

Н. А. Охотина, Э. Н. Шарипов, М. Ф. Ильязов,
М. В. Ефимов, Е. Г. Мохнаткина

ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРОДУКЦИИ РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ.

ЧАСТЬ 2. ЗАМЕНА БИТУМОВ И ТЕРМОПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, битум, нефтеполимерные смолы.

Представлена информация по результатам анализа на содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в промышленно применяемых битумах и нефтеполимерных смолах.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, bitumen, petroleum resin.

The information is provided as the result of the analysis for content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in industrial bitumens and petroleum resins.

Проблемам экологической безопасности материалов, применяемых для изготовления шин и резинотехнических изделий, придается повышенное значение. Это обусловлено тем, что отрасль использует ингредиенты, отнесенные к группе веществ, по которым имеется достаточно доказательств их канцерогенности для человека или к группе веществ, вероятно или возможно канцерогенных для человека [1-4].

Наиболее канцерогенными признаны полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), и самые жесткие ограничения накладываются на содержание восьми представителей ПАУ: бенз(а)пирена, бенз(е)пирена, бенз(а)антрацена, хризена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена, бенз(а,h)антрацена и бенз(а,h)антрацена.

Источниками канцерогенных полициклических ароматических углеводородов являются некоторые ингредиенты резиновых смесей, в первую очередь, технический углерод, ароматические масла и нефтяные битумы, которые оказываются включенными в эластомерную матрицу. Поэтому дополнительные количества ПАУ могут образоваться при переработке смесей при высокой температуре.

Согласно директивам Европейского Союза запрещено использование нефтяных масел, в которых содержание отдельных ПАУ превышает 1 мг/кг [5]. В вулканизованных резиновых смесях предельное содержание ПАУ не должно превышать значения 0,35 % масс.

В отечественной промышленности также принимаются меры по обеспечению требований безопасности готовых изделий, уменьшению выбросов канцерогенно опасных веществ и снижению риска возникновения раковых заболеваний. В основном, это замена отдельных видов сырья, содержащего ПАУ, на более качественные и дорогостоящие импортные материалы.

ООО «ФОСФОР» осуществило ряд исследований, посвященных анализу содержания ПАУ в различных видах продукции и разработке методов исключения ПАУ из состава сырья и про-

изводимых технологических добавок.

В табл. 1-3 приведены результаты анализов, проведенных по заказу ООО «ФОСФОР» в химико-аналитическом центре «Арбитраж» ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева», на содержание ПАУ в собственной продукции и в основных марках битумов и смол.

Таблица 1 – Содержание полициклических углеводородов в битумах

Наименование	Содержание ПАУ, мг/кг			
	Битум хрупкий	АСМГ	Битум 90/10	Битум 70/30
Бенз(а)пирен	0,45	0,45	0,96	0,57
Бенз(е)пирен	0,22	<0,10	0,37	0,24
Бенз(а)антрацен	1,29	0,46	0,71	0,75
Хризен	8,15	2,41	3,66	2,58
Бенз(б)флуорантен	0,21	<0,10	<0,10	0,15
Бенз(к)флуорантен	0,28	0,25	0,32	0,18
Бенз(а,h)антрацен	0,19	<0,10	0,64	0,21
Дибенз(а,h)антрацен	<0,10	<0,10	0,72	<0,10

Таблица 2 – Содержание полициклических углеводородов в нефтеполимерных смолах

Наименование	Содержание ПАУ, мг/кг		
	«Пиро-пласт» м. Б	«Поли-тер»	СИС*
Бенз(а)пирен	177,0	0,73	4,29
Бенз(е)пирен	16,7	0,32	<0,10
Бенз(а)антрацен	225,0	0,51	44,0
Хризен	419,0	2,08	41,6
Бенз(б)флуорантен	82,8	0,98	12,3
Бенз(к)флуорантен	145,0	0,28	0,10
Дибенз(а,h)антрацен	9,79	0,13	<0,10

* СИС –стирольно-инденовая смола

Как следует из данных табл. 1 и 2, все проанализированные продукты содержат значительные количества бенз(а)пирена и других ПАУ. Весьма впечатляют данные по нефтеполимерным смолам, получаемым термической полимеризацией фракций

нефтепереработки (табл. 2).

ООО «ФОСФОРΟΣ» в течение ряда лет выпускает продукцию на основе побочных продуктов процессов получения и выделения различных мономеров. Наиболее известным и серийно применяемым на многих заводах является повыситель клейкости резиновых смесей углеводородная смола Пикар [6].

Как известно, количество ПАУ в смолах определяется условиями получения исходного сырья, интенсивностью и длительностью термообработки в процессе их производства. Разработанная в ООО «ФОСФОРΟΣ» технология предварительной обработки исходного сырья и оригинальные условия синтеза позволяют получать продукцию стабильного состава и качества, не содержащую ПАУ.

По данным анализов, приведенным в табл. 3, содержание регламентируемых ПАУ в составе смол Пикар и НМП-твёрдый и алифатической смолы фирмы Exxon полностью удовлетворяет требованиям директивы ЕС № 1907/2006, а именно содержание каждого из восьми наиболее канцерогенных ПАУ менее 0,1 мг/кг, сумма полициклических ароматических углеводородов не превышает 10 мг/кг.

Таблица 3 – Содержание регламентируемых ПАУ в смолах Пикар и НМП-твёрдый

Наименование	Содержание ПАУ, мг/кг		
	Пикар*	НМП-твёрдый	смола алифатическая
Бенз(а)пирен	<0,002	<0,002	<0,002
Бенз(е)пирен	<0,002	<0,002	<0,002
Бенз(а)антрацен	<0,002	<0,002	<0,002
Хризен	<0,002	<0,002	<0,002
Бенз(б)флуорантен	<0,002	<0,002	<0,002
Бензо(і)флуорантен	<0,002	<0,002	<0,002
Бенз(к)флуорантен	<0,002	<0,002	<0,002
Дибенз(а,һ)антрацен	<0,002	<0,002	<0,002

Продукт НМП-твёрдый (ТУ 2294-022-54861661-2004) был испытан в ОАО «Нижекамскшина» в рецептурах резиновых смесей для различных деталей автопокрышек при равномассовой замене битума и смолы термополимерной. Основные результаты испытаний представлены в табл. 4, 5 и 6.

Таблица 4 – Результаты испытаний резиновых смесей для наполнительного шнура

Наименование показателей	Смола термополимерная	смола НМП-твёрдый
Свойства невулканизованных смесей		
Вязкость, ед. Муни	83,5	81,5
Пластичность	0,16	0,17
Эластическое восстановление, мм	0,40	0,42
Когезионная прочность, МПа	0,66	0,71
Клейкость по Телль-Так,	0,22/	0,18/

6/15 с, МПа	0,25	0,25
Время начала подвулканизации при 130 °С, t ₅ , мин	20,5	22,0
Испытания на приборе MDR-2000		
Крутящий момент, дНм		
- минимальный	4,68	4,16
- максимальный	54,7	52,8
Время начала подвулканизации, мин	1,25	1,32
Время достижения 50% степени вулканизации, мин	6,58	6,50
Условная прочность при растяжении, МПа	12,9	12,2
Свойства вулканизованных смесей		
Относительное удлинение при разрыве, %	180	175
Сопrotивление раздиру, кН/м	50	47
Коэффициент сохранения прочности, МПа:		
- при 100 °С	0,60	0,57
- при 100 °С * 72 ч.	0,78	0,86
Твердость по Шору:		
- 23 °С	91	92
- 100 °С	90	91
Эластичность по отскоку, %		
- 23 °С	27	27
- 100 °С	35	35
Теплообразование по Гудрич, °С	92	94

Таблица 5 – Результаты испытаний резиновых смесей и вулканизаторов для изоляции проволоки

Наименование показателей	Битум	НМП-твёрдый
1	2	3
Свойства невулканизованных смесей		
Вязкость, ед. Муни	58,2	58,1
Когезионная прочность, МПа	0,64	0,58
Клейкость по Телль-Так, 6 с, МПа	0,45	0,46
Время начала подвулканизации при 160 °С, t ₅ , мин	12,5	9,4
Крутящий момент, дНм		
- минимальный	1,4	1,3
- максимальный	25,3	23,7
Время нач. подвулканизации, мин	2,60	1,99
Время достижения 90% степени вулканизации, мин	13,2	10,8
Свойства вулканизаторов 160 °С 15 мин		
Условная прочность при растяжении, МПа	14,8	16,1
Относительное удлинение при разрыве, %	195	210
Твердость по Шору А:	81	84

Окончание табл. 5

1	2	3
Эластичность по отскоку, % - 23 °С - 100 °С	26 50	25 47
Прочность связи резины с проволокой (по Н-методу, 160°С, 30мин), Н при 23 °С при 100°С	320 170	380 250

Таблица 6 – Результаты испытаний резиновых смесей для технологической прослойки

Наименование показателей	Смола термополимерная	НМП-твердый
1	2	3
Свойства невулканизованных смесей		
Вязкость, ед. Муни	51,0	54,5
Пластичность	0,34	0,33
Эластическое восстановление, мм	1,00	0,98
Когезионная прочность, МПа	0,38	0,39
Клейкость по Телль-Так, 6/15 с, МПа:		
- исходная	0,13/0,16	0,16/0,16
- через 2 суток	0,19/0,2	0,19/0,21
- через 4 суток	0,14/0,16	0,16/0,19
- через 6 суток	0,14/0,17	0,16/0,19
Время начала подвулканизации при 130 °С, t ₅ , мин	35,0	30,5
Испытания на приборе MDR-2000		
Крутящий момент, дНм		
- минимальный	2,75	2,69
- максимальный	17,46	16,29
Время начала подвулканизации, мин	7,16	6,40
Время достижения 50% степени вулканизации, мин	11,2	10,2
Время достижения 90% степени вулканизации, мин	19,1	18,1
Испытания на приборе RPA		
Tan Delta при 60 °С	0,250	0,256
Свойства вулканизованных смесей		
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	8,4	8,3
Условная прочность при растяжении, МПа	15,6	15,2
Относительно удлинение при разрыве, %	530	515
Сопротивление раздиру, кН/м	67	69
Твердость по Шору А:		
23 °С / 100 °С	65/59	66/59
Эластичность по отскоку, % 23 °С / 100 °С	24/43	24/42
Теплообразование по Гудрич, °С	61	61

Поскольку технологические свойства резиновых смесей и физико-механические показатели вулканизатов соответствуют действующим нормам контроля, пластификатор НМП-твердый рекомендован к серийному использованию.

При применении пластификатора НМП-твердый взамен битума нефтяного снижаются трудозатраты на дробление и взвешивание битума на ручной развеске, поскольку НМП поставляется в удобной для транспортирования и автоматической развески гранулированной и чешуированной выпускной форме. Это дополнительно улучшает экологическую обстановку в процессе подготовки сырья и при выпуске резиновых смесей.

Разработанные условия предварительной обработки сырья, потенциально содержащего ПАУ, позволили начать исследования по возможности квалифицированного использования более тяжелых фракций нефтепереработки для получения смол различного назначения.

Литература

- Хесин А.И. Канцерогенная опасность автомобильных шин/ А.И. Хесин, М.Е. Скудатын, В.Н. Ушмодин// Национальная безопасность и геополитика России, 2003, № 10-11, С. 51.
- Фроликова В.Г. Источники канцерогенных и токсичных веществ при производстве и эксплуатации шин / В.Г. Фроликова, М.М. Донская Л.И. Яловая, А.М. Пичугин, И.И. Вишняков// Мир шин, 2008, №9 /52, С. 40-44.
- Вишняков И.И. Экологические проблемы резиновой промышленности / И.И. Вишняков // Производство и использование эластомеров. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1995, С. 17-21.
- Охотина Н.А. Проблемы загрязнения продукции резиновой промышленности полициклическими ароматическими углеводородами. Часть 1/Н.А. Охотина, Э.Н. Шарипов, М.Ф. Ильязов, М.В. Ефимов// Вестник Казанского технологического университета. – 2013. - № 3. - С. 129-131.
- Рекомендации по применению Регламента ЕС № 1907/2006 для предприятий, поставляющих продукцию на рынок ЕС / Научно-производственное республиканское унитарное предприятие «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации», Минск, 2008.
- Шарипов Э.Н. Углеводородная смола Пикар – новый повыситель клейкости резиновых смесей/ Э.Н. Шарипов, Н.А. Охотина, М.Г. Мохнаткин, Е.Г. Мохнаткина, Р.С. Ильясов, А.П. Савельчев //Каучук и резина, 2006, №2, С.21-23.