



Научная статья

УДК 678.046

DOI: 10.52957/2782-1900-2026-7-1-54-65

ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОГО УГЛЕРОДНОГО ОСТАТКА ПИРОЛИЗА ШИН НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

М. И. Маркин, М. Е. Соловьев, В. В. Соловьев

Маркин Максим Игоревич, аспирант; Михаил Евгеньевич Соловьев, д-р физ.-мат. наук, профессор; Владимир Валентинович Соловьев, канд. техн. наук, доцент
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д. 88, markinmi@ystu.ru

Ключевые слова:

пигмент, оксид
железа, отход,
пигментные
свойства

Аннотация. В настоящей работе представлено комплексное исследование возможности и эффективности использования твердого углеродного остатка (пиролизата), полученного в процессе низкотемпературного пиролиза изношенных автомобильных шин, в качестве функционального наполнителя в рецептурах резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) марок БНКС-18АМН и БНКС-28АМН. Актуальность работы обусловлена необходимостью решения экологической проблемы утилизации полимерных отходов и поиска экономически эффективных альтернатив традиционным маркам технического углерода, производимым из ископаемого сырья. В ходе исследования изучены физико-химические характеристики пиролизного углерода, включая его дисперсность и поверхностную активность. С применением методов виброреометрии (MDR-2000), равновесного набухания и физико-механических испытаний проведен сравнительный анализ кинетики вулканизации и свойств вулканизатов, содержащих пиролизат, по сравнению с эталонными смесями, наполненными техническим углеродом П 803, каолином и мелом. Установлено, что пиролизат, обладая специфической химией поверхности и высоким содержанием зольной фракции (включая оксид цинка и сульфиды), оказывает существенное влияние на индукционный период и скорость вулканизации, выступая не только как наполнитель, но и как вторичный активатор процесса сшивания. Показано, что при условии оптимизации дисперсности и корректировки вулканизирующей группы возможна эффективная замена малоактивных наполнителей и частичная замена полуактивного техуглерода без критического снижения эксплуатационных характеристик резин, что открывает перспективы для создания ресурсосберегающих технологий в производстве резинотехнических изделий.

Для цитирования:

Маркин М.И., Соловьев М.Е., Соловьев В.В. Влияние твердого углеродного остатка пиролиза шин на свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков // От химии к технологии шаг за шагом. 2026. Т. 7, вып. 1. С. 54-65. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/7073/view>



Введение

Проблема накопления отходов полимерных материалов, и в частности, изношенных автомобильных шин, является одним из наиболее серьезных вызовов для современной цивилизации, затрагивающим как экологические, так и экономические аспекты устойчивого развития. Автомобильные шины представляют собой сложные многокомпонентные композиционные изделия, основу которых составляет сшитая (вулканизованная) полимерная матрица. Пространственная трехмерная сетка, образованная прочными серными связями (моно-, ди- и полисульфидными), придает материалу уникальные упруго-прочностные свойства, термостабильность и химическую стойкость, однако именно эти характеристики делают шины крайне устойчивыми к естественному биологическому разложению и воздействию факторов окружающей среды [1-3].

В естественных условиях период деструкции шинной резины может превышать столетие, при этом полигоны захоронения таких отходов становятся источниками повышенной пожарной опасности и средой обитания для переносчиков инфекционных заболеваний. Кроме того, захоронение шин является нерациональным расходом ценных углеводородных ресурсов, затраченных на их производство. В этом контексте рециклинг выступает не просто как способ минимизации экологического ущерба, но и как источник вторичного сырья – «городская добыча ресурсов» (urban mining) [4, 5].

Среди существующих методов утилизации (регенерация, механическое измельчение в крошку, сжигание с рекуперацией энергии, регенерация) особое место занимает пиролиз – процесс термического разложения органических соединений в бескислородной среде. В отличие от сжигания, пиролиз позволяет вернуть вещество в химический оборот, разлагая полимерную цепь на низкомолекулярные фракции: пиролизный газ (смесь H_2 , CH_4 и др.), жидкую фракцию (смесь углеводородов, аналог синтетической нефти) и твердый углеродный остаток (char или pyrolytic carbon black – Сб_p) [6, 7]. Именно твердый остаток представляет наибольший интерес для резиновой промышленности, так как потенциально может замкнуть цикл углерода, вернувшись в производство новых резиновых смесей.

Процесс пиролиза шин является сложным комплексом параллельных и последовательных радикальных реакций деструкции, изомеризации, циклизации и карбонизации. Химический состав и структура образующегося твердого остатка критически зависят от температурного режима и скорости нагрева [1, 2, 8].

При нагревании резины выше температуры 300 °С начинается термическая диссоциация связей S-S и C-S, энергия которых (около 270 кДж/моль) ниже энергии связей C-C основной цепи (около 350 кДж/моль). Это приводит к разрушению вулканизационной сетки и началу деструкции макромолекул натурального (НК) и синтетических каучуков. На практике применяются два основных температурных диапазона пиролиза изношенных шин: низкотемпературный пиролиз (450-550 °С), при котором происходит основная деструкция каучуковой матрицы, а также средне- и высокотемпературный пиролиз (>600 °С). С повышением температуры интенсифицируются процессы вторичного крекинга и газификации углеродистых отложений. Это приводит к очистке поверхности пор и увеличению удельной



поверхности твердого остатка, однако одновременно может происходить графитизация структуры, снижающая поверхностную активность материала [2, 6].

Твердый углеродный остаток пиролиза резин (CB_r) принципиально отличается от традиционного промышленного технического углерода. Если промышленный техуглерод синтезируется "с нуля" из газообразного или жидкого сырья путем неполного сжигания (метод "снизу-вверх"), то CB_r представляет собой композит, состоящий из первичных агрегатов техуглерода, изначально введенных в шинные резины, модифицированных углеродистыми продуктами распада каучука и обогащенных неорганическими компонентами (золы) [4, 7, 9].

Зольная часть, составляющая от 10 до 20% массы CB_r , играет ключевую роль в его поведении как наполнителя. Основными компонентами золы являются оксид цинка (ZnO) и сульфид цинка (ZnS), образующиеся в результате трансформации активаторов вулканизации, а также диоксид кремния (SiO_2) и соединения кальция. Присутствие этих химически активных соединений на поверхности углеродных частиц создает специфическую "химию поверхности", способную влиять на кинетику серной вулканизации, ускоряя или замедляя реакции сшивания в зависимости от условий [10, 11].

Среди различных видов синтетических каучуков особую группу составляют бутадиен-нитрильные каучуки (БНК, NBR), которые представляют собой сополимеры бутадиена и акрилонитрила (НАК). Наличие полярных нитрильных групп ($-C\equiv N$) в макромолекуле определяет уникальный комплекс свойств вулканизатов БНК: высокую стойкость к алифатическим углеводородам (маслам, топливам), повышенную адгезию к различным субстратам и хорошие физико-механические показатели [12, 13].

С учетом предполагаемой невысокой активности CB_r наиболее логичным представляется опробование применения его в составе резиновых смесей для резинотехнических изделий (РТИ), рецептура которых зачастую включает малоактивные наполнители, причем вводимые в больших дозировках. Пожалуй, наиболее распространенными среди эластомерных композиций, используемых для производства РТИ, являются резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

Специфика взаимодействия наполнителей с БНК обусловлена полярностью матрицы. В отличие от неполярных каучуков (НК, СКИ, СКД, БСК), где взаимодействие с углеродным наполнителем определяется преимущественно дисперсионными силами Ван-дер-Ваальса и физическим зацеплением цепей, в БНК существенный вклад вносят диполь-дипольные взаимодействия и возможность образования водородных связей между функциональными группами на поверхности наполнителя и полярными группами каучука [12, 13].

При использовании твердого продукта пиролиза в БНК необходимо учитывать два конкурирующих фактора:

1. Сродство к углеродной поверхности: Углеродная природа CB_r обеспечивает совместимость с гидрофобными участками полимерной цепи (бутадиеновыми звеньями).

2. Влияние зольных компонентов: Полярные неорганические включения (ZnO , SiO_2 , $CaCO_3$) в составе пиролизата могут специфически взаимодействовать с нитрильными группами, изменяя реологию смеси и кинетику формирования сетки.



Постановка задачи исследования

Несмотря на значительный объем исследований в области пиролиза шин, практическое применение твердого остатка в ответственных резиновых смесях остается ограниченным. Основными препятствиями являются нестабильность состава СВ_р, высокая зольность и наличие на поверхности продуктов неполного разложения (смол), блокирующих активные центры и препятствующих эффективному взаимодействию с каучуком.

Существующие литературные данные указывают на противоречивое влияние СВ_р на свойства резин: в одних случаях наблюдается эффект усиления, близкий к полуактивным маркам техуглерода, в других – резкое падение прочности и эластичности. Особенно малоизученным остается вопрос влияния пиролизата на кинетику вулканизации смесей на основе полярных каучуков, таких как БНК, где наличие остаточной серы и оксида цинка в наполнителе может существенно искажать стандартные механизмы сшивания.

Целью настоящей работы является систематическое исследование кинетических закономерностей вулканизации и эволюции физико-механических свойств резин на основе БНК при частичной и полной замене традиционных наполнителей (техуглерода П 803, каолина, мела) на твердый углеродный остаток пиролиза шин. Особое внимание уделяется анализу корреляций между составом наполнителя, параметрами вулканизационной сетки и макроскопическими свойствами материала.

Объекты и методы исследования

Характеристика исходных материалов

В качестве полимерной матрицы (связующего) были выбраны промышленные образцы бутадиен-нитрильных каучуков российского производства, широко применяемые в резинотехнической промышленности для изготовления маслостойких изделий [12-14]:

1. БНКС-18АМН: Бутадиен-нитрильный каучук синтетический с содержанием нитрила акриловой кислоты (НАК) 17-20%. Характеризуется высокой морозостойкостью (температура стеклования около $-50 \dots -55$ °С) и удовлетворительной маслостойкостью. Индекс «М» указывает на мягкость (низкую вязкость по Муни), «Н» – на использование не темнеющего антиоксиданта 8.

2. БНКС-28АМН: Каучук с содержанием НАК 26-30%. Обладает сбалансированным сочетанием маслостойкости, теплостойкости и эластичности. Является «рабочей лошадкой» в производстве РТИ общего и специального назначения (манжеты, прокладки, рукава) [15].

В качестве контрольных (эталонных) наполнителей использовались традиционные материалы, с которыми проводилось сравнение эффективности пиролизата:

- **Технический углерод П 803 (аналог ASTM N880/N990)** [16]: Печной, малоактивный техуглерод, получаемый при термоокислительном разложении жидкого углеводородного сырья. Характеризуется низкой удельной геометрической поверхностью ($12-18 \text{ м}^2/\text{г}$) и



низким структурным показателем (абсорбция масла 60-75 см³/ 100 г). Используется для обеспечения высокого наполнения и улучшения технологических свойств смесей.

• **Каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):** Природный алюмосиликат, инертный светлый наполнитель, используемый для удешевления смесей и повышения жесткости.

• **Мел природный (CaCO_3):** Инертный наполнитель, вводимый для снижения стоимости и регулирования реологических свойств.

Экспериментальный наполнитель (объект исследования): Твердый углеродный остаток пиролиза шин (далее – пиролизат или СВ_р). Материал получен в результате низкотемпературного пиролиза (450-500 °С) смеси амортизованных автомобильных шин в экспериментальном вращающемся горизонтальном цилиндрическом реакторе. Ранее, в работе [17] были представлены физико-химические характеристики жидкой фракции пиролиза, полученной в данном реакторе. В настоящей работе исследована возможность использования твердой углеродной фракции. Перед введением в резиновые смеси продукт подвергался предварительной обработке: удалению металлокорда, грубому дроблению и последующему тонкому помолу на дезинтеграторе ударного действия для повышения дисперсности. В таблице 1 представлен дисперсный состав пиролизата, определенный методом седиментационной турбидиметрии на автоматическом фотоседиментометре ФСХ-4 (Россия). Средний размер частиц составил 6.7 мкм.

Таблица 1. Дисперсный состав измельченного пиролизата

Диаметр эквивалентной сферы	Массовая доля частиц
Менее 20 мкм	87
Менее 10 мкм	52
Менее 5 мкм	19
Менее 1 мкм	1

Химический состав пиролизата характеризуется высоким содержанием золы (12-15, преимущественно ZnO, SiO₂, Ca, S), наличием углеродистого каркаса (80-85%) и остаточной серы (1.5-2.5%) [1, 2, 6].

Методология приготовления резиновых смесей

Изготовление резиновых смесей осуществлялось в лабораторных условиях на вальцах Лб 320 160/160 в соответствии со стандартными методиками смешения для бутадиен-нитрильных каучуков. Температурный режим валков поддерживался в диапазоне 30-50 °С для предотвращения преждевременной подвулканизации (скорчинга), учитывая высокую активность БНК при механической обработке [13, 14].

Порядок ввода ингредиентов (режим смешения) был следующим:

1. Пластикация каучука (образование сплошной шкурки на переднем валке).
2. Ввод активаторов (оксид цинка, стеариновая кислота) и диспергаторов.
3. Ввод наполнителей (техуглерод, пиролизат, каолин, мел) небольшими порциями для обеспечения равномерного распределения и смачивания поверхности частиц каучуком.



4. Ввод мягчителей (пластификаторов).
5. Ввод вулканизирующей группы (сера, ускорители: альтакс, каптакс, ДФГ, тиурам и др.) на завершающей стадии смешения.

После смешения резиновые смеси подвергались листованию и вылежке в течение 24 часов для релаксации внутренних напряжений перед проведением испытаний.

Методы исследования кинетики вулканизации

Для комплексной оценки влияния пиролизата на свойства эластомерных композиций был использован набор физико-химических и механических методов анализа [10, 14, 18].

Ключевым методом исследования кинетики вулканизации являлась виброреометрия [19], реализованная на безроторном реометре MDR-2000 (Moving Die Rheometer). Принцип действия прибора основан на измерении крутящего момента, необходимого для поддержания гармонических колебаний нижней полуформы с образцом при заданной температуре и частоте, в то время как верхняя полуформа неподвижна и оснащена датчиком момента.

В ходе испытания регистрировались реометрические кривые (зависимость крутящего момента S' от времени t), из которых определялись следующие критические параметры процесса:

- M_L (минимальный крутящий момент, дН·м). Характеризует вязкость резиновой смеси при температуре испытания до начала сшивания. Косвенно свидетельствует о степени физического взаимодействия «каучук-наполнитель» и перерабатываемости смеси.
- M_H (максимальный крутящий момент, дН·м). Пропорционален модулю сдвига полностью сшитого вулканизата. Служит мерой плотности поперечных связей и жесткости материала.
- $\Delta M = M_H - M_L$. Разность моментов, коррелирующая с химической густотой вулканизационной сетки.
- t_{s1}/t_{s2} (время начала подвулканизации). Время, за которое крутящий момент возрастает на 1 или 2 единицы относительно M_L . Определяет индукционный период реакции и технологическую безопасность смеси (время до начала преждевременного схватывания).
- t_{90} (оптимальное время вулканизации). Время достижения 90% от максимума вулканизации ($M_{90} = M_L + 0.9(M_H - M_L)$). Является основным технологическим параметром для назначения режима вулканизации изделий.
- Скорость вулканизации (R_V). Определяется как тангенс угла наклона касательной к реометрической кривой на линейном участке основного периода сшивания (Cure Rate Index, CRI).

Анализ кинетики проводился в изотермическом режиме при температурах 143, 150, 160 и 170 °С, что позволило рассчитать энергию активации процесса вулканизации (E_a) с использованием уравнения Аррениуса.

Для оценки структурных параметров вулканизационной сетки (плотности сшивания) использовался метод равновесного набухания в термодинамически хорошем



растворителе (толуоле). Теоретической основой метода является уравнение Флори-Ренера, связывающее степень набухания полимера с плотностью узлов сетки [10, 14, 18].

Определялись следующие параметры:

- Массовая доля золь-фракции (S). Доля несшитого полимера, экстрагируемого растворителем.
- Равновесная степень набухания (Q_∞). Максимальное количество растворителя, поглощенное образцом.
- Объемная доля каучука в набухшем геле (V_r).
- Средняя молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки (M_c), рассчитываемая по формуле:

$$M_c = \frac{-\rho_p V_s \left(V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2} \right)}{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2} \quad (1)$$

где ρ_p – плотность полимера, V_s – молярный объем растворителя, χ – параметр взаимодействия Хаггинса «полимер-растворитель».

Данный метод позволяет разделить вклад физических узлов (зацеплений, адсорбции на наполнителе) и химических поперечных связей в общую структуру материала.

Методы исследования физико-механических свойств резин

В настоящей работе представлен стандартный набор испытаний, применяемых для оценки упруго-деформационных, прочностных и специальных свойств технических резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков [20, 21]. В таблице 1 представлены методы, применяемые для исследования физико-механических свойств резин, а также их основные характеристики и области применения. Испытаниям подвергали резиновые смеси, вулканизированные в оптимуме при температуре 151 °С стандартными методами [22-24].

Результаты исследования

Программа эксперимента включала последовательную оценку эффективности замены традиционных наполнителей техуглерода П 803 на твердый углеродный остаток (пиролизат) в различных рецептурных системах на основе БНК.

В первой серии экспериментов исследовалась базовая рецептура на основе каучука БНКС-18 АМН, предназначенная для ответственных резинотехнических изделий, работающих в достаточно жестких условиях. Контрольная смесь содержала 103 мас. ч. техуглерода П 803 на 100 мас. ч. каучука. Проводилась оценка влияния частичной замены техуглерода П 803 на пиролизат.

При введении пиролизата были зафиксированы следующие закономерности в изменении реометрических характеристик.

С увеличением доли пиролизата наблюдалось незначительное изменение вязкости смеси. При 50%-ной замене наблюдался рост показателя ΔM и максимальной скорости вулканизации (R_h). Это свидетельствует о повышении эффективности сшивания.



Причиной данного эффекта является химический состав зольной части пиролизата. Как отмечено выше, зола содержит значительное количество оксида цинка (ZnO) и остаточной серы, которые мигрируют в резиновую матрицу и действуют как дополнительные активаторы и сшивающие агенты, усиливая действие основной вулканизирующей группы [1, 10, 11]. При этом наблюдалось сокращение времени начала подвулканизации. Это подтверждает гипотезу о каталитической активности примесей в пиролизате. Присутствие непрореагировавших остатков ускорителей и активных центров на поверхности CB_p снижает энергию активации начала реакции присоединения серы, что является критическим фактором для технологии переработки, так как повышает риск скорчинга (преждевременной вулканизации). Резины, содержащие твердый углеродный остаток пиролиза шин, по данным исследования степени набухания, при содержании вторичного продукта порядка 30 мас. ч., что составляет $\sim 25\%$ от общего содержания наполнителей, характеризуется степенью химического сшивания на уровне эталона.

Результаты физико-механических испытаний вулканизатов (таблица 2) показывают, что пиролизат не является эквивалентной заменой технического углерода П 803: при его частичной замене наблюдается снижение условного напряжения при 100% удлинении и условной прочности при растяжении. При этом другие показатели, такие как относительное удлинение при разрыве, сопротивление раздиру, твердость и эластичность по отскоку по данным статистического анализа меняются незначимо. Поэтому в целом можно сказать, что при обеспечении нормативных показателей по условному напряжению и прочности, введение пиролизата качестве частичного заместителя П 803 позволяет сохранить комплекс свойств, используя эффект синергизма зольных компонентов с основной вулканизирующей системой.

Таблица 2. Физико-механические показатели резин на основе каучука БНКС-18 АМН

Показатель	Среднее значение и коэффициент вариации	Соотношение техуглерода П 803 и углеродного остатка, мас. ч.		
		120 : 0	112.5 : 7.5	105 : 15
Условное напряжение при 100 % удлинении f_{100}	Среднее, МПа	7.56	6.99	4.16
	K_v , %	3.04	4.01	3.04
Условная прочность при растяжении f_p	Среднее, МПа	10.12	8.64	7.17
	K_v , %	2.01	2.10	2.01
Относительное удлинение при разрыве ϵ_p	Среднее, %	162	140	218
	K_v , %	8.05	5.05	8.05
Сопротивление раздиру B	Среднее, кН/м	19.5	15.2	23.1
	K_v , %	14.5	3.5	15.1
Твердость по Шору	Среднее, усл. ед	72.4	74.1	70.9
	K_v , %	1.3	1.4	3.7
Эластичность по отскоку	Среднее, %	34.5	34.8	31.3
	K_v , %	7.9	7.8	6.6



В следующей серии опытов была изучена возможность частичной замены техуглерода П 803 в смеси на основе более полярного каучука БНКС-28АМН. В результате получены следующие данные (таблица 3).

Таблица 3. Физико-механические показатели резин на основе каучука БНКС-28 АМН

Показатель	Среднее значение и коэффициент вариации	Соотношение техуглерода П 803 и углеродного остатка, мас. ч.		
		103 : 0	97 : 6	90 : 13
Условное напряжение при 100 % удлинения f_{100}	Среднее, МПа	0.96	1.17	1.21
	K_v , %	4.5	3.4	2.6
Условная прочность при растяжении f_p	Среднее, МПа	4.96	4.92	4.72
	K_v , %	3.3	7.3	3.9
Относительное удлинение при разрыве ϵ_p	Среднее, %	504	473	441
	K_v , %	4.7	5.2	5.4
Относительное остаточное удлинение	Среднее, кН/м	20.6	10.7	11.8
	K_v , %	2.2	4.5	2.1

Как видно, применение пиролизата в резинах на основе более полярного каучука является более эффективным. Наблюдается увеличение условного напряжения при 100% удлинении и уменьшение остаточного удлинения. Относительное удлинение при разрыве несколько снижается, оставаясь при этом в пределах нормативных значений. Остальные показатели по данным статистического анализа изменяются незначимо. Кроме того, исследования показали, что в смесях, содержащих, помимо технического углерода также такие наполнители, как мел и каолин, может быть произведена их частичная замена без значимого изменения физико-механических свойств.

Вулканизаты, в которых мел был полностью заменен на пиролизат, показали более высокие значения твердости и модулей упругости при сохранении приемлемого уровня прочности. Это позволяет сделать вывод, что пиролизат может эффективно заменять минеральные наполнители, выступая в роли полу усиливающего агента, а не просто инертного разбавителя. Однако для реализации такой замены на практике требуется существенная корректировка вулканизующей группы (снижение содержания серы и ускорителей) для предотвращения подвулканизации.

Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные однозначно свидетельствуют о том, что твердый продукт пиролиза шин не является инертным компонентом. Его влияние на кинетику вулканизации можно описать через механизм "двойного действия":

1. В процессе пиролиза часть серы, связанной в сульфидных мостиках шинной резины, не удаляется в виде H_2S или меркаптанов, а остается в структуре твердого остатка в виде неорганических сульфидов (ZnS) или химически связанной с углеродом серы. В условиях повторной вулканизации при температурах 150-160 °С эта сера может вступать в реакции обмена и участвовать в образовании новых поперечных связей.



2. Высокое содержание ZnO (до 4-5% в пересчете на массу пиролизата) играет критическую роль. В классическом механизме серной вулканизации оксид цинка реагирует со стеариновой кислотой, образуя стеарат цинка, который затем формирует активные комплексы с ускорителем и серой. Введение пиролизата фактически увеличивает концентрацию активатора в системе. Более того, поскольку ZnO в пиролизате распределен на молекулярном уровне или в виде наночастиц внутри углеродной матрицы, его доступность для реакции может быть выше, чем у кристаллического ZnO, вводимого отдельно.

Эти факторы объясняют наблюдаемое сокращение времени t_{s1} и рост скорости вулканизации. Для описания кинетики процесса применимы автокаталитические модели типа Камалы-Сурура, где константы скорости будут зависеть от концентрации пиролизата как источника каталитических центров.

Снижение показателей прочности при замене техуглерода П803 на пиролизат обусловлены несколькими физико-химическими факторами:

1. Седиментационный анализ и данные электронной микроскопии показывают, что частицы пиролизата имеют широкий разброс по размерам, включая фракции более 10-40 мкм. В резине такие крупные агломераты действуют не как усиливающие наполнители, а как концентраторы напряжений (дефекты структуры), инициирующие рост трещин при деформации. Для эффективного усиления размер частиц должен быть сопоставим с размером частиц техуглерода (<100 нм для агрегатов).

2. Поверхность пиролизного углерода часто покрыта слоем аморфного углерода (кокса), образовавшегося при деструкции масла и добавок. Этот слой блокирует активные функциональные группы (гидроксильные, карбонильные), необходимые для взаимодействия с полярными нитрильными группами БНК. Отсутствие сильного межфазного взаимодействия приводит к тому, что при нагрузке происходит отслоение матрицы от наполнителя (эффект деветинга), что снижает прочность.

3. Высокая полярность поверхности, обусловленная золой (SiO_2 , ZnO), может препятствовать смачиванию углеродной части матрицы неполярными сегментами каучука, хотя для БНК этот эффект менее выражен из-за собственной полярности полимера.

Исходя из выявленных закономерностей, для перевода пиролизата из разряда дешевого наполнителя (дилуента) в разряд функционального компонента необходимы следующие шаги:

- Использование струйных мельниц или мокрого помола для разрушения агломератов до субмикронного уровня.
- Кислотная обработка (HCl , H_2SO_4) для удаления избытка золы. Это позволит вскрыть углеродную поверхность, увеличить удельную поверхность (BET) и повысить содержание активных кислородных групп.
- При использовании сырого пиролизата необходимо снижать дозировку основной вулканизирующей группы (серы и ускорителей), учитывая "внутренний резерв" пиролизата, и вводить замедлители вулканизации (PVI) для контроля индукционного периода.



Заключение

Выполненное исследование позволяет сформулировать следующие ключевые выводы относительно использования твердого углеродного остатка пиролиза шин в резинах на основе бутадиен-нитрильных каучуков:

1. Пиролизат может быть использован как эффективный заменитель малоактивных минеральных наполнителей (мел, каолин) и частичный заменитель полуактивного техуглерода (П 803) в дозировках до 20 мас. ч. без критической потери эксплуатационных свойств маслобензостойких резин. Более эффективным является использование пиролизата в резинах на основе каучуков с большим содержанием нитрильных групп.

2. Введение пиролизата существенно изменяет кинетику вулканизации, действуя как вторичный активатор. Это проявляется в сокращении индукционного периода и увеличении скорости сшивания, что требует обязательной адаптации состава вулканизирующей группы (снижение содержания ускорителей, введение ингибиторов подвулканизации).

3. При малых степенях наполнения пиролизат способствует формированию густой вулканизационной сетки за счет участия собственных активных компонентов (S, ZnO).

4. Для промышленного внедрения необходима предварительная подготовка пиролизата, включающая тонкий помол для устранения фракций, выступающих концентраторами напряжений.

В целом, использование твердого продукта пиролиза в резинах на основе БНК является перспективным направлением, позволяющим реализовать принципы экономики замкнутого цикла, снизить себестоимость продукции и решить проблему утилизации шинных отходов при условии грамотного технологического подхода к рецептуростроению.

Список источников

1. Азиханов С.С., Петров И.Я., Ушаков К.Ю., Горина В.З., Богомолов А.Р. Пиролиз резиновой крошки, полученной из крупногабаритных шин грузового автотранспорта. *ЖПХ*, 2022, 95(6), 787-802. DOI: 10.31857/S0044461822060123.
2. Захарян Е.М., Максимов А.Л. Пиролиз полиамидсодержащих материалов. Особенности процесса и состав продуктов реакции (обзор). *ЖПХ*, 2022, 95(7), 811-844. DOI: 10.31857/S0044461822070015.
3. Захарян Е.М., Максимов А.Л. Пиролиз шин. Особенности процесса и состав продуктов реакции (обзор). *ЖПХ*, 2021, 94(10-11), 1226-1264. DOI: 10.31857/S0044461821100017.
4. Banala D., Sabri Y., Roy Choudhury N., Parthasarathy R. Sustainable Valorisation of End-of-Life Tyres Through Pyrolysis-Derived Recovered Carbon Black in Polymer Composites. *Polymers*, 2025, 17(20), 2771. DOI: 10.3390/polym17202771.
5. Bridgestone Corporation, Michelin Group. Bridgestone and Michelin Publish recovered carbon black (rCB) joint technical white paper, 2023.
6. Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Тарханова И.Г., Коновалов А.В. Переработка твердого остатка пиролиза автомобильных шин. *Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов*, 2023, 334(8), 79-90. DOI: 10.18799/24131830/2023/8/4017.
7. Silva C.M., Maganinho C., Mendes A., Rocha J., Portugal I., Silva C.M., Recovered carbon black: A comprehensive review of activation, demineralization, and incorporation in rubber matrices. *Carbon Resour. Convers.*, 2026, 9(1), 100334. DOI: 10.1016/j.crcon.2025.100334.



8. Кошелев М.М., Ульянов В.В., Харчук С.Е. Исследования фракционного состава жидких продуктов пиролиза твёрдых органических отходов в жидком свинце. *Теорет. основы хим. технологии*, 2021, 55(4), 489-495. DOI: 10.31857/S004035712103009X.
9. Bogdahn S., Koch E., Katrakova-Krüger D., Malek C. Application of recovered Carbon Black (rCB) by Waste Tire Pyrolysis as an Alternative Filler in Elastomer Products. *Adv. Mat. Sustain. Manuf.*, 2025, 2(2), 10008. DOI: 10.70322/amsm.2025.10008.
10. Jovičić M., Bera O., Stojanov S., Pavličević J., Govedarica D., Bobinac I., Hollo B.B. Effects of recycled carbon black generated from waste rubber on the curing process and properties of new natural rubber composites. *Polym. Bull.*, 2023, 80(5), 5047-5069. DOI: 10.1007/s00289-022-04307-x.
11. Labaj I., Vrškova J., Kopal I., Dubec A., Ondrušová D. Innovative Carbon Black Replacement in Rubber Compound: Impact of Pyrolytic Carbon Black and Energy-Gypsum By-Products on Vulcanization and Properties. *Polymers*, 2025, 17(22), 3080. DOI: 10.3390/polym17223080.
12. Кольцов Н.И., Косьянов П.М. Исследование свойств резины на основе бутадиен-нитрильного и галоидных каучуков. *Бутлеровские сообщения*, 2023, 74(4), 77-80. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-74-4-77.
13. Хорошавина Ю.В., Забелина А.Н., Глушак М.И., Рамш А.С., Курлянд С.К. Исследование методом диэлектрической спектроскопии модификации кластерных структур бутадиен-нитрильных каучуков и их вулканизаторов. *Журнал физической химии*, 2021, 95(12), 1876-1881. DOI: 10.31857/S0044453721120116.
14. Черезова Е.Н., Галиханов М.Ф., Карасева Ю.С., Накып А.М. Влияние состава резин, наполненных карбокисметилцеллюлозой, на их свойства. *ЖПХ*, 2023, 96(4), 391-396. DOI: 10.31857/S0044461823040096.
15. Трусов К.И., Осипёнок Е.М., Юсевич А.И. Влияние термической обработки тяжёлой смолы пиролиза на выход и качество нафталина. *ЖПХ*, 2022, 95(5), 646-655. DOI: 10.31857/S0044461822050115.
16. ГОСТ 7885-86. Углерод технический для производства резины. Технические условия. – Введ. 1987-01-01. – М.: Стандартиформ, 2007.
17. Соловьев М.Е., Каблов В.Ф., Балдаев С.Л., Федорова М.О. Моделирование кинетики термодеструкции резин при пиролизе резиновых отходов. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2023, 4(1), 70-85. DOI: 10.52957/27821900_2023_01_70.
18. Шадрин Н.В., Халдеева А.Р., Федоров А.Л., Кондаков М.Н., Соколова М.Д. Влияние вулканизирующей системы на структуру и свойства полимерэластомерных композитных материалов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, 2023, 65(5), 374-383. DOI: 10.31857/S2308112023600096.
19. ГОСТ Р 54547-2011. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров. – Введ. 2013-07-01. – М.: Стандартиформ, 2012.
20. El Zayat M.M., Yousif N.M., El-Basheer T.M., Mounir R. Synergistic influence of carbon black and montmorillonite nano clay on mechanical, electrical, and acoustic properties of nitrile butadiene rubber nanocomposites via gamma radiation. *Radiochim. Acta*, 2025, 113(9), 725-737. DOI: 10.1515/ract-2024-0367.
21. Yu S., Tang Z., Wang D., Wu S., Chen F., Guo B., Zhang L. Reviving recovered carbon black as a reinforcement for natural rubber by utilizing acylhydrazine-functionalized polysulfide as an intelligent interfacial modifier. *Polym. Chem.*, 2025, 16, 1949-1960. DOI: 10.1039/D5PY00111K.
22. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. – Введ. 1977-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.
23. ГОСТ 263-75. Резина. Метод определения твердости по Шору А. – Введ. 1977-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1989.
24. ГОСТ 9.030-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред. – Введ. 1975-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1975.
25. Соловьев М.Е., Соловьев Е.М. Патент РФ 2608893, 2017.
26. Соловьев М.Е., Андропов В.А., Соловьев Е.М. Патент РФ 166453 B29B 17/00, 2016.
27. Соловьев М.Е., Соловьев Е.М., Николаев С.В., Дурсов С.М. Патент РФ 2592905 B02C 4/02, 2016.

Поступила в редакцию 25.02.2026

Одобрена после рецензирования 14.03.2026

Принята к опубликованию 18.03.2026