

**ФРАКЦИОНЕН СЪСТАВ НА ОКИСЛЕН ВУЛКАНИЗАТ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА  
ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ НА НЯКОИ НЕГОВИ ЕКСТРАКТИ**

**Милен Димов\*, Иван Димов\*\*, Ира Танева\*\***

\* Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – 8010 Бургас, България, Фак. Природни науки, кат. “Органична химия”,

\*\* Тракийски Университет – 8600 Ямбол, България, Фак. Техника и Технологии, кат. “Хранителни технологии”  
E-mail: midimow@abv.bg

**Abstract**

Previous research has shown that in the reaction of nitric acid vulcanisates, the rubber component is oxidized, nitrated, destroyed, resulting in products soluble in solvents of different polarity.

The purpose of the present work is to obtain information on the course of these processes in waste and model vulcanisates based on butadiene rubber by examining the solubility of the resulting products in benzene and acetone. Results of nitric acid interaction of various samples of sulfur vulcanisates at 60 ° C and 80 ° C are presented, depending on the length of the process over time.

*Key words: butadiene vulcanizate, nitric acid, benzene, acetone.*

**ВЪВЕДЕНИЕ**

Предишни изследвания показват, че взаимодействието на мленки от излезли от употреба автомобилни гуми с азотна киселина (HNO<sub>3</sub>) е съпроводено с конкурентно протичащи окислително – деструктивни, структуриращи и нитриращи процеси. Доказано е, че преобладаващото влияние на едните или другите процеси зависи от контактната повърхност на частицата с азотната киселина, температурата и продължителността на взаимодействието. Установено е, че в зависимост от условията на провеждане на реакцията, каучуковата компонента на вулканизата се окислява, нитрира, деструктира в различна степен, в резултат на което се получават продукти, разтворими в различни по своята полярност разтворители [1-4,8-10].

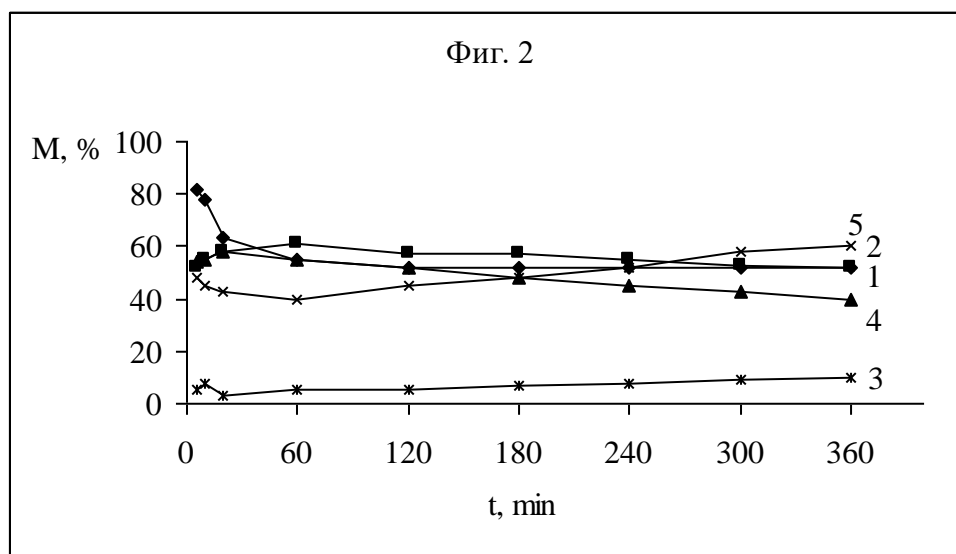
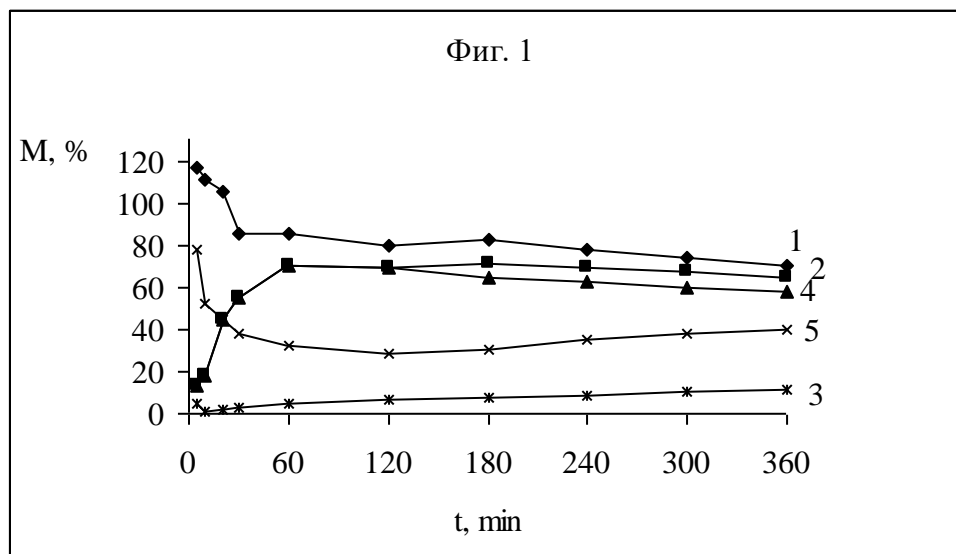
**НАЧИН НА РАБОТА**

Целта на настоящата работа е да се получи по-детайлна информация за протичането на тези процеси, чрез изследване на продуктите разтворими в неполярни и полярни разтворители (бензен и ацетон) и се изследват възможностите за приложение на някои от тях. Проведени са експерименти с моделни серни вулканизати на основата на бутадиенов каучук (ненапълнен и сажденонапълнен) и мленки от износени автомобилни гуми. Направен е опит да се установи влиянието на разтворимия в бензен продукт в качеството на добавка върху физико-механичните показатели на полиетилен висока плътност (ПЕВП).

Първоначално вулканизатите се окисляват (моделни и отпадни) с азотна киселина, при съответни условия, в резултат на което се получава окислен вулканизат (ОВ). Последния след измиване с вода и изсушаване до постоянно тегло се подлага на екстракция с органични разтворители в последователност: бензен, ацетон. Остатъкът, след извличане на разтворимите продукти – технически въглен представляващ смес от сажди, неокислен вулканизат и пепел, се суши до постоянно тегло [5,7].

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНИЯ

На фиг. 1-6 са преставени резултатите от взаимодействието с азотна киселина на различни образци от серни вулканизати при две температури (60 °C и 80 °C) в зависимост от продължителността на процеса във времето. На всички фигури промяната на масата на ОВ е изразена посредством крива 1, промяната на масите в масите на общия, бензенов и ацетонов екстракти – съответно с криви 2, 3, 4, а промяната в масата на техническия въглен – посредством крива 5.



Фигура 1 и 2.

Промяна на масата на продуктите, получени в резултат на деструкция с азотна киселина на моделен серен, ненапълнен вулканизат на основа бутадиенов каучук при температура: за фиг. 1 при 60 °C; за фиг. 2 при 80 °C, в зависимост от времетраенето на процеса. 1 – ОВ; 2 – общ органичен екстракт; 3 – бензенов екстракт; 4 – ацетонов екстракт; 5 – неразтворим остатък;

Промяната в резултат на взаимодействието на моделен серен ненапълнен вулканизат на основата на бутадиенов каучук с азотна киселина при 60 °C е

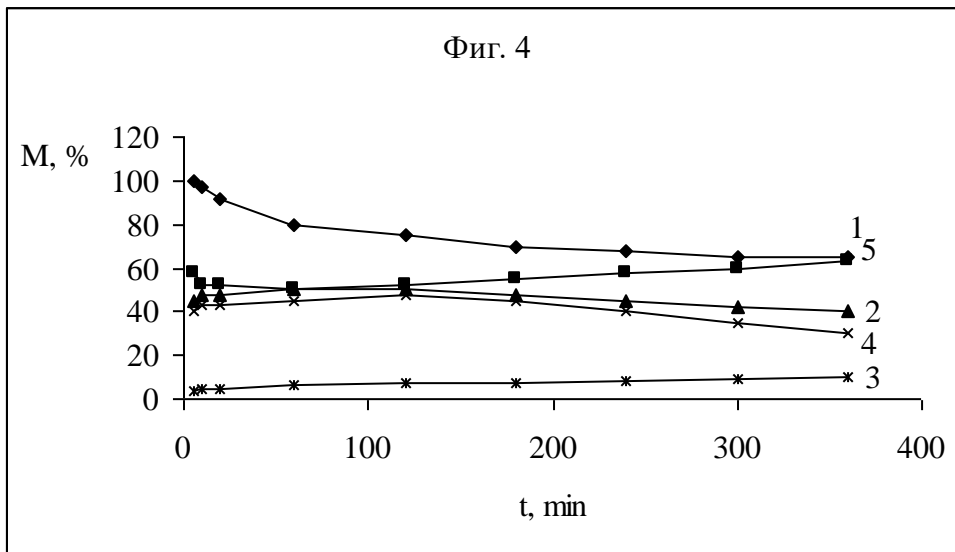
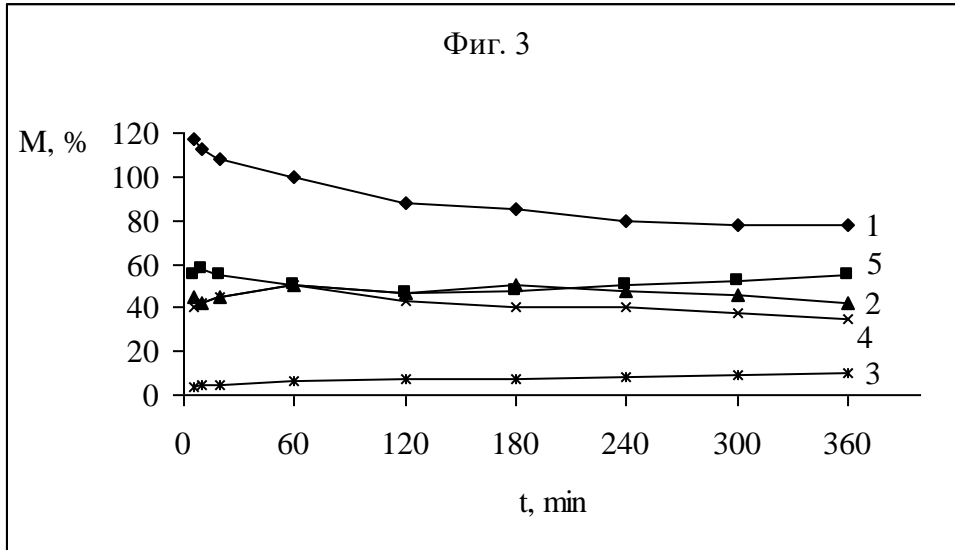
представена на фиг. 1. видно е, че в първите 5 минути от протичането на процеса масата на ОВ (крива 1) се увеличава и достига стойности от порядъка на 117 % - резултат от формирането на характерните за този процес функционални групи за сметка както на разкъсване на серните мостове, така и на остатъчните двойни връзки на вулканизата. В следващите 60 минути масата на ОВ намалява бързо (крива 1 – има стръмен характер), след което до края на взаимодействието намалява плавно до 68 %. Сумарното намаление на масата на ОВ е указание за преимуществено протичане на деструктивен процес, чиято интензивност е най – голяма в първите 60 минути.

Деструкцията е съпроводена с разкъсване на  $\sigma$ -въглерод – въглеродни връзки, получаване на нискомолекулни продукти които преминават в отработената азотна киселина в резултат на което масата на ОВ намалява. Аналогично в първите 60 минути от протичането на процеса най – интензивно се променят масите на общия органичен екстракт (крива 2) и на остатъкът представляващ нереагирал и в по- малка степен реагирал вулканизат (крива 5). Общият органичен екстракт нараства и до 180 минути взаимодействие запазва масата си, след което намалява. Той се състои преимуществено от ацетонов екстракт (крива 4), чиято маса намалява чувствително.

Първоначалното нарастване на масата на общия органичен екстракт, респективно и на ацетоновия екстракт, се обяснява с факта, че с нарастването на процеса, все по- голяма част от вулканизата се окислява до степен при която полярността му нараства до разтворим в ацетон продукт. Но с продължителността на процеса, в резултат на деструкцията, ацетоновия екстракт губи маса поради образуване на нискомолекулните продукти преминаващи в азотнокиселия разтвор. Може да се приеме, че процесът на разкъсване на връзките  $\sigma$ - въглеродни връзки протича приоритетно в по – полярната компонента, разтворимия в ацетон продукт.

Приемаме, че около всяка частица от вулканизата се натрупват продукти на реакцията, полифункционални продукти (ПФП), поради дифузионния характер на процеса твърдо тяло – течност. Този слой от ПФП екранира останалата маса от частицата (ядро) и ограничава контакта на азотната киселина с него. Външната част на този слой, поради непосредствения си контакт с киселината, продължава да се окислява и деструктира до нискомолекулни продукти оставащи в азотно – киселия разтвор. Следователно окисленият вулканизат представлява смес от относително по – малка част разтворим в ацетон продукт и относително по – голяма част неразтворим остатък (ядро).

При повишаване температурата на взаимодействие, описаните по – горе процеси силно се интензифицират (фиг.2). Натрупване на функционални групи (увеличение на масата на ОВ) не се регистрират – процесът протича мигновено (крива 1). Окисленият вулканизат губи маса интензивно в първите 30 минути, след което скоростта на деструкцията намалява. Количествата на общия органичен екстракт са занижени – указание за протичането на по – интензивна деструкция.

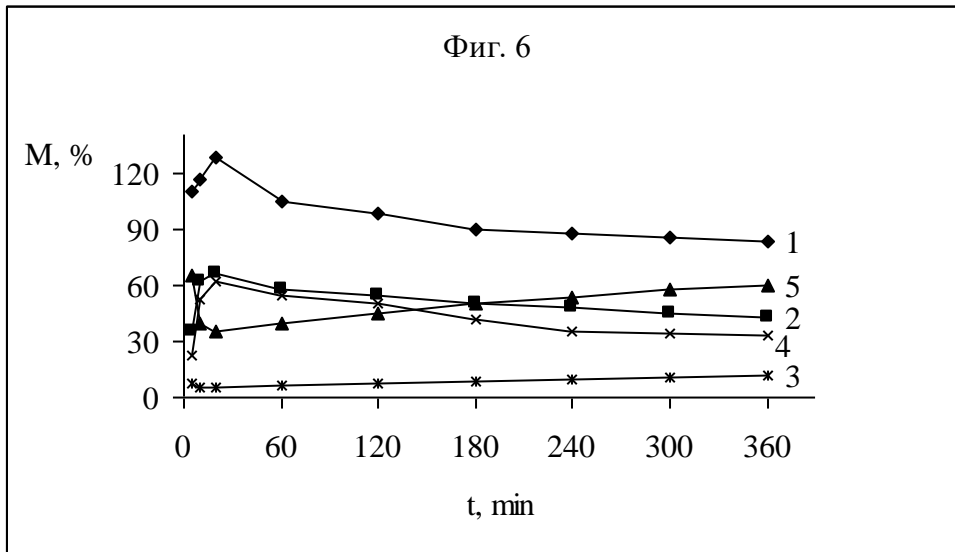
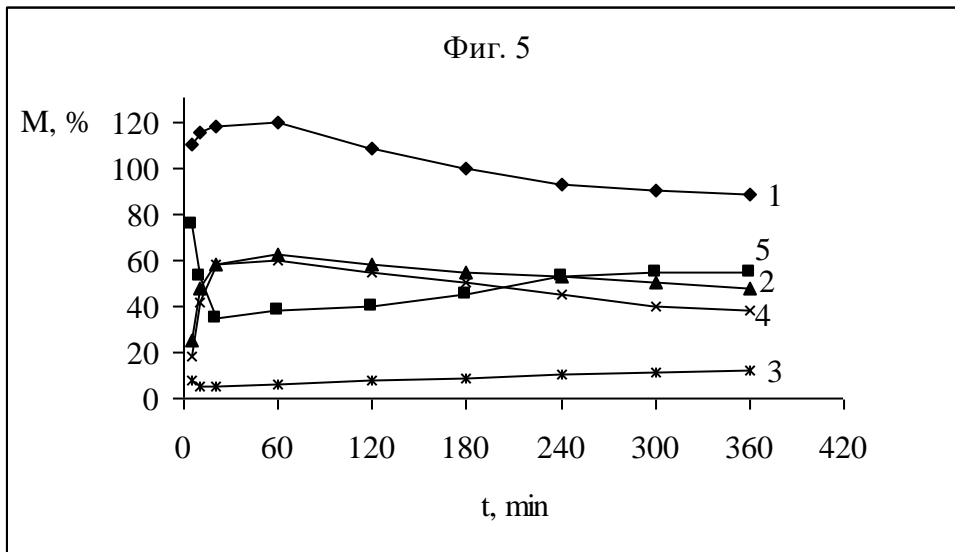


Фигура 3 и 4.

Промяна на масата на продуктите, получени в резултат на деструкция с азотна киселина на моделен серен, сажденонапълнен вулканизат на основа бутadiensов каучук при температура: за фиг. 3 при 60 °C; за фиг. 4 при 80 °C, в зависимост от времетраенето на процеса. 1 – ОВ; 2 – общ органичен екстракт; 3 – бензенов екстракт; 4 – ацетонов екстракт; 5 – неразтворим остатък;

На фиг. 3 и 4 са представени резултатите за моделен, серен, сажденонапълнен вулканизат на основа бутadiensов каучук при 60 °C и 80 °C. Съществени различия при двете температури не се наблюдават. Деструктивния процес при 80 °C протича по – интензивно, подобно на ненапълнените образци. Но в сравнение с тях при сажденонапълнените вулканизати масовите промени и при двете температури протичан забележимо по – слабо интензивно. Това може да се обясни с факта, че наличието на сажди в напълнените вулканизати води до уплътняване на материала, което до някаква степен ограничава контакта с азотната киселина. От друга страна в процеса на окислителна деструкция на вулканизата, саждите представляват относително

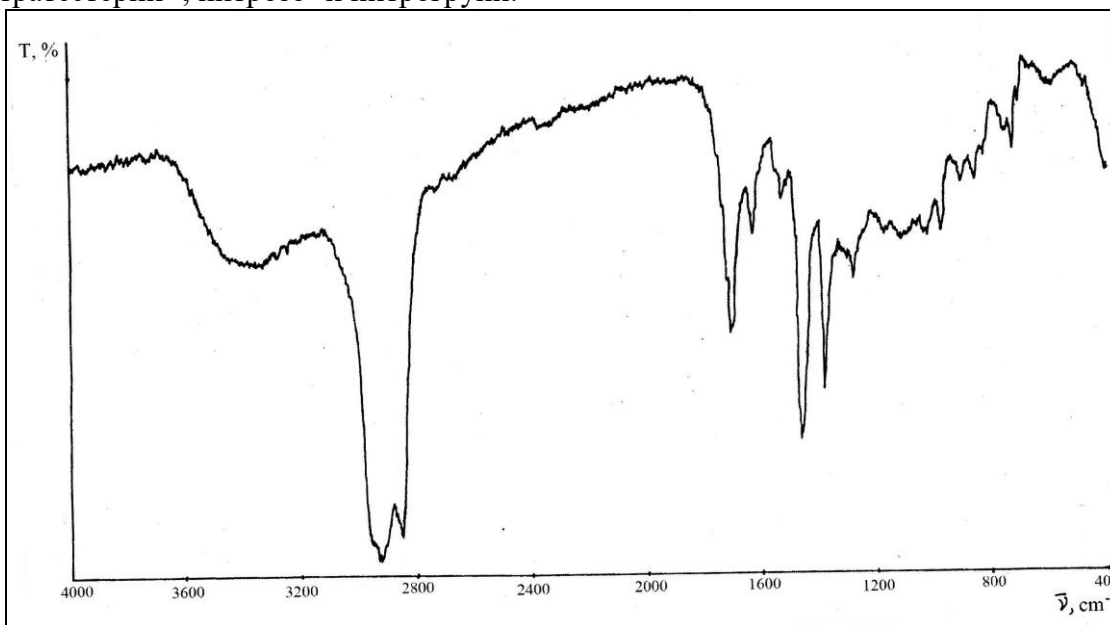
индиферентна постоянна компонента, което рефлектира върху относително по – малката загуба на маса на ОВ и относително по – голямото увеличение в масата на техническия въглерод (фиг.3,4 крива 1,5). Количеството на органичния екстракт е също слабо забележимо, защото относителното съдържание на каучуковата компонента е намалено. На фиг.5 и 6 са представени резултатите от окислителната деструкция с азотна киселина на мленки от излезли от употреба автомобилни гуми. Видно е, че ходът на кривите отразяващ промените в масата на ОВ, органичните екстракти и технически въглерод са аналогични с тези на моделите.



Фигура 5 и 6.

Промяна на масата на продуктите, получени в резултат на деструкция с азотна киселина на излезли от употреба автомобилни гуми, при температура: за фиг. 5 при 60 °С; за фиг. 6 при 80 °С, в зависимост от времетраенето на процеса. 1 – ОВ; 2 – общ органичен екстракт; 3 – бензенов екстракт; 4 – ацетонов екстракт; 5 – неразтворим остатък;

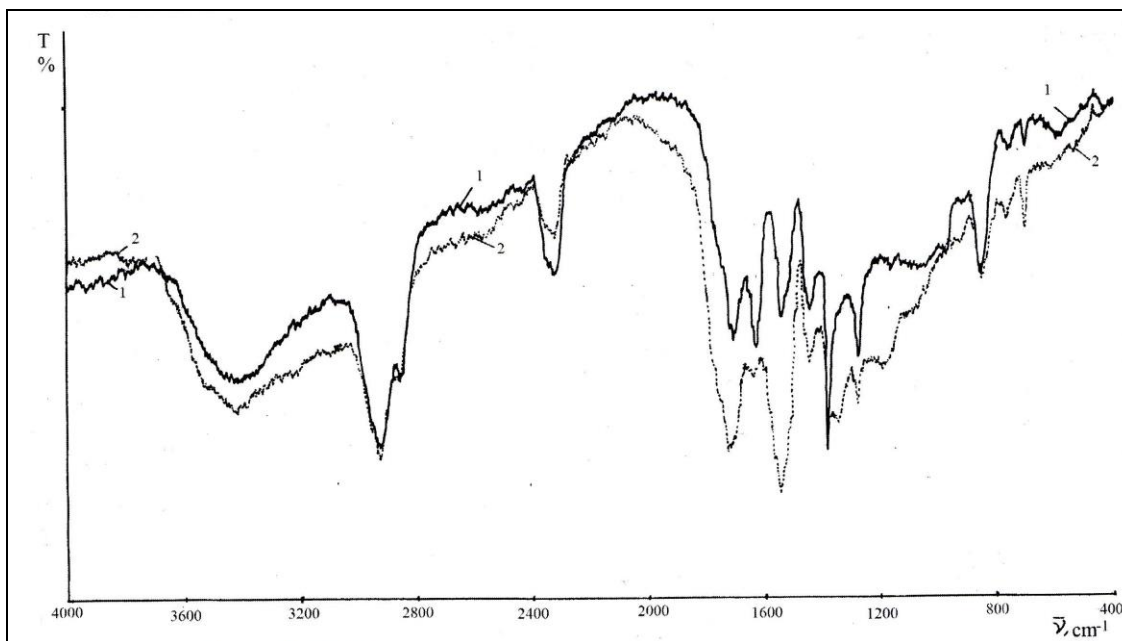
Предишни изследвания показват, че ПФП (както разтворимия в бензен, така и разтворимият в ацетон екстракт) се характеризират с химическа нееднородност. Резултатите от изследванията на ИЧ – спектри показват, че азотът е под формата на нитратестерни -, нитрозо- и нитрогрупи.



Фиг. 7. ИЧ – спектър (сух остатък), екстрахиран с бензен от ОВ получен чрез деструкция с азотна киселина на мленки от излезли от употреба автомобилни гуми

На фиг. 7 е представен спектъра на бензенов екстракт, получен чрез окисление с азотна киселина на мленки от излезли от употреба автомобилни гуми (фракция с размери 0,80 – 0,63 mm) при 20 °C в продължение на 20 минути. Налице са характерните за ПФП функционални групи изразени чрез съответните ивици на поглъщане, а именно в областта 3500 – 300  $\text{cm}^{-1}$  съответстваща на асоциирана – ОН група, 3050 – 2800  $\text{cm}^{-1}$  и около 1440  $\text{cm}^{-1}$  съответстващи на въглеродния скелет (СН, СН<sub>2</sub>, СН<sub>3</sub> групи), 1710 – 1700  $\text{cm}^{-1}$  на карбонилна група (>C=O) в алдехиди, кетони и карбонилни киселини, при 1625 – 1620  $\text{cm}^{-1}$  и 850  $\text{cm}^{-1}$  на нитратестерни групи (–ONO<sub>2</sub>), нитритестерни (–ONO) групи, при 1540 – 1520  $\text{cm}^{-1}$  и 1380  $\text{cm}^{-1}$  на асиметрично и симетрично валентно колебание на нитрогрупата (NO<sub>2</sub>) [7].

Прави впечатление, че интензитета на поглъщане на цитираните функционални групи, карбонилни -, нитро -, нитратестерни е значително по – слаб от този на въглеродния скелет. Това показва, че бензеновият екстракт е продукт на сравнително ранен стадий от протичането на окислителната деструкция.



Фиг. 8. ИЧ – спектри (сух остатък), екстрахиран с ацетон от ОВ получен чрез деструкция с азотна киселина на мленки от излезли от употреба автомобилни гуми, при температура 20 °С – крива 1; при температура 60 °С – крива 2

На фиг. 8 е представен инфрачервения спектър на ПФП – ацетонов екстракт получен чрез окисление с азотна киселина на мленки (фракция с размер 0,80 – 0,63 mm) при 20 °С (крива 1) и при 60 °С (крива 2) в продължение на 360 минути. Налице са същите ивици на поглъщане характерни за ПФП, но с повишен интензитет спрямо ивиците на поглъщане съответстващи на въглеродния скелет. Този резултат показва, че независимо от условията на получаване разтворимият в ацетон ПФП е продукт на значително напреднал стадий от окислителната деструкция на каучуковата компонента от вулканизата.

## ИЗВОДИ

Въз основа на получените резултати могат да се направят следните изводи:

1. Доказано е, че взаимодействието с азотна киселина както на моделни серни ненапълнени, така и на моделни серни сажденонапълнени вулканизати на основа бутadiensов каучук е съпроводено с конкурентно протичащи процеси на окисление, нитриране и деструкция. С повишаването на температурата и увеличаване продължителността на взаимодействие интензивността на посочените процеси се увеличава.

2. Доказано е, че интензивността на окислително – деструктивните процеси зависи от големината на контактната повърхност между изходните реагенти (мленки и  $\text{HNO}_3$ ).

3. Доказано е, че ПФП, (разтворими в бензен и ацетон фракции) се отличават с химическа нееднородност – съдържат хидроксилни-, карбонилни-, нитроестерни- и нитрогрупи. Доказано е, че разтворимият в ацетон ПФП съдържа по – голямо количество функционални групи в сравнение с ПФП разтворим в бензен.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Авторско свидетелство , № 20483, България.
2. Г. Генов, Ив. Младенов, Юбелейна научна сесия на ВХТИ – Бургас, 4 – 6.10.1974.
3. Джон Дайер, приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. “Химия”, Москва, 1970.
4. Ермакова И. И., Долгополски Б. А., Кропачева Е. Н., ДАН СССР, 1961, 141, №6, с. 1363-1365.
5. 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 & Mathematikal science. International Science conference, 4-5 June, St. Zagora, 2009.
6. Малышев А. И., Помагайбо А. С., Анализ резин, “Химия”, Москва, 1977, с.192.
7. Салимов М. А., Азербаджанский химический журнал., 1960, №3, с. 45-53.
8. Тулторский И. А., Дюлмаева Т. Н., Методическое руководство, част 6 II, ИК – Спектроскопии.Институт тонкой хим. Техн., Ломоносова, Москва, 1975.
9. Me Murry H. L., Thornton V., Analyt. Chem., 1959, 24, 318.
10. M. Dimov, S. Stoeva, S. Tsaikova: Interaction of Nitric Acid with Rubber Chunks Derived From Waste Tires. Oxidation Communications, 31, 4, 931 – 941 (2008).