

М.В.МИХАЙЛОВА, Т.И.ГРОМЫКО (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ КАРБАМИДА – ПЕРВОЙ СТАДИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕСТОЙКОЙ ДРЕВЕСИНЫ

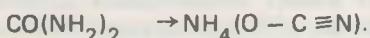
Исследование кинетики разложения карбамида является необходимой частью серии исследований, проведенных нами с целью получить труднорасторимый антиприрен непосредственно в древесине.

В настоящее время известно много антиприренов и антисептиков, способных надежно защитить древесину от огня и биоразрушителей. Однако в связи с тем, что вещества, растворами которых пропитывается древесина, должны быть хорошо растворимы в воде, они также хорошо растворяются при действии на пропитанную древесину атмосферных осадков. В результате антиприрены и антисептики вымываются из древесины и древесина теряет свои огнезащитные свойства.

Для образования в древесине водорастворимого антиприрена или антисептика необходимо подобрать в качестве компонентов пропиточного раствора такие вещества, которые при определенных условиях могут быть связаны между собой с образованием нерастворимого вещества, являющегося антиприреном или антисептиком.

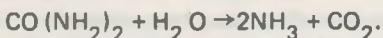
Следуя такой постановке задачи, необходимо, чтобы в качестве одного из компонентов пропиточного раствора было вещество неустойчивое, способное при определенных условиях разлагаться. Таким условием нами избрана температура, а в качестве компонента – карбамид.

Карбамид представляет собой хорошо растворимое в воде и устойчивое к разрушению в нормальных условиях ($t = 20^{\circ}\text{C}$) вещество. Твердый карбамид, даже нагретый под вакуумом до $120\text{--}130^{\circ}\text{C}$, не разлагается, а возгоняется без разложения. При температуре $160\text{--}190^{\circ}\text{C}$ в условиях вакуума происходит деструкция карбамида с образованием цианата аммония по реакции



При атмосферном давлении и температуре $132,7^{\circ}\text{C}$ образуется биурет, а при $150\text{--}190^{\circ}\text{C}$ – циануровая кислота, аммиак и углекислый газ.

В водном растворе разложение карбамида протекает в основном по следующей реакции:



Кроме того, в растворе могут протекать и другие реакции: 1) циановая кислота взаимодействует с карбамидом с образованием биурета; 2) биурет с карбамидом образует циануровую кислоту; 3) аммиак с циануровой кислотой образуют амиды, амилены, меламин и другие соединения, а также карбонаты аммония – неустойчивые соединения, разлагающиеся при кипячении раствора.

Нами исследовалось разложение карбамида из водного раствора с целью определить, какой процент карбамида разлагается с выделением аммиака.

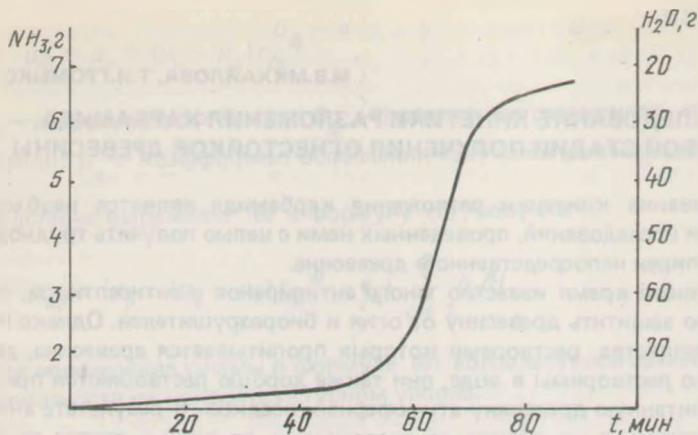


Рис. 1. Зависимость количества выделившегося аммиака от компонентного состава

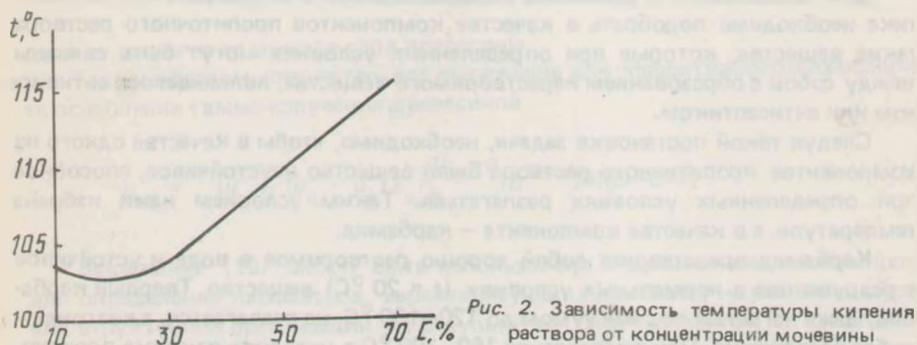


Рис. 2. Зависимость температуры кипения раствора от концентрации мочевины

Поскольку на ход реакции может влиять концентрация раствора, изучалось разложение карбамида в 10, 30, 50, и 70 %-м растворе. Колбы с раствором закрывались пробками с отводами, которые погружались в титрованный раствор кислоты известного объема, подкрашенный индикатором метилоранжем.

Колбы с раствором карбамида нагревали до слабого кипения. По изменению окраски титрованного раствора кислоты судили о полноте реакции. Избыток растворенного аммиака определяли обратным титрованием. Эксперимент проводили по двум направлениям: 1) кипение раствора сопровождалось испарением воды — изменялась концентрация раствора; 2) раствор кипятили в колбе с обратным холодильником — изменения концентрации за счет испарения воды не было.

Изменение количества выделившегося аммиака зависело от длительности времени выдержки раствора при кипении (рис. 1). На вертикальной оси рис. 1 приведена концентрация раствора в определенный промежуток времени. В течение 40 мин реакция протекает медленно, скорость ее равна 0,007 г/ч. Однако затем происходит рост скорости разложения карбамида, которая составляет

Рис. 3. Зависимость количества выделившегося аммиака от времени протекания реакции:

I — содержит 10 % вещества (мочевины); II — 30 %; III — 50%; IV — 70%

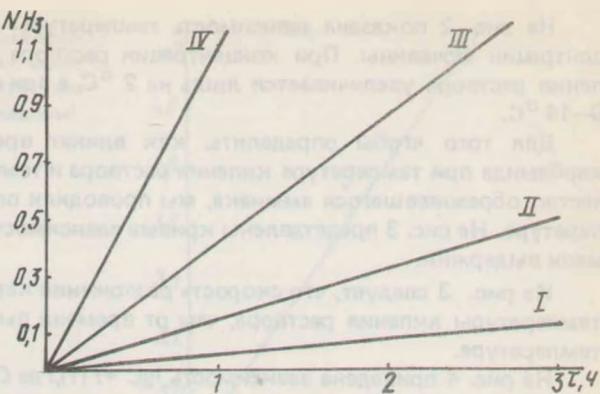
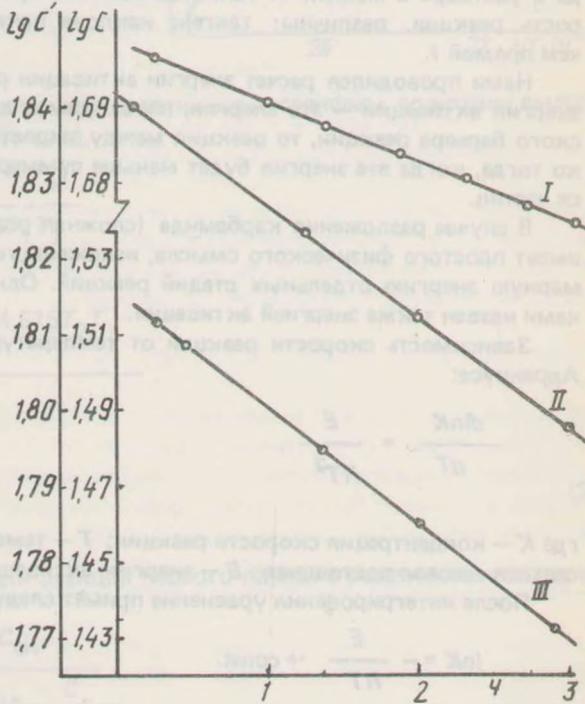


Рис. 4. Зависимость логарифма количества выделившегося аммиака от времени:

I — концентрация мочевины в растворе — 50%; II — 30%; III — 70%



0,132 г/ч. Через 1 ч от начала кипения реакция сильно инициируется. Количество выделяющегося аммиака составляет 0,3 г/ч, затем скорость реакции падает. Такая зависимость скорости реакции вполне объяснима. В связи с тем что опыты проводились при кипении раствора без обратного холодильника, в растворе росла концентрация веществ (конкурентная концентрация, равная для карбамида разности между количеством карбамида в растворе во время t минус количество разложившегося карбамида). Рост концентрации приводил к росту температуры кипения раствора, которая в свою очередь влияла на энергию активации разложения карбамида.

На рис. 2 показана зависимость температуры кипения раствора от концентрации мочевины. При концентрации раствора 10–30 % температура кипения раствора увеличивается лишь на 2 °C, а при концентрации 30–70 % на 9–14 °C.

Для того чтобы определить, как влияет время выдержки растворов карбамида при температуре кипения раствора и температура кипения на количество образовавшегося аммиака, мы проводили опыты при постоянной температуре. На рис. 3 представлены кривые зависимости выхода аммиака от времени выдержки.

Из рис. 3 следует, что скорость разложения карбамида больше зависит от температуры кипения раствора, чем от времени выдержки раствора при этой температуре.

На рис. 4 приведена зависимость $\lg C = f(\tau)$, где C – концентрация карбамида в растворе в момент τ . Тангенсы наклона прямых, характеризующие скорость реакции, различны: тангенс наклона прямой /// в три раза больше, чем прямой /.

Нами проводился расчет энергии активации разложения карбамида. Если энергия активации – это энергия, необходимая для преодоления энергетического барьера реакции, то реакция между веществами может протекать только тогда, когда эта энергия будет меньше суммарных энергий сталкивающихся частиц.

В случае разложения карбамида (сложная реакция) энергия активации не имеет простого физического смысла, изложенного выше, а представляет суммарную энергию отдельных стадий реакций. Однако условно этот параметр нами назван также энергией активации.

Зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (1)$$

где K – концентрация скорости реакции; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная; E – энергия активации.

После интегрирования уравнение примет следующий вид:

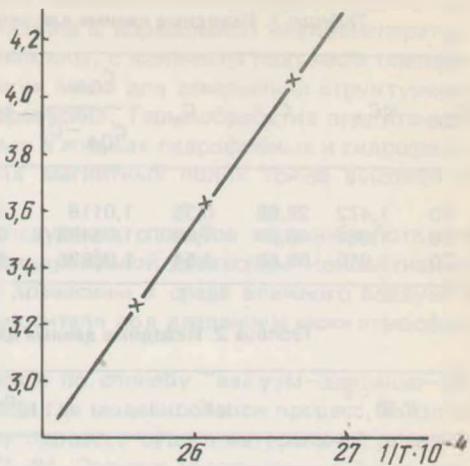
$$\ln K = -\frac{E}{RT} + \text{const.}$$

Энергия активации есть функция от температуры: чем больше температура, которую необходимо сообщить системе для протекания реакции, тем больше будет энергия активации.

Энергия активации определяется экспериментально. Интегрируя уравнение (1) в пределах от T_1 до T_2 , получаем

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right),$$

Рис. 5. Зависимость изменения константы скорости разложения мочевины от обратной температуры (индивидуальный раствор мочевины)



или при переводе из натуральных в десятичные логарифмы, подставив вместо R ее значение 1,987 кал/моль·град,

$$\lg \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{E(T_2 - T_1)}{4,575T_1 T_2}.$$

или

$$E = \frac{\lg \frac{K(T_2)}{K(T_1)} \cdot 4,575 T_2 T_1}{T_2 - T_1}.$$

или

$$E = -4,575 \operatorname{tga}. \quad (2)$$

Константу скорости для реакции первого порядка рассчитываем по уравнению

$$K = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{C_{0A}}{C_{0A} - C_x},$$

где C_{0A} — начальная концентрация реагирующих веществ; C_A — концентрация к моменту τ ; C_x — концентрация прореагировавших веществ за время τ .

В табл. 1 приведены необходимые параметры для расчета константы скорости реакции, а в табл. 2 — параметры для расчета энергии активации процесса разложения карбамида.

На основании данных табл. 2 строим зависимость $\lg K = f(1/T)$ (рис. 5). Находим тангенс угла наклона и по формуле (2) рассчитываем энергию активации разложения карбамида:

$$E = 40,25 \text{ ккал/моль} = 168,5 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица 1. Исходные данные для расчета константы скорости реакции

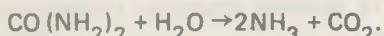
C_{0A}	$\lg C_A$	C_A	C_x	$\frac{C_{0A}}{C_{0A} - C_x}$	$\lg \frac{C_{0A}}{C_{0A} - C_x}$	$\frac{2 \cdot 3}{\tau} K \cdot 10^{-4}$	$t^{\circ}\text{C}$	T, K
30	1,472	29,65	0,35	1,0118	0,0051	0,19	0,96	104
50	1,684	48,31	1,69	1,03498	0,0149	—	2,83	111
70	1,816	65,56	4,54	1,06935	0,0290	—	5,50	116

Таблица 2. Исходные данные для расчета энергии активации

$K \cdot 10^{-4}$	$\lg K$	$t, {}^{\circ}\text{C}$	T, K	$1/T \cdot 10^{-4}$
0,96	4,0227	104	377	26,57
2,85	3,5488	111	384	26,04
5,50	3,2599	116	389	25,71

Достаточно высокая энергия активации разложения карбамида свидетельствует о сильной зависимости реакции от температуры.

На основании данных, представленных на рис. 1, можно рассчитать количество карбамида, разложившегося по реакции



Количество карбамида, разложившегося по этому уравнению, составляет ~45 % всего взятого количества карбамида.

Нерастворимый остаток, полученный в результате полной реакции разложения мочевины, был проанализирован методом спектрального и рентгено-фазового анализа. По предварительному анализу результатов нерастворимый осадок содержит амидные карбоксильные группы, что свидетельствует об изомеризации карбамида и получении полиамидных соединений.

УДК 674.04

А.Ф.НОСЕВИЧ (БТИ)

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

При термохимическом способе модификации древесины оказывает влияние не только состав и способ пропитки, но и процесс, обеспечивающий удаление растворителя и закрепление модифицирующих веществ в древесине, — термообработка пропитанной древесины. Существуют различные способы термообработки при термохимическом способе модификации