

Разработка технологий получения водорастворимых карбамидоформальдегидных смол с использованием микроволновой активации

Мендаулетова А. Т.¹, Ибраев М. К.²

¹Мендаулетова Айгерим Турсунбаевна / Mendauletova Aigerim Tursunbayevna – студент;

²Ибраев Марат Кирымбаевич / Ibrayev Marat Kirimbayevich – профессор,
кафедра промышленной экологии и химии,

Карагандинский государственный технический университет, г. Караганда, Республика Казахстан

Аннотация: в настоящей статье описывается разработка технологий получения водорастворимых карбамидоформальдегидных смол с использованием микроволновой активации.

Ключевые слова: карбамидоформальдегидные смолы, карбамидоформальдегидный полимер, микроволновая активация, микроволновое излучение.

Одной из проблем современной химической промышленности является большое количество вредных и канцерогенных веществ, выбрасываемых в атмосферу предприятиями и наносящих ущерб как окружающей среде, так и здоровью населения. Поэтому ученые находятся в постоянных поисках новых методов получения промышленной продукции, которые могли бы одновременно экономить сырьевые и энергетические ресурсы и уменьшать выбросы экологически опасных веществ.

Одной из основных тенденций химического производства является разработка новых экологически чистых, экономически рентабельных методов синтеза уже известных химических соединений, так называемых «зеленых» методов химического производства. Они должны в течение следующего десятилетия полностью вытеснить имеющиеся экологически грязные методы химического производства.

Одним из методов «Зеленой химии» является органический синтез в условиях микроволновой активации. Это новое, чрезвычайно бурно развивающееся направление в науке. Коммерческий интерес к этому направлению связан, прежде всего, с возможностью сокращения времени протекания химических реакций в десятки, сотни и даже десятки тысяч раз. В некоторых случаях, с нескольких суток до нескольких секунд [1]. Пополняется число примеров, когда в условиях микроволновой активации реализуются реакции, ранее считавшиеся не возможными. Объемный и безынерционный нагрев, более полное и более селективное протекание реакции, легкий контроль течения процесса, возможность проведения многих химических реакций без растворителя сделало этот метод привлекательным для промышленности.

В данном исследовании рассматривается принципиально новый метод получения карбамидоформальдегидных смол, которые получили широкое распространение в различных отраслях производства и строительства, с помощью конденсации с применением микроволновой активации вместо привычной термической обработки. Важным достоинством применения микроволнового излучения является значительное сокращение времени, затраченного на синтез полимера, в связи с чем сокращаются затраты на электроэнергию, акустическое загрязнение окружающей среды, а также уменьшается выделение паров формальдегида в атмосферу за счет увеличения выхода продукта, что само по себе также является немаловажным преимуществом данного метода [2].

Исходным сырьём для получения карбамидоформальдегидных смол являются карбамид и формальдегид. Карбамидоформальдегидные смолы (КФС) – продукты поликонденсации карбамида с формальдегидом. Направление реакции поликонденсации и свойства образующихся продуктов зависят от условий проведения процесса и, главным образом, от соотношения исходных веществ, концентрации водородных ионов (рН), температуры, продолжительности конденсации и условий последующей обработки. В зависимости от условий конденсации в результате взаимодействия карбамида с формальдегидом могут быть получены аморфные, кристаллические и смолообразные соединения. Соотношение исходных веществ – карбамида и формальдегида при синтезе КФС меняется в зависимости от назначения смолы и способа ее конденсации. Исследованиями установлено, что при взаимодействии карбамида с недостаточным количеством формальдегида (менее 1,5 моль) образуются вещества, которые не обладают клеящими свойствами. При избытке формальдегида (более 2,5 моль) большее его количество вступает в реакцию с карбамидом и одновременно возрастает содержание свободного формальдегида в готовом продукте, поэтому соотношение реагирующих веществ оказывает существенное влияние на многие свойства КФС: на их стабильность при хранении, адгезионные свойства, время отверждения и гигиеническую характеристику [4]. Исключительно важную роль при получении КФС имеет рН реакционной среды. В зависимости от величины рН меняются скорость и глубина процесса поликонденсации, а также свойства готового продукта.

Клеящие смолы, получаемые в кислой среде, вследствие глубокой степени поликонденсации плохо растворяются в воде и сравнительно быстро подвергаются желатинизации [3].

При взаимодействии карбамида с формальдегидом в щелочной среде реакция смолообразования протекает значительно медленнее. Образующиеся смолообразные вещества хорошо растворяются в воде. Вместе с тем такие смолы после изготовления быстро теряют текучесть и превращаются пастообразную массу [5].

В процессе конденсации карбамида с формальдегидом в среде с переменным значением pH образуются клеящие смолы с лучшими свойствами.

Традиционно органические реакции проводят при конвекционном нагревании (например, на масляной, водяной бане или сплаве Вуда), где тепло передается от источника тепла стенкам реакционного сосуда и уже от них – реакционной массе. Это медленный и неэффективный способ передачи энергии в систему, т.к. температура реакционного сосуда при нагревании намного выше, чем температура реакционной массы. В условиях конвекционного нагрева энергия передается от стенок сосуда реакционной массе и далее распространяется посредством диффузии и теплопередачи. На глубину протекания химических реакций влияют вязкость и теплоемкость, как растворителя, так и реагентов. Широко наблюдаемые в органической химии процессы осмоления реакционной смеси обусловлены локальным перегревом реакционной массы.

Метод проведения органических реакций в условиях МВ-облучения позволяет отказаться от использования растворителей, обеспечивает более высокие выходы, сокращает время реакции, увеличивает в значительной степени скорость реакции, улучшает селективность и упрощает обработку реакционных смесей. К преимуществам проведения реакций в условиях микроволнового облучения относятся следующее: равномерность прогрева реакционной массы по всему объему; безынерционность нагрева, высокая динамичность регулирования температуры; отсутствие теплоносителя; возможность мгновенного прекращения подачи энергии в случае необходимости и т.д.

Методика синтеза КФС в условиях микроволновой активации

Способ получения карбаминоформальдегидной смолы при условии микроволновой активации. Карбамид смешивается с уротропином в пропорции 8:2, и смесь подвергается микроволновому облучению.

2,4 г карбамида помещается в силиконовую форму, после этого к нему добавляется 0,6 г уротропина. Реакционная масса подвергается МВ-облучению при мощности 350 Вт и времени, равному 3,5 минутам. При остывании реакционной массы измельчаем продукт в керамической чаше и получаем белый полимер в виде порошка.

Результаты синтеза КФС в условиях микроволновой активации

Синтез карбаминоформальдегидных полимеров был осуществлен в микроволновой печи из двух компонентов: кристаллического карбамида и уротропина. Более никакие реактивы использованы не были.

Методы синтеза карбаминоформальдегидных смол в условиях микроволнового облучения разработаны и известны. Для получения карбаминоформальдегидного полимера было решено использовать вместо водного формальдегида сухой уротропин. Как известно, уротропин (гексаметилентетрамин) представляет собой продукт конденсации аммиака и формальдегида и является белым веществом без цвета и запаха; нетоксичен, используется в медицине для лечения урогенитальных инфекций и известен в качестве сухого горючего. При нагреве, уротропин диссоциирует на аммиак и формальдегид. Оба продукта являются газами. Причем, формальдегид является реагентом, а аммиак, как мы предполагаем, выполняет роль основного катализатора карбаминоформальдегидной конденсации.

Необходимо особо подчеркнуть, что, несмотря на то, что смесь карбамид-уротропин применялся для получения карбаминоформальдегидных смол, он никогда не применялся для получения полимеров в условиях микроволновой активации.

Для осуществления данного процесса были приготовлены смеси, в которых весовое соотношение карбамида и уротропина менялось последовательно 9:1; 8:2; 7:3; 6:4; 5:5; 4:6; 3:7; 2:8; 1:9. Соотношение реагентов влияло на целый ряд факторов: плотность, твердость, хрупкость, растворимость.

Наиболее удачным оказался материал, полученный при взаимодействии 8 весовых частей карбамида и 2 частей уротропина.

Реакция была проведена на всех значениях мощности микроволновой печи (100, 200, 350, 500, 600, 800 Вт). Установлено, что применение микроволнового облучения мощностью менее 200 Вт не эффективно, а более 500 Вт приводит к протеканию ряда побочных процессов. Наиболее удачными оказались мощности 200, 350, 500 Вт.

Время, в зависимости от мощности колебалось от 1 до 5 минут. Проведенная нами реакция в условиях микроволновой активации по скорости протекания приблизительно в 250 раз превосходит лучшие классические образцы.

Для проведения реакции использовались тефлоновые стаканчики. Из них готовый полимер изымается практически без повреждений. Также можно использовать силиконовую посуду. Полиэтиленовые и полипропиленовые сосуды оказались не достаточно термостойкими.

Каждый эксперимент повторялся несколько раз. Результаты исследования хорошо воспроизводятся.

Облучение более 5 минут приводит к значительному перегреву реакционной массы, что приводит к полному расходу уротропина, что, в свою очередь, приводит к прекращению выделения газов, поддерживающих форму образца. Как следствие, избыточно разогретая реакционная масса спекается и теряет водорастворимость.

Наиболее удачным оказался образец, содержащий 8 массовых частей карбамида.

Вывод

Таким образом, химический синтез, проведенный при участии микроволнового излучения – уже давно известная технология, которая не перестает удивлять разнообразием свойств получаемых продуктов и результатами проводимых экспериментов. Применение микроволновой активации на производстве при правильном использовании поможет сделать человечеству огромный шаг вперед во многих отраслях промышленности и сэкономить огромное количество ресурсов. В ходе выполнения исследования был выполнен синтез карбамидоформальдегидных полимеров при участии микроволнового излучения, определены оптимальные условия синтеза.

Литература

1. *Кустов Л. М., Белецкая И. П.* «Green chemistry» - новое мышление // Жур. Рос. Хим. Общества им. Д. И. Менделеева, 2004. Т. XLVIII, № 6.
2. *Сорокин М. Ф., Шоде Л. Г., Кочнова З. А.* Химия и технология плёнкообразующих веществ. Учебник для вузов. М.: Химия, 1981. 448 с.
3. *Шайбер И.* Химия и технология искусственных смол. М., 1949. 324 с.
4. *Nüchter M., Ondruschka B., Bonrath W., Gum A.* Microwave assisted synthesis – a critical technology overview // Green Chem, 2004. № 6.
5. *Mahmoud E. E., Dostlov J., Pokorn J., Lukešov D., Doležal M.* Oxidation of Olive Oils during Microwave and Conventional Heating for Fast Food Preparation // Czech J. Food Sci., 2009. Vol. 27.