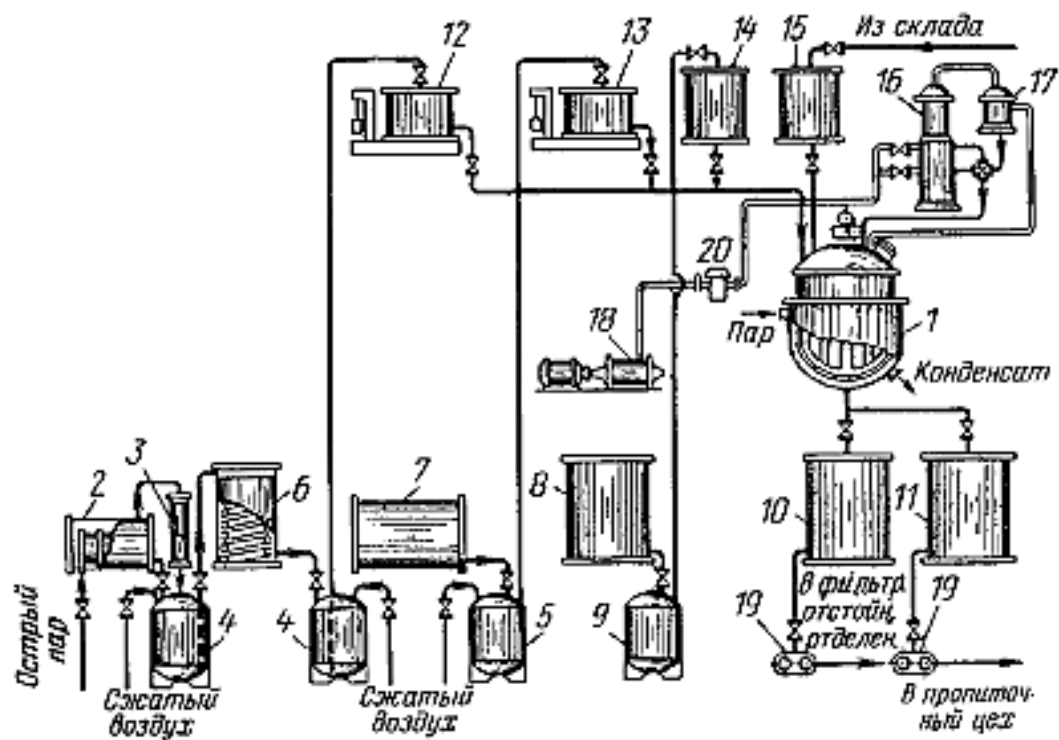


Рисунок 4.1 – Принципиальная технологическая схема малотоннажного производства резорцинформальдегидной смолы периодическим способом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие выводы.

1. Разработана методика синтеза резорцинформальдегидной смолы на основе промышленного состава с измененной рецептурой.
2. Разработана методика синтеза резорцинформальдегидной смолы с использованием микроволнового излучения.
3. Применение микроволнового излучения позволяет сократить продолжительность синтеза в 1,5 раза и количество затраченной электроэнергии в 80 раз.
4. Применение микроволнового излучения позволяет увеличить содержание сухого остатка, показатель преломления и вязкость продукта при одинаковых условиях синтеза.
5. Произведен расчет материального баланса на 1 тонну готовой смолы и на стандартный реактор объемом 3 м³.
6. Предложена технологическая схема получения резорцинформальдегидной смолы периодическим способом.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Синтез латексов и их применение, [Текст], [сборник], Государственный комитет Совета Министров СССР, Управление СК и нефтехимии, Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С. В. Лебедева ; под ред. А. В. Лебедева, А. Б. Пейзнера, Н. А. Фермора Ленинград : Государственное научно-техническое издательство химической литературы , 1961 .- 367 с.
2. Технология обработки корда из химических волокон в резиновой промышленности. Под. Ред. Р.В. Узиной. М., «Химия», 1973. 208 с.
3. Химический энциклопедический словарь. Под ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. Энциклопедия, 1983 – 792 с.
4. Макаров В. Г. Промышленные реактопласты и смолы: Справочник. М., 2006.
5. Resorcinol-formaldehyde reaction, use preparation. URL https://chempedia.info/info/resorcinol_formaldehyde_reaction_use_preparation/
6. E. Neas, M. Collins, in Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice (Eds.: H. M. Kingston, L. B. Jassie) 1988, American Chemical Society, Washington, DC.
7. C. O. Kappe, "Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis", Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6250
8. C. O. Kappe, A. Stadler, D. Dallinger, Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry, 2nd Edition, 2012, Wiley-VCH, Weinheim.
9. N. Leadbeater, Chemistry World 2004, 1, 38; (b) D. Adam, Nature 2003, 421, 571; (c) V. Marx, Chem. & Eng. News 2004, 82, 14; (d) A. Yarnell, Chem. & Eng. News 2007, 85, 32.
10. R. Gedye et al., Tetrahedron Lett. 1986, 27, 279; (b) R. J. Giguere et al., Tetrahedron Lett. 1986, 27, 4945.

11. В. В. Шиловских, П. В. Качанов, Н. Г. Суходолов. Микроволновый синтез хромита лантана. Вестник СПбГУ. Сер. 4. Физика. Химия. Т. 3(61). 2016. Вып. 1.
12. П.С. Коньшин, С.С. Вершинин, В.М. Котлов, З.Р. Мифтахова, Д.Л. Рахманкулов, В.В. Зорин. Синтез арилокси-(тио-)уксусных кислот в микроволновом поле. Башкирский химический журнал. 2006. Том 13. № 1
13. Т.Л.Х. Нгуен, Н.С. Шаглаева, М.М. Демина, А.С. Медведева. Трехкомпонентный синтез α -кремний(германий)содержащих n-незамещенных 1,2,3-триазилил-1',3'-тиазолидинов при микроволновом содействии. Вестник ИргТУ №5 (64) 2012
14. Ondruschka Bernd, Nuchter Matthias and Lautenschlager Werner (2002). Mikrowellen-Labor-Systeme Gmbh. Device for performing multiple chemical reactions and process in high frequency fields. U.S. Pat. 20020084264A1.
15. Thomas James Edward, Hargett Wyatt Price and King Edward Earl (1999). CEM Corporation. Pressure sensing reaction vessel for microwave assisted chemistry. U.S. Pat. 6124582.
16. Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М: Химия, 2003. - 220 с.
17. Интенсификация химических процессов воздействием микроволнового излучения. Диссертации на соискание ученой степени кандидат технических наук по ВАК РФ 07.00.10, Шавшукова, Светлана Юрьевна, 2003, Уфа.
18. N. Tonanon et al. Preparation of resorcinol formaldehyde (RF) carbon gels: Use of ultrasonic irradiation followed by microwave drying/ Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 5683–5686
19. Ondruschka Bernd, Nuchter Matthias and Lautenschlager Werner (2002). Mikrowellen-Labor-Systeme Gmbh. Device for performing safety functions in areas with high frequency radiation. U.S. Pat. 20020096340A1.

20. Mike Taylor. Developments in Microwave Chemistry. 2005, Evalueserve. 50 p.

21. Gavin Whittaker (1997) Microwave Heating Applied to Organometallic Chemistry, [Online] Available at <http://homepages.ed.ac.uk/ah05/ch1/c1orgmet.htm>

22. Industrial Microwave Systems, L.L.C. URL: <http://www.industrialmicrowave.com/productsCylindrical.htm>

23. ГОСТ 8420-74 Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости (с Изменениями N 1, 2)

24. Разработка технологии получения карбамидоформальдегидных смол под воздействием микроволнового излучения. Тольяттинский государственный университет. Бакалаврская работа ХТб-1301 Важенин Б.В. Руководитель: к.х.н., П.А. Глухов. Тольятти, 2017 г. 65 стр.

25. ГОСТ 14231-88 Смолы карбамидоформальдегидные/ Технические условия.

26. ГОСТ 15139-69 (СТ СЭВ 891-78) Методы определения плотности (объемной массы)

27. U.S. Environmental Protection Agency. Health and Environmental Effects Profile for Formaldehyde. EPA/600/x-85/362. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH. 1988.

28. J.E. Amore and E. Hautala. Odor as an aid to chemical safety: Odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. Journal of Applied Toxicology, 3(6):272-290. 1983.

29. K. W. Schmiedel, D. Decker (2012), "Resorcinol", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH

30. McConnell, Virginia F. (1953). "Hlasiwetz and Barth — Pioneers in the structural aspects of plant products". Journal of Chemical Education. 30 (8): 380. doi:10.1021/ed030p380. Panico, R.; & Powell, W. H. (Eds.) (1994). A Guide to

IUPAC Nomenclature of Organic Compounds 1992. Oxford: Blackwell Science. ISBN 978-0-632-03488-8.

31. Panico, R.; & Powell, W. H. (Eds.) (1994). A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds 1992. Oxford: Blackwell Science. ISBN 978-0-632-03488-8.

32. H. Hlasiwetz and L. Barth (1864) "Ueber einen neuen, dem Orcin homologen Körper" (On a new substance homologous to orcin), *Annalen der Chemie*, 130 (3) : 354-359. Resorcinol is named on p. 358

33. P. R. Siemens, William F. Giauque (1969): "Entropies of the hydrates of sodium hydroxide. II. Low-temperature heat capacities and heats of fusion of $\text{NaOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaOH}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ". *Journal of Physical Chemistry*, volume 73, issue 1, pages 149–157.

34. Chemicalbook. URL.:
https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4197366.htm

35. L. L. Jacobsen & W. H. Ray (1992) Unified Modeling for Polycondensation Kinetics, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 32:3-4,407-519

36. Энергосбережение при использовании микроволнового излучения для интенсификации процесса получения синтетических смол. Бакалаврская работа. Д.А. Задиран. Руководитель: к.х.н., П.А. Глухов. Тольятти, 2016 г. 79 стр.

37. Разработка способа получения карбаминоформальдегидной и фенолформальдегидной смолы под воздействием микроволнового излучения. Магистерская диссертация. Ю.А. Храпичева. Руководитель: к.х.н., П.А. Глухов. Тольятти, 2018 г. 70 стр.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Поведение стекла в условиях микроволнового нагрева.

Несмотря на значительный объем научных исследований по применению микроволнового излучения в качестве источника энергии для осуществления химических реакций, некоторые исследователи, главным образом отечественные, выражают скепсис по отношению к работам, в которых применяется микроволновое излучение для интенсификации химических процессов.

Основное сомнение высказывается по поводу «прозрачности» кварцевого стекла, применяемого в лабораторном химическом оборудовании и микроволновому излучению и как следствие, подвергается сомнению механизм разогрева реакционной смеси «изнутри».

Сущность эксперимента заключается в разогреве сухой стеклянной колбы, применяемой в синтезе резорцинформальдегидной смолы, затем в разогреве колбы со следами влаги и разогрев колбы, заполненной наполовину дистиллированной водой и последующим замером температуры наружной и внутренней стенки колбы при одинаковой мощности и продолжительности микроволнового воздействия (таблица) от комнатной температуры (22–24°C).

Таблица .

	Наружная температура, °C	Внутренняя температура, °C	Наружная температура, °C	Внутренняя температура, °C
	100 Вт, 1 минута		150 Вт, 1 минута	
Сухая колба	24	25	27	29
Влажная колба	30	32	38	40
Колба с водой	50	54	70	78