

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА ОТПАДЪЧНИ ПРОТЕКТОРНИ ВУЛКАНИЗАТИ С
АЗОТНА КИСЕЛИНА**

М. Димов

*Университет “Проф. Д-р Асен Златаров” – 8010 Бургас, България,
Фак. Природни науки, кат. “Органична химия”,
E-mail:midimow@abv.bg*

**INTERACTION OF NITRIC ACID WITH RUBBER CHUNKS DERIVED FROM
WASTE TIRES**

M. Dimov

*Department of Organic Chemistry, Prof. Assen Zlatarov University, 8010 Bourgas, Bulgaria
E-mail:midimow@abv.bg*

ABSTRACT

The reaction of the reaction of moths from waste treacle vulcanisates with concentrated nitric acid at 60 ° C was investigated using the exothermic effect of the process. The change in the quantities of the reaction products is determined by temperature and time. The IR spectroscopy method provides a semi-quantitative assessment of the formed functional groups in the resulting polyfunctional product. It was found that at this nitration temperature from waste tread vulcanizates, nitriding, oxidative, destructive processes, which result in the production of polyfunctional products (PFP) and low molecular weight compounds (NMCs).

Keywords: *waste rubber vulcanizates, nitric acid, interaction, IR spectroscopy.*

Въведение

Способността на макромолекулата да участва в различни реакции (химични, електро- и фотохимични, механични, термични) допринася за развитието на цяла поредица от направления отнасящи се до използването им. Едно от тези направление безотпадна химична технология с последващо възстановяване, модифициране или оползотворяване в различна степен на полимерите, след първоначалната им употреба. В този аспект, един от методите за оползотворяване на отработени полимери е получаването на нови продукти от тях чрез взаимодействието им с азотна киселина.

Установено е, че при взаимодействието на полимерите с азотна киселина протичат нитриращи, окислителни, деструктивни процеси, които в зависимост от условията на реакцията водят до получаване на полефункционални продукти (ПФП) и нискомолекулни съединения (НМС) с различен добив[1-3].

Във всички случаи на взаимодействие на вулканизат – азотна киселина, основния продукт, т. нар. окислен вулканизат (ОВ), представлява смес от полифункционални органични продукти (ПФП) и технически въглен (сажди). Нискомолекулните дикарбоксилни киселини (НМДК) остават в азотнокиселия разтвор, извличат се с около 10% добив [4–8]. ПФП може да се използва като усилваща добавка в смеси с полихлоропрен и растежен стимулатор [17], а също и за хранителна среда на микроорганизми [18]. Техническият въглен (саждите) след активация могат да се използват за пречистване на отпадни води от производството на багрилната промишленост [19].

Експериментална част

Използвани са мленки от отпадъчни вулканизати с размер на частиците 0.4-0.5 mm. Концентрацията на азотната киселина е 63% според БДС 1357-89.

Взаимодействие на мленки от отпадъчни протекторни вулканизати с азотна киселина. Взаимодействието е осъществено при температура 60 °С и продължителност 2 часа. Реакцията е проведена в два варианта. По единия от тях се поддържа точно определена температура, съответно 60 °С, като мленките в количество 10 g се прибавят към 30 cm³ (41.7 g) азотна киселина със скорост 0.2 g/min. По втория вариант се използва екзотермичният ефект на процеса и скоростта на прибавяне на мленките се изменя от 0.5 до 2 g/min. Съотношението мленки:азотна киселина е еднакво и при двата варианта и то е приблизително 1:4 (w/w). След приключване на експеримента, реакционната маса се охлажда и филтрува. Филтратът представлява разтвор на нискомолекулни дикарбоксилни киселини в отработена азотна киселина, с преобладаващо съдържание на оксалова киселина⁶. Твърдият остатък, който е окисления вулканизат, представлява смес от полифункционални продукти (ПФП) и технически въглерод (сажди). Той се измива с вода до неутрална реакция (рН 7) и се суши до постоянна маса, след което количеството му се определя по тегловния метод. Отделянето на ПФП от саждите в него се осъществява чрез екстракция с ацетон на апарат тип "Сокслет" в продължение на 24 часа. Концентрираният впоследствие ацетонов екстракт се излива във вода, при което се образува утайка от ПФП. Тя се филтрува, промива с вода и се суши при 60 °С до постоянна маса. Саждите също се промиват с вода, сушат се и количеството им се определя по тегловния метод.

Инфрачервен анализ на изходната и получена суровина. Инфрачервената спектроскопия е направена на апарат марка Tensor 27 IR Bruker с обхват 4000 - 400 cm⁻¹. Пробите се приготвят със безводен КВг. Тълкуването на абсорбционните ивици и тяхното разпределение се основава на наличните литературни данни и на изследвания, свързани с взаимодействието на невулканизирани и вулканизирани филми от *цис*-1,4-полибутадиен с азотна киселина [9-13]. След взаимодействие с азотна киселина, в спектъра на окисления образец се появяват само ивици на поглъщане, съответстващи на новите функционални групи. Чрез светлинната адсорбция логаритъм на отношението на $A = \lg I_0/I$ на пропуснатата и преминалата светлина е направен опит за полуколичествен анализ на протичащите процеси при тези условия на взаимодействие. Използван е методът на базисната линия. Интерпретацията на спектрите е направена въз основа на литературните източници [9-13].

Резултати и обсъждане

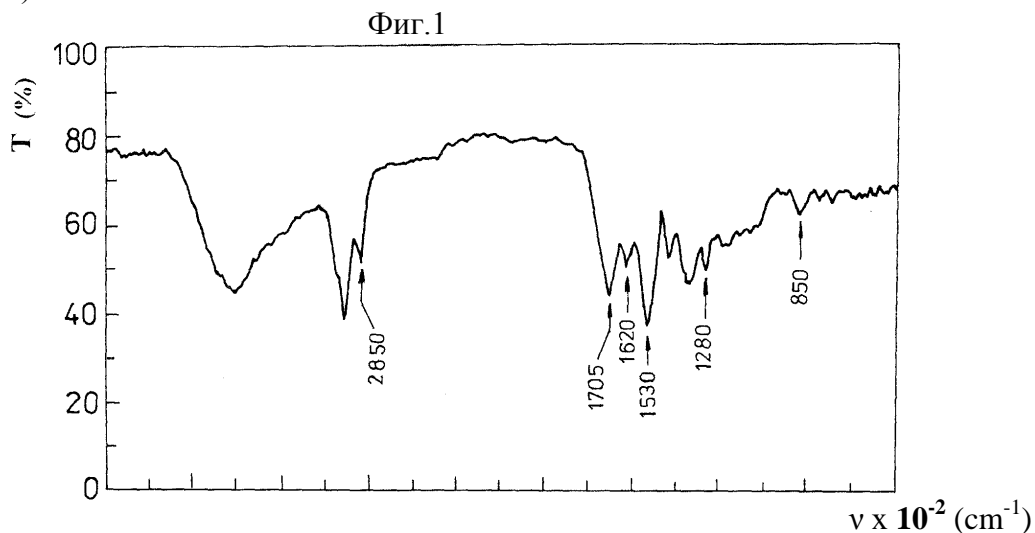
Интереса на едни автори е насочен към изучаване на устойчивостта на полимерите и в частност на бутадиеновия каучук в агресивни среди [15,16], а крайната цел на други е оползотворяване на мленки от излезли от употреба протекторни вулканизати [1-3,14]. С помощта на ИЧ-спектроскопия са доказани успоредно протичащи процеси на нитриране, окисление, структуриране и деструкция.

На таблица 1 са показани характерните ивици на изходния вулканизат.

Табл. 1 Ивици на поглъщане в изходен образец от вулканизат

Честота (ν, cm^{-1})	Вид колебание	Честота	Вид колебание
3070	$\gamma_{\text{ac}} \text{CH}_B = \text{CH}_2$	1400	$\delta \text{CH}(1,2)$
3020 – 3006	$\gamma \text{CH}_B = \text{CH}_2$	1300	$\delta \text{B-CH}_2-$
2050 – 2915	$\gamma_{\text{ac}} \text{CH}_2$	1275	$\gamma\text{-C-C-}$
2850	$\gamma_{\text{c}} \text{CH}_2$	1245	$\gamma\text{-УС-CH}_2-$
1665	$\gamma_{\text{c}}=(1,4\text{-цис})$	990	$\delta_{\text{пл.}}\text{CH}(1,2)$
1645	$\gamma_{\text{c}}=\text{C}(1,2)$	965	$\delta_{\text{пл.}}\text{CH}(1,4\text{-транс})$
1460	δCH_2	910	$\delta \text{CH}(1,2)$
		730	$\delta\text{CH}(1,4\text{-цис})$

Промяната в каучука, резултат от взаимодействието му с азотна киселина и оксиди се отчитат по появата на ивици на поглъщане съответстващи на нови функционални групи (NO_2 , OH , C=O) и по намаляващата светлинна адсорбция на съществуващите двойни връзки (Фиг.1). При такава методика на експеримента не могат да се отчетат дори полуколичествените изменения в спектъра, поради припокриване на ивиците на поглъщане съответстващи на новите функционални групи с тези на съществуващите ($1660 - 1605 \text{ cm}^{-1}$ - двойни връзки и ONO_2 , ONO групи; $860 - 835 \text{ cm}^{-1}$ – двойни връзки и ONO_2 , ONO групи и т.н.).



ИЧ-спекър на полифункционален продукт: 2850 cm^{-1} - $\nu^{\text{s}}(\text{CH}_2)$; 1705 cm^{-1} - $\nu(\text{C=O})$; 1620 cm^{-1} - $\nu^{\text{as}}(\text{NO}_2)$ в ONO_2 ; 1530 cm^{-1} - $\nu^{\text{as}}(\text{NO}_2)$ в нитропродукти; 1280 cm^{-1} - $\nu^{\text{s}}(\text{NO}_2)$ в ONO_2 ; 850 cm^{-1} - $\delta(\text{NO}_2)$ в ONO_2 .

Процесите на окислителна деструкция и нитриране обикновено протичат съвместно при взаимодействие на отработени протекторни вулканизати с азотна киселина. Съотношението между тях очевидно се определя от условията на провеждане на реакцията. Анализът на ИЧ спектри на ПФП показва, че азотът в него е свързан под формата на нитро (NO_2) и нитратестерни групи (ONO_2). Нитратестерните групи показват приблизително постоянство до $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Наличието на карбонилни групи е указание за протичането на окислителни процеси в мленките от отпадъчни вулканизати под влияние на азотната киселина.

Намаляването на относителното съдържание на нитрогрупите вероятно е свързано с

възможността за тяхната хидролиза в силно кисела среда. Известно е, че вторично свързаните нитрогрупи се хидролизират до оксимни, които се превръщат последователно в amidни и карбоксилни групи. Но тъй като съдържанието на карбонилни групи в ПФП също намалява с нарастване на температурата и времето на взаимодействие на мленките с азотна киселина, би могло да се приеме, че това е свързано с процес на декарбоксилиране. Протичането му вероятно е улеснено от присъствието на електроноакцепторни групи като NO_2 , OH групи и др., разположени на α -място спрямо карбоксилните групи. Промяната в относителното съдържание на нитратестерните групи е свързана от една страна с хомолитичното им разпадане при повишена температура, при което се отделя азотен диоксид и се образуват алкоксирадикали. Последните могат да участват в изграждане на етерни връзки и/или формиране на хидроксилни групи [12]. От друга страна, нитратестерните групи могат да се хидролизират в азотнокисела среда, при което се отделя диазотен триоксид и отново се образуват хидроксилни групи. В действителност, В ИЧ спектри на ПФП се наблюдават слабо интензивни ивици на поглъщане при 1350 cm^{-1} и $1170\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, характерни съответно за $\delta(\text{OH})$ и $\nu(\text{C}\text{--}\text{O})$ в алкохоли (фиг. 1).

ИЗВОДИ

Изучено е взаимодействието на мленки от отпадъчни протекторни вулканизати с азотна киселина. Чрез метода на ИЧ спектроскопия е направена полуколичествена оценка на формираните в него нитро-, нитратестерни и карбонилни групи. Наблюдаваните промени в съдържанието на нитро- и нитратестерни групи в зависимост от температурата са в съответствие с промените в съдържанието на свързан азот в полифункционалния продукт, което е най-високо при $60\text{ }^\circ\text{C}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авторско свидетелство, № 20483, България.
2. Г. Генов, Ив. Младенов, Юбилейна научна сесия на ВХТИ – Бургас, 4- 6.10.1974.
3. M. Dimov, S. Stoeva, S. Tsaikova. Interaction of nitric acid with rubber chunks derived from waste tires. Oxidation Communications, 31, 4, 931 – 941, (2008).
4. С. Цайкова, Н. Бояджиев. Известия высших учебных заведений, 30, №1, 1987, 98 – 102.
5. С. Цайкова, Н. Баяджиев. Азербайджанский Химический Журнал, №1, 1986, 54 – 56.
6. S. Tsaikova, N. Vojadjievq D. Bajdarov. Die Angevengte makromolekulare chemie, 1391, 1986, 39 – 48.
7. С. Цайкова, Н. Бояджиев, Ив. Младенов Журнал Прикладной Химии, 1985, 11, 2592 – 2595.
8. С. Цайкова, Международна конференция “Каучук и резина”, Москва, 27.09 – 01.10, 1994, т. 3, 671 – 680.
9. Мальшев А. И., Помагайбо А. С., Анализ резин, “Химия”, Москва, 1977, с.192
10. Тулторский И. А., Дюлмаева Т. Н., Методическое руководство, част 6 II, ИК – Спектроскопии. Институт тонкой хим. Техн., Ломоносова, Москва, 1975.
11. Джон Дайер, приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. “Химия”, Москва, 1970.
12. Спасов С., Арнаудов М., Приложение на спектроскопията в органичната химия. “Наука и изкуство”, София, 1978.
13. Силверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т., спектроскопическая идентификация органических соединений, “Мир”, Москва, 1977.

14. М. Димов, Ст. Цайкова, Д. Алексиев. Адсорбция на Cu(II) йони върху технически въглен получен при окислителна деструкция на мленки с азотна киселина. Volume IV, pp 84-86, Natural & Mathematical science. International Science conference, 4-5 June, St. Zagora, 2009.
15. Me Myrny N. L., Thornton V. q Analyt. Chem., 1959, 24, 318.
16. Ермакова И. И., Долгополски Б. А., Кропачева Е. Н., ДАН СССР, 1961, 141, №6, с. 1363-1365.
17. С. Цайкова: Окислителна Деструкция Отработанных Вулканизатов, как Способ их Утилизации. International Conference "Kautchuk i Rezina", Moscow, 1994, 3, pp. 671-680.
18. D. Zvezdova, S. Tsaikova, J. Kuzmanova, S. Vlahov, S. Antonova: IXth Конгрес на Българските Микробиолози, София, 1998, 2, pp. 45-48.
19. L. Gonsalvesh, M. Dimov, S.P. Marinov. Production of Adsorbents from "End of Life" Tyres and Characterization of Their Porous Structure. Bulgarian Chemical Communication, 2017, (in press).