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 и дибенз(а,н)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 вулканизированных 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, посвящённых анализу содержания ПАУ в различных видах продукции и разработке методов исключения ПАУ из состава сырья и производимых 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
Дибенз(а,н)антрацен	0,19	0,10	0,64	0,21

Таблица 2 – Содержание полициклических углеводородов в нефтеполимерных смолах

Наименование	Содержание ПАУ, мг/кг	«Пиропласт» м. Б	«Политер» 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,н)антрацен	9,79	0,13	0,10

* СИС

-стирольно-инденовая смола Как следует из данных табл. 1 и 2, все проанализированные продукты содержат значительное количество бенз(а)пирена и других ПАУ. Весьма впечатляют данные по нефтеполимерным смолам, получаемым термической полимеризацией фракций нефтепереработки (табл. 2). ООО «ФОСФОР» 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 «ФОСФОР» 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(к)флуорантен	0,002	0,002	0,002	Бензо(а)флуорантен	0,002	0,002	0,002	Дибенз(а,и)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 невулканизированных 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, 6/15 с, МПа	0,22/ 0,25	0,18/ 0,25
Время начала подвулканизации при 130 оС, t ₅ , мин	20,5	22,0
Испытания на приборе MDR-2000		
Крутящий момент, дНм - минимальный - максимальный	4,68	54,7
4,16	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 вулканизированных смесей		
Относительное удлинение при разрыве, %	180	175
Сопротивление раздиру, кН/м	50	47
Коэффициент сохранения прочности, МПа: - при 100 оС - при 100 оС * 72 ч.	0,60	0,78
0,57	0,86	
Твердость по Шору: - 23 оС - 100 оС	91	90
92	91	
Эластичность по отскоку, %	- 23	

оС - 100 оС 27 35 27 35 Теплообразование по Гудрич, оС 92 94 Таблица 5 –
 Результаты испытаний резиновых смесей и вулканизаторов для изоляции
 проволоки Наименование показателей Битум НМП-твердый 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 оС, t₅, мин 12,5 9,4 Крутящий момент, дНм -
 минимальный - максимальный 1,4 25,3 1,3 23,7 Время нач. подвулканизации, мин
 2,60 1,99 Время достижения 90% степени вулканизации, мин 13,2 10,8 Свойства
 вулканизаторов 160 оС 15 мин Условная прочность при растяжении, МПа 14,8 16,1
 Относительно удлинение при разрыве, % 195 210 Твердость по Шору А: 81 84
 Окончание табл. 5 1 2 3 Эластичность по отскоку, % - 23 оС - 100 оС 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 - через 2 суток - через 4 суток - через 6
 суток 0,13/0,16 0,19/0,2 0,14/0,16 0,14/0,17 0,16/0,16 0,19/0,21 0,16/0,19 0,16/0,19
 Время начала подвулканизации при 130 оС , t₅, мин 35,0 30,5 Испытания на
 приборе MDR-2000 Крутящий момент, дНм - минимальный - максимальный 2,75
 17,46 2,69 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
 оС 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 Соппротивление раздиру, кН/м
 67 69 Твердость по Шору А: 23 оС / 100 оС 65/59 66/59 Эластичность по отскоку,
 % 23 оС/ 100 оС 24/43 24/42 Теплообразование по Гудрич, оС 61 61 Поскольку
 технологические свойства резиновых смесей и физико-механические показатели
 вулканизаторов 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.