

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБАМИДА И ФОРМАЛЬДЕГИДА

RESEARCHES OF KINETICS OF INTERACTION OF THE CARBAMIDE AND FORMALDEHYDE

Савченко М.О., Мысов О.П., Калашников С.Г.

Украинский государственный химико-технологический университет

Abstract

Technological conditions of process of formation carbamide-formaldehyde polymer are defined. It is established, that the structure of the received polymer is linear.

Keywords: carbamide, formaldehyde, structure, polymer.

ВВЕДЕНИЕ

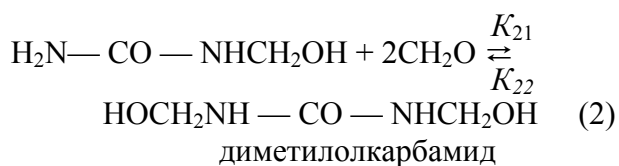
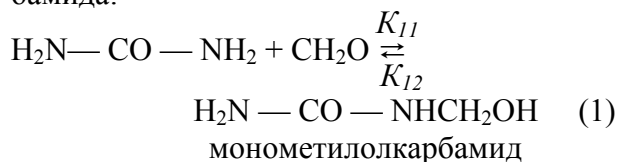
Известно, что для придания новых физико-химических свойств высокодисперсным материалам применяется модификация их поверхности органическими соединениями. Одним из таких модификаторов является карбамидоформальдегидный полимер. (КФП) получаемый конденсацией карбамида с формальдегидом водной среде. Процессу получения КФП посвящено большое количество публикаций [1,2], однако эти публикации посвящены синтезу КФП полимера в кислой среде. При этом получаемый материал имеет дисперсную структуру с размером частиц 1-3 мкм. Такой полимер не обладает в полной мере качествами модификатора поверхности, поскольку не образует единой субстанции с развитой поверхностью, модифицируемого материала. На наш взгляд, более интересно получение КФП имеющего рыхлую пористую структуру, способную лучше диспергироваться в среде модифицируемого материала и обладающего большей поверхностью для импрегнации.

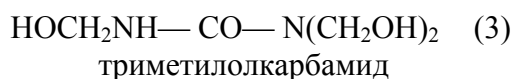
Целью данной работы было теоретические исследования синтеза карбамидоформальдегидных полимеров в виде молекул линейного и циклического строения.

СОДЕРЖАНИЕ

Процесс поликонденсации обычно осуществляют в водной среде [3]. В зависимости от условий проведения реакции поликонденсации могут быть получены индивидуальные водорастворимые вещества, растворимые олигомерные продукты и аморфные, нерастворимые полимеры. Направление реакции поликонденсации и свойства образуемых продуктов зависят от соотношения исходных веществ, концентрации водородных ионов (рН) и температуры.

В случае проведения реакции в нейтральной или слабощелочной средах (рН=7-8) мочевины с формальдегидом, в зависимости от исходного соотношения компонентов, образует от моно- до тетрапроизводных карбамида:





где K_{11}, K_{21}, K_{31} и K_{12}, K_{22}, K_{32} – константы скоростей прямых и обратных реакций соответственно.

В сильно щелочной среде (рН=11-13) из мочевины и формальдегида, даже в разбавленных водных растворах, образуется монометиололкарбамид.

Этого можно также достичь, как уже указывалось выше в разбавленных растворах при рН выше семи.

По Де Жонгу [4-6] реакции карбамида с формальдегидом подчиняются уравнению второго порядка. Обратная реакция протекает по первому порядку. Константы скорости последовательных стадий образования моно-, ди- и триметилолкарбамида уменьшаются в отношении 9:3:1, а последовательные константы равновесия указанных реакций при 50°C составляют 0,045, 0,27, и 1,8 соответственно [1,7].

На основании приведенных данных можно вычислить значения величин прямых и обратных констант скоростей вышеприведенных реакций, учитывая, что $K_{11} = 0,56 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·сек), при $T=35^\circ\text{C}$, а константа равновесия от температуры меняется незначительно [1].

Табл. 1
Расчётные значения констант скоростей реакций взаимодействия карбамида и формальдегида

Реакции	Константы равновесия, л/моль	Константы скоростей прямых реакций, л/(моль·сек)	Константы скоростей обратных реакций, сек ⁻¹
$\text{К} + \Phi = \text{М}$	0,045	$0,56 \cdot 10^{-4}$	$0,025 \cdot 10^{-4}$
$\text{М} + \Phi = \text{Д}$	0,27	$0,187 \cdot 10^{-4}$	$0,05 \cdot 10^{-4}$
$\text{Д} + \Phi = \text{Тр}$	1,8	$0,062 \cdot 10^{-4}$	$0,11 \cdot 10^{-4}$

где:

М – монометиололкарбамид;

Д – диметилолкарбамид;

Тр – триметилолкарбамид;

К – карбамид;

Φ – формальдегид.

Поскольку литературные данные о кинетике полимеризации карбамидо-формальдегидного полимера в наших технологических условиях отсутствуют, нами был сделан расчёт системы дифференциальных уравнений с учётом данных таблицы 1

$$\frac{d[M]}{dt} = K_{11}[K] \cdot [\Phi] - K_{12}[M] - 2K_{21}[M] \cdot [\Phi] + K_{22}[D] \quad (4)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = 2K_{21}[M] \cdot [\Phi] - K_{22}[D] - 3K_{31}[D] \cdot [\Phi] + K_{32}[Tr] \quad (5)$$

$$\frac{d[\Phi]}{dt} = -K_{11}[K] \cdot [\Phi] + K_{12}[M] - 2K_{21}[M] \cdot [\Phi] + K_{22}[D] - 3K_{31}[D] \cdot [\Phi] + K_{32}[Tr] \quad (6)$$

$$\frac{d[K]}{dt} = -K_{11}[K] \cdot [\Phi] + K_{12}[M] \quad (7)$$

Решение системы дифференциальных уравнений 4-7 проводили численным методом с использованием Matlab. В результате расчетов было установлено, что оптимальным является соотношение карбамид: формальдегид 1:1, Рис.1.

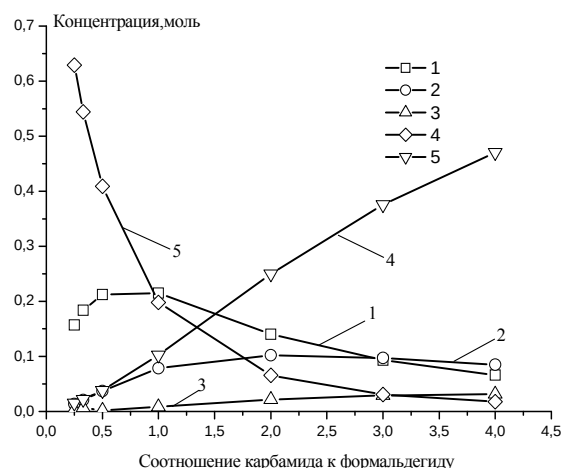


Рис.1. Зависимость соотношения карбамида к формальдегиду от концентрации монометиололкарбамида, диметилолкарбамида, триметилолкарбамида, формальдегида и карбамида:
1 – монометиололкарбамид; 2 – диметилолкарбамид; 3 – триметилолкарбамид; 4 – формальдегид; 5 – карбамид.

Из приведенного рисунка видно, что при избытке карбамида наблюдается уменьшение свободного формальдегида. Также, при увеличении карбамида происходит уменьшение монометилолкарбамида, а концентрация диметилолкарбамида и триметилолкарбамида изменяется незначительно. При этом соотношении в продуктах реакции наблюдается минимальное содержание формальдегида, при высоком выходе метилльных составляющих

На рис. 2 представлены результаты расчетов при $\text{pH}=7$, $\text{K}:\Phi=1:1$ и $T=35^\circ\text{C}$.

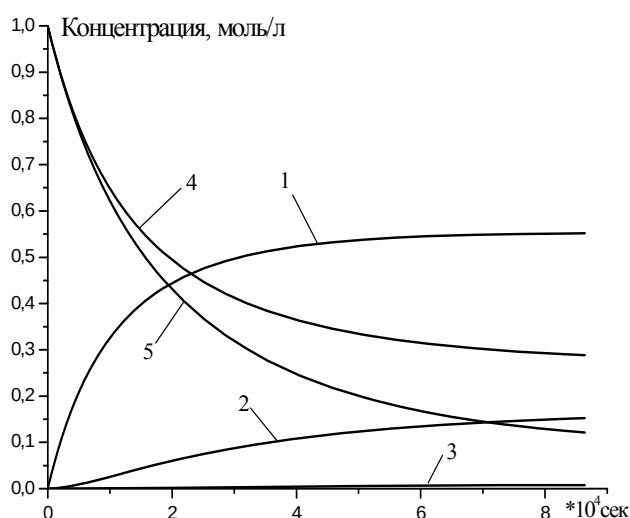


Рис. 2. Изменение концентраций монометилолкарбамида, диметилолкарбамида, три-метилолкарбамида, карбамида, формальдегида от времени, при $T=35^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,5-8$, соотношение $\text{K}:\Phi=1:1$ (моль): 1–монометилолкарбамид; 2–диметилолкарбамид; 3 – триметилолкарбамид; 4–формальдегид; 5 – карбамид

Из графика видно, что в конденсационном растворе, будет находиться монометилолкарбамида (0,55 моль/л), диметилолмочевина (0,15 моль/л) и незначительное количество триметилолмочевины ($< 0,01$ моль/л).

Таким образом, видно, что только часть исходных материалов используется для получения полимера линейного и циклического строения.

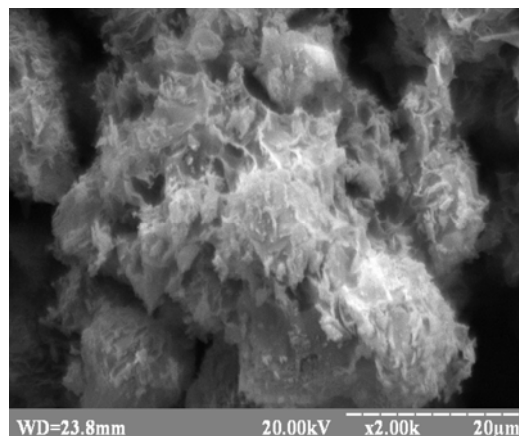


Рис. 3. Микрофотография образца КФП

Как видно из рисунка 3, синтезированный при указанных выше условиях порошок, имеет рыхлую пористую структуру, сформированную из тонких полимерных нитей.

ВЫВОДЫ

1. В результате расчетов было установлено, что оптимальным является соотношение карбамид:формальдегид 1:1.

2. Решение системы дифференциальных уравнений, описывающее кинетику процесса образования монометилолкарбамида, диметилолкарбамида и триметилолкарбамида, показало, что процесс образования при 35°C и $\text{pH} = 7$ составляет $\sim 15-20$ часов.

3. В нейтральной среде образуется материал, сформированный из тонких полимерных нитей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Вирпша З. Аминопласты / З. Вирпша, Я. Бжезинский. – М.: Химия, 1972. – 344с.
- [2] Технология пластических масс / под ред. Коршака В.В.-М.: Химия, 1976. – 608 с.
- [3] Азаров В.И. Технология связующих и полимерных материалов В.И. Азаров, В.Е. Цветков. – М.: Лесн. Пром – сть, 1985. – 216с.
- [4] de Jong J.J. The reaction between urea and formaldehyde in concentrated solutions / J.J. de Jong, J. de Jong // Rec. trav. Chem, 1952. – V. 71, №7. – P. 890-892
- [5] de Jong J.J., de Jong J. Eden M.A. K. The formation of trimethylolurea / J.J. de Jong, J. de Jong // Rec. trav. Chem, 1953. – Vol. 72, №1. – P. 88-96.
- [6] de Jong J.J., de Jong J. The formation and decomposition of dimethylolurea/ J.J. de Jong, J. de Jong // Rec. trav. Chem. 1952. – Vol. 71, №6. – P. 661-667.
- [7] Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе / А.Ф. Николаев.- Л.:Химия, 1966.-758 с.

