

橡胶制品应对环保法规

谢忠麟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 介绍中国、欧盟、德国、日本等新近实行的涉及橡胶制品的重要环保法规。对禁限物质和高度关注物质(SVHC)的危害性以及替代品的选用对策作了较详细的说明, 包括重金属、十溴二苯醚、短链氯化石蜡、多环芳烃(PAHs)、N-亚硝胺、偶氮染料、邻苯二甲酸酯、亚乙基硫脲(促进剂ETU、促进剂NA-22)、二邻甲苯胍(促进剂DOTG)、二苯胍(促进剂D)、偶氮二甲酰胺(发泡剂AC)等。还对挥发性有机化合物(VOC)的产生和限制作了简要介绍。

关键词: 橡胶制品; 环保法规; 禁限物质; 高度关注物质; 重金属; 多环芳烃; N-亚硝胺; 挥发性有机化合物

中图分类号: TQ336; TQ330.38; X38 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2016)09-0567-07

近20多年来, 由于不断推出和更新各种环保法规, 使橡胶制品生产行业面临很大压力, 需要不断调整配方设计和原材料选用原则以及增加测试监控手段, 以满足环保法规的要求。在诸多环保法规中, 欧盟的法规最多, 也最严格。我国橡胶助剂行业在绿色环保助剂研制和生产方面有长足的进展, 为橡胶制品企业提供了很大帮助, 不过与国际先进水平尚有一定差距。本文介绍与橡胶制品有关的重要环保法规和标准以及如何应对重点限禁物质。

1 重要环保法规和标准

新近与橡胶制品有关的重要环保法规和标准简介如下。

(1) (EC) 1272/2008^[1], 欧盟物质和混合物分类、标记和包装的法规, 简称CLP, 颁布时间2008-12-16, 对3 365种物质和混合物的危险性-致癌性、致基因突变性和生殖毒性(致畸)分类、分级, 通过修订和废止67/548/EEC和1999/45/EC指令、修订(EC) No. 1907/2006法规而成。

(2) 2000/53/EC^[2], 欧盟废弃车辆指令, 简称ELV, 颁布时间2000-09-18。

(3) 2002/525/EC^[3], 通过修订2000/53/EC

形成。

(4) GB/T 30512—2014^[4], 中国汽车禁用物质要求, 颁布时间2014-02-19, 限制Pb、Hg、Cr(VI)、Cd、多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)。

(5) 2011/65/EU^[5], 欧盟在电子电气设备中限制使用某些有害物质的指令, 简称RoHS, 颁布时间2011-06-08, 限制Pb、Hg、Cr(VI)、Cd、PBB和PBDE, 是由前一RoHS指令(2002/95/EC)的改写。

(6) (EU) 2015/863^[6], 颁布时间2015-03-31, 通过2011/65/EU指令的修订形成, 增加了6种邻苯二甲酸酯。

(7) GB/T 26572—2011^[7], 中国电子电器产品中限用物质, 颁布时间2011-05-12, 限制Pb、Hg、Cr(VI)、Cd、PBB和PBDE。

(8) 76/769/EEC^[8], 欧盟限制销售和使用某些有害物质和配制品的指令(共141种), 颁布时间1976-07-27, 于2009-06-01废止, 被REACH法规附录17取代。

(9) 1907/2006 (EC)^[9], 欧盟关于化学品注册、评估、授权和限制的法规, 简称REACH法规, 颁布时间2006-12-18, 附录17为《对某些危险物质、配制品和物品制造、投放市场和使用的限制》(共52类物质)。附录1和2为1类和2类致癌物质, 附录3和4为致基因突变物质, 附录5和6为生殖毒性(致畸)物质。附录8为22种禁限可分解芳香胺的偶氮染料。

作者简介: 谢忠麟(1941—), 男, 广东乐昌人, 北京橡胶工业研究设计院教授级高级工程师, 从事非轮胎橡胶制品的开发以及特种橡胶、橡塑并用、热塑性弹性体、塑料改性等新型材料的应用研究工作。

(10) (EC) No. 552/2009^[10], 颁布时间2009-06-22, 通过修订REACH法规附录17形成, 将52类增加至58类, 将“配制品”改为“混合物”。

(11) REACH Candidate List^[11], 简称SVHC清单, 颁布时间2008-10-28至2015-12-17, 是由欧洲化学品管理局(ECHA)分批陆续公布的候选高度关注物质, 颁布14批, 共168项, 以后还要继续公布。SVHC确定标准为:a. CLP法规中分类为1类和2类致癌、基因突变及生殖毒性物质;b. REACH法规附录13确定的持久、生物积累、有毒物质(PBT)和强持久强生物积累物质(vPvB);c. 其他有实际案例证明对人类及环境有害的物质。

(12) 化审法^[12], 简称CSCL (Chemical Substance Control Law), 颁布时间2009-05-20, 是1973年版《化审法》的第3次(最新)修正版, 有害物质从354种增加至462种。

(13) VDA 232-101^[13], 德国汽车工业联合会(VDA)《全球汽车申报物质清单》, 简称GADSL, 颁布时间2008-02, 禁限的申报物质共计111类。

(14) TRGS 905^[14], 德国有害物质技术规范《致癌、诱变或生殖毒性物质清单》, 颁布时间2014-03, 共128种。

(15) 2005/69/EC^[15], 限制填充油和轮胎中的多环芳烃(PAHs), 简称PAHs指令, 颁布时间2005-11-16, 通过76/769/EEC指令的第27次修订形成。

(16) (EU) No. 1272/2013^[16], 颁布时间2013-12-06, 将8种PAHs的限制扩展到能长期或短期重复接触皮肤或口腔的产品, 通过REACH法规附录17第50条的修订形成。

(17) ZEK 01.4-08^[17], GS认证中对PAHs评估要求, 颁布时间2011-11-29, 共3类产品的18种PAHs。GS(Gepufte Sicherheit, 安全性已认证)是德国安全性认证标志, 于2015-06-30失效, 被AfPS GS 2014:01替代。

(18) AfPS GS 2014:01^[18], AfPS(德国产品安全委员会)颁布的GS认证中对PAHs评估要求的新标准, 颁布时间2014-08-04, 比ZEK 01.4-08严得多, 于2015-07-01实施。

(19) TRGS 552:2007^[19], 德国有害物质技术规范《N-亚硝胺》, 颁布时间2007-03, 共12种N-

亚硝胺。

(20) EN 12868:1999^[20], 儿童橡胶奶嘴的N-亚硝胺和N-亚硝基物质测定方法(欧洲标准), 颁布时间1999-08-21, 共11种。

(21) EN 71-12:2013^[21], 儿童弹性体玩具的N-亚硝胺和N-亚硝基物质测定方法(欧洲标准), 颁布时间2013-06, 共13种。

(22) TRGS 614^[22], 德国有害物质技术规范《对使用可能分解致癌芳香胺的偶氮染料的限制》, 颁布时间2001-03, 共24种芳香胺。

(23) 2002/61/EC^[23], 欧盟限制销售和使用可分解致癌芳香胺的偶氮染料的指令, 简称偶氮指令, 颁布时间2002-07-19, 共24种芳香胺。

(24) GB 25038—2010^[24], 中国《胶鞋健康安全技术规范》, 颁布时间2010-09-02, 限制甲醛、铅、镉、砷, 24种可分解致癌芳香胺的偶氮染料, 9种N-亚硝胺。

(25) GB/T 27630—2011^[25], 中国《乘用车内空气质量评价指南》, 颁布时间2011-10-27, 规定8种挥发性有机化合物(VOC)的浓度要求。

(26) GB/T 27632—2012^[26], 中国《橡胶制品工业污染物排放标准》, 颁布时间2011-10-27, 规定橡胶制品企业水和大气污染物排放限值。

(27) IARC Monograph^[27], 世界卫生组织(WHO)属下IARC(国际癌症研究机构)从1972年起发表的关于致癌危险性综合评估的专题论文集。至2015年共出版113卷, 物质的致癌性分为5类:1类(107种)、2A类(59种)、2B类(267种)、3类(508种)和4类(1种)。IARC对癌症的研究、评估和分类是国际上制定限制危险物质环保法规的重要依据。

另外, 国内外采购使用橡胶制品的重要企业都依据有关法规制定本企业的禁/限用物质的申报、禁用和限值的清单, 这些企业标准有些指标比环保法规更严格。

2 禁限物质及应对

前述的环保法规和标准涉及橡胶助剂的品种很多, 择其重要的介绍。

2.1 重金属及其化合物

现在, 由于欧盟RoHS指令的广泛深入, 企业

对4种重金属[Pb, Hg, Cr(VI)和Cd]限制的应对基本上问题不大。限值(质量分数):Cd 0.000 1, 其余3种 0.001。4种重金属中重点是铅。使用低铅含量的氧化锌(间接法氧化锌、活性氧化锌、纳米氧化锌)并加强监控^[28]、降低胶料配方中氧化锌用量^[29]、使用低铅含量“有机锌”(例如锌质量分数0.40)等量代替氧化锌^[30-32]、使用环保型热硫化橡胶/金属粘合剂(例如EPCA型开姆洛克^[33])替代含铅的粘合剂等措施在环保达标上都有良好效果。但是,由于假冒伪劣氧化锌充斥国内市场,已给橡胶制品企业带来许多麻烦。

2.2 阻燃剂

2.2.1 十溴二苯醚

RoHS等法规都限制阻燃剂PBB和PBDE, 限值(质量分数)为0.001。其中十溴二苯醚(Deca-BDE)是世界上广泛使用而且很有效的阻燃剂。由于生产商和使用方的强劲争辩,2015-10-13欧盟发布修正2002/95/EC(RoHS)的2005/717/EC决议^[34],在聚合物应用中豁免阻燃剂多溴二苯醚。

这一决议使我国有关助剂企业确实高兴了一阵。但2008-04-01欧洲法院公告裁定,从2008-07-01起取消该项豁免,新版RoHS(2011/65/EU, 2011-06-08)和SVHC清单(第8批,2012-12-19)列出十溴二苯醚。中国的GB/T 26572—2011(2011-05-12)也未予豁免。我国的《汽车禁用物质要求》(GB/T 30512—2014)则对十溴二苯醚给予豁免。

鉴于多溴二苯醚高温热分解时与被阻燃材料发生反应,产生剧毒、致癌的多溴二苯并二噁英(PBDD)和多溴代二苯并呋喃(PBDF),而且属于高持久性、高度生物积累性物质,因此国内外电子电器、汽车等企业以及出口(特别是欧盟)规定禁用多溴联苯和多溴二苯醚。盼望对十溴二苯醚豁免似乎不可能实现,当务之急是开发有效的替代品。

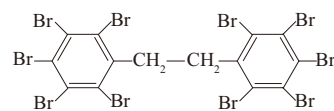
氢氧化铝(ATH)和氢氧化镁(MH)是最广泛用于无卤阻燃橡胶的无机阻燃剂,具有热稳定好、高效、抑烟、阻燃、填充安全、对环境基本无污染等特点,但由于所需的添加量大,因而对加工工艺和产品的性能有负面影响。20世纪90年代以来,在

粒径超微细化和粒度分布合理化、表面处理、少尘或无尘化、微胶囊化方面取得较大进展,但难以替代十溴二苯醚。

开发有机阻燃剂替代十溴二苯醚就成为探索的重点。主要有两方面的研究工作^[35-37]:

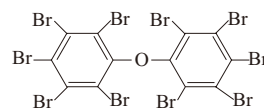
(1)非多溴联苯和多溴联苯醚的环保溴系阻燃剂;(2)有机磷阻燃剂。十溴二苯乙烷[Ethane-1, 2-bis(pentabromophenyl), EBP]是替代十溴二苯醚的一种高效溴系阻燃剂,20世纪90年代由美国雅宝(Albemarle)公司开发成功,商品名Saytex 8010。美国大湖(Great Lake)公司的商品名为Firemaster 2100。

如图1和2所示,十溴二苯乙烷与十溴二苯醚的化学结构相似,且相对分子质量和溴含量相当,阻燃性能基本一致。十溴二苯乙烷没有十溴二苯醚那样的醚结构,不会产生致癌物多溴二苯并二噁英和多溴代二苯并呋喃。我国从本世纪初开始研发^[38],2005年开始投放市场,在塑料领域应用量较大,国外已在乙丙橡胶、硅橡胶和热塑性弹性体中应用,但未见我国在橡胶制品应用的报道,因此在橡胶制品领域有颇大的发展潜力。



CAS No. 84852-539; 分子式: $C_{14}H_4Br_{10}$; 相对分子质量: 971.2;
溴质量分数: 0.823。

图1 十溴二苯乙烷分子结构



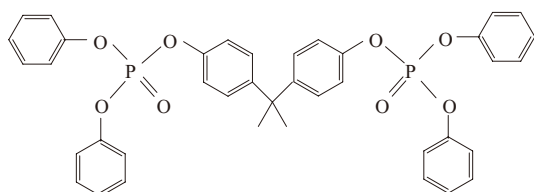
CAS No. 1163-19-5; 分子式: $C_{12}Br_{10}O$; 相对分子质量: 959.2;
溴质量分数: 0.833。

图2 十溴二苯醚分子结构

在磷系阻燃剂中,已有一些被禁/限,例如磷酸三(2,3-二溴丙基)酯(TBIS)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、磷酸三(二甲苯)酯(TXP)、磷酸三甲酚酯(磷酸三甲苯酯, TCP)。

国外的研究表明^[35-37],两种环保磷系阻燃剂——双酚A双(二苯基磷酸酯)(简称BAPP或BDP)和间苯二酚双(二苯基磷酸酯)(简称RBDPP

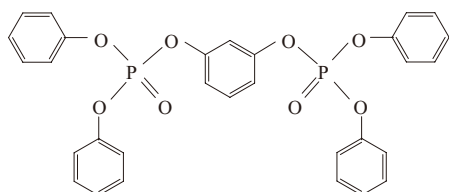
或RDP)是十溴二苯醚的有力替代品,适用于无卤阻燃橡胶和塑料。国外商品名:双酚A双(二苯基磷酸酯)有Reofos BAPP(Great Lake公司),Ncend XP-30(Albemarle公司)和Fyrorflex BDP(Akzo-Nobel/Supresta公司);间苯二酚双(二苯基磷酸酯)有Reofos RDP(Great Lake公司)和Fyrorflex RDP(Akzo-Nobel/Supresta公司)。两种环保磷系阻燃剂分子结构如图3和4所示。



CAS No. 5945-33-5, 181028-79-5; 分子式: $C_{39}H_{34}O_8P_2$;

相对分子质量: 692. 65。

图3 双酚A双(二苯基磷酸酯)分子结构



CAS No. 575843-54-7; 分子式: $C_{30}H_{24}O_8P_2$;

相对分子质量: 574. 47。

图4 间苯二酚双(二苯基磷酸酯)分子结构

2.2.2 短链氯化石蜡和三氧化二锑

氯化石蜡和三氧化二锑组成的锑/卤协效阻燃剂在橡塑阻燃制品中广泛应用,环保法规对短链石蜡(SCCP)的禁/限用对我国氯化石蜡行业和橡塑企业冲击很大。

我国氯化石蜡的生产和出口位居世界第1位(年产量在70万t以上),主要用作增塑剂和阻燃剂。氯化石蜡的分子式为 $C_nH_{2n+2-x}Cl_x$,碳链长度范围1—38。根据碳链长度不同分为:短链氯化石蜡(SCCP),C10—13;中链氯化石蜡(MCCP),C14—17;长链氯化石蜡(LCCP),C18—30。

我国对氯化石蜡产品不按碳数而按氯含量区分,主要品种有3种:氯化石蜡-42(氯质量分数0.42,增塑剂)、氯化石蜡-52(氯质量分数0.52,增塑剂和阻燃剂)和氯化石蜡-72(氯质量分数0.72,阻燃剂),其中氯化石蜡-52所占比例最大,约占氯化石蜡总产量的80%。国产氯化石蜡-52的碳链长

度为C12—15,其原料基本上是短链石蜡的液体石蜡。氯化石蜡-42虽然以固体石蜡为原料,但目前石蜡原料中都混有短链石蜡,产品中也会含有短链氯化石蜡。氯化石蜡-72是以氯化石蜡-42为原料深度氯化,同样含有短链氯化石蜡。

可以说,目前国产氯化石蜡产品几乎都混有短链氯化石蜡,据报道^[39],我国氯化石蜡产品中短链质量分数普遍在0.06以上,质量分数较低的也有0.04。

2010-10-28欧盟公布的第1批SVHC清单就已列入短链氯化石蜡。2012年,短链氯化石蜡被认定为持久性有机污染物(POPs),并被加入到欧盟POPs法规的禁用物质列表中。2015年11月欧盟发布修正No. 850/2004的(EU)2015/2030法规^[40],于2015-12-04正式生效。该法规引进了一个针对消费产品的新要求,即产品中短链氯化石蜡质量分数等于或大于0.001 5则被禁止,必然对我国产生很大影响。

氯化石蜡由于价格较低而大量用作增塑剂和阻燃剂,又是平衡氯碱生产中大量液氯的重要工业举措,因此放弃氯化石蜡的生产和使用是不可能的,但是当前还未找到适合的替代品。从技术角度看,目前将短链氯化石蜡从氯化石蜡中分离出来并不现实,较为可行的办法是在石化企业的产品工艺流程中增加分馏塔,分离石蜡中的短链成分,但这势必提高原料石蜡和氯化石蜡的价格,氯化石蜡生产企业和橡塑制品企业面临两难选择。新近有报道称^[41],中国科学院大连化学物理研究所通过改进石蜡的氯化工艺,可以使短链氯化石蜡的质量分数小于0.001。

虽然目前没有国内外环保法规对三氧化二锑禁限,但是国际癌症研究机构(IARC)在1989年就将其列为2B类致癌物^[42],据此,德国汽车工业联合会《全球汽车申报物质清单(GADSL)》^[13]和一些著名的汽车公司(例如奔驰和丰田)将其列为限制或申报的物质^[43-44]。

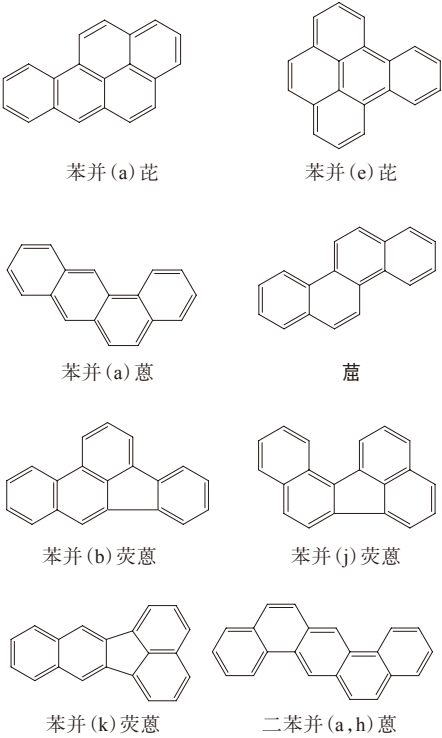
最近,水滑石(Layered Double Hydroxide, LDH)很受瞩目。应用最多的是镁铝水滑石,其化学式为: $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3] \cdot 4H_2O$ (相对分子质量为602),兼具氢氧化铝和氢氧化镁的优点,又克服两者的不足,具有无毒、消烟、填充、热稳定4种

功能,是一种新型无卤阻燃剂。试验表明^[45-46],用铝镁水滑石制备无卤阻燃三元乙丙橡胶(EPDM)效果良好。未添加时硫化胶的氧指数为26.4,添加50和100份可使氧指数分别提高到30.8和37.2,而微胶囊红磷有协效作用,添加镁铝水滑石/微胶囊红磷(并用比50/10)后,EPDM通过UL-94 V-0级(垂直燃烧)^[46]。

目前,国内在水滑石合成以及插层、纳米化、表面处理和掺杂等技术领域的研发工作颇为活跃,盼望早日产业化。

2.3 多环芳烃

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH)是含有2个及2个以上苯环稠合在一起的一系列烃类化合物,相邻的苯环至少有2个共用的碳原子。PAH只含碳和氢,不含杂原子或带有取代基的衍生物。欧盟PAHs指令(2005/69/EC)中管控的8种多环芳烃的结构式如下:



关于多环芳烃及其禁限法规和应对详见文献[47],限制的多环芳烃清单列于表1。

时隔几年,又有更严格的新法规实施,需要在此补述:a. 欧盟2005/69/EC指令规定,2010年1月1日开始,如果填充油中PAHs含量超过以下限值,则

表1 限制PAHs清单

名 称	缩写	欧盟法规 ^[15-16]	德国GS认证 ^[17-18]	美国EPA ¹⁾ 德国GS认证 ²⁾
萘	Nap	×	√	√
苣	Acp	×	√	√
苣烯	AcPy	×	√	√
苣	Flu	×	√	√
菲	PA	×	√	√
蒽	CHR	√	√	√
蒽	Ant	×	√	√
苯并(a)蒽	BaA	√	√	√
二苯并(a,h)蒽	DBA;DBA	√	√	√
荧蒽	FLT	×	√	√
苯并(b)荧蒽	BbFA;BbF	√	√	√
苯并(j)荧蒽	BjFA;BjF	√	√	×
苯并(k)荧蒽	BkFA;BkF	√	√	√
苣	Pyr	×	√	√
苯并(a)苣	B(a)P;BaP	√	√	√
苯并(a)苣	B(e)P;BeP	√	√	×
苣并(1,2,3-cd)苣	IND	×	√	√
苯并(g,h,i)苣	BghiP	×	√	√
合计		8	18	16

注:1)美国环保署(United States Environmental Protection Agency);2)ZEK 01.8(2008-04-01起认证,现已被取代)。

不得投放市场或用其生产轮胎及其部件:BaP不能超过1 mg·kg⁻¹或所列出的8种PAHs的总含量不得超过10 mg·kg⁻¹,在2010年1月1日后,用于翻新轮胎或轮胎胎面时,如果超过上述限值,则不得投放市场。新的欧盟法规(EU)No.1272/2013将8种PAHs的限制(限值0.5 mg·kg⁻¹)扩展到能长期或短期重复接触皮肤或口腔的产品;b. 2014年8月,德国产品安全委员会(AfPS)发布了GS认证的PAHs评估测试程序(AfPS GS 2014:01 PAK),从2015年7月1日起强制执行,而旧的管控要求(ZEK 01.4-08)在2015年6月30日失效。

由表2和3可以看出,对PAHs的新旧管控要求

表2 GS认证对PAHs含量管控的旧要求(ZEK 01.4-08,2015-06-30失效)

PAHs	第1类 ¹⁾	第2类 ²⁾	第3类 ³⁾
苯并(a)苣(BaP)	限值不得检出(<0.2)	1	20
18种PAHs总量	限值不得检出(<0.2)	10	200

注:1)放入口中的材料和供3岁以下儿童使用的、会与皮肤接触的玩具材料。2)与皮肤接触超过30 s(长时间接触)且不属于第1类的材料。3)皮肤接触超过30 s(短时间接触)且不属于第1类和第2类的材料。

表3 GS认证对PAHs含量管控的新要求(AfPS GS 2014: 01PAK, 2015-07-01强制执行) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

PAHs	第1类 ¹⁾	第2类 ²⁾		第3类 ³⁾	
		2009/48/EC 范围内的玩具	其他	2009/48/EC 范围内的玩具	其他
苯并(a)芘等 ⁴⁾	<0.2	<0.2	<0.5	<0.5	<1
萘、蒽、 苝、荧 蒽总量	<1	<5	<10	<20	<50
蒽	<1	<2		<10	
18种PAHs 总量	<5	<5	<10	<20	<50

注: 1) 放入口中的材料或与皮肤长时间接触的玩具材料(超过30 s)。2) 未包含在第1类与皮肤会长期接触(超过30 s)或者与皮肤反复短时间接触的材料。3) 未包含在第1类和第2类中, 与皮肤短期接触(超过30 s)的材料。4) 还包括苯并(e)芘、苯并(a)蒽、苯并(b)蒽、苯并(j)蒽、苯并(k)蒽、蒽、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)蒽、茚并(1,2,3-cd)芘。

都比欧盟法规/指令严格, 而且新要求比旧要求更严。

影响橡胶制品中多环芳烃含量的助剂主要有橡胶加工油和炭黑, 其次是一些由煤焦油、煤炭或石油为原料的助剂。高芳烃油由于含有超量的多环芳烃, 其中多环芳烃的品种和含量因产地和加工工艺而异(表4为两种国外芳烃油的实测例, 但无国产芳烃油的实测报告), 不符合有关PAHs环保法规。高芳烃油及充高芳烃油的丁苯橡胶(例如SBR1712和1721)已不能用于轮胎和橡胶制品的生产。

表4 两种国外芳烃油中PAHs含量实测结果

(用气相色谱/质谱联用法测定) $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

PAHs	例1 ^[48]	例2 ^[49]
苯并(a)芘	13.4	12
苯并(e)芘	113.2	45
苯并(a)蒽	34.2	6
蒽	395.3	48
苯并(b)蒽	72.9	—
苯并(j)蒽	—	6
苯并(k)蒽	—	64
二苯并 a,h)蒽	5.7	8
以上8种PAHs	634.7	189

10多年前, 多环芳烃并未引起我国橡胶行业的重视, 出口的电动工具橡胶配件、电线电缆、鞋类甚至轮胎均有被退货罚款的案例。这一期间宁波出入境检验检疫局报道了一些出口橡胶制品的

检验结果(见表5^[50])。受检4个样品中有3种含有大量的多环芳烃, 说明制品中可能使用了高芳烃油或充高芳烃油的橡胶以及含多环芳烃较多的炭黑。

表5 几种出口橡胶制品PAHs中含量的

PAHs	检测结果 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$			
	受检样品			
	轮胎1	轮胎2	橡胶垫圈	电动工具把手
苯并(a)芘	212.5	—	147.19	1.52
16种PAHs	2 745.0	1 365.63	1 891.55	53.15
8种PAHs	1 422.5	302.48	560.08	6.18

经过十几年的努力, 我国在轮胎用低芳烃环保橡胶油(环保芳烃油TADE、重环烷油等)的开发和生产方面取得了显著的成绩, 国产环保油已可以替代进口油品, 环保充油丁苯橡胶(例如SBR1723和1739)也已投产, 为轮胎工业生产提供了保障。

2014年3月1日中国橡胶工业协会发布和实施的自律标准XXZB/LT—2014《绿色轮胎技术规范》中规定, 2015年1月起, “国内所有子午线轮胎配方中不应使用、所有进口轮胎中不应含有高芳烃油”。由此可以看出:

(1) 我国石油行业和橡胶行业在禁用高芳烃油方面已取得了可喜的成绩, 生产绿色轮胎的决心很大;

(2) 该标准对国产轮胎和进口轮胎的禁用界限还是有差距的, 国产轮胎只限于所有子午线轮胎, 而进口轮胎则包括所有轮胎。

参考文献:

[1] Regulation (EC) No. 1272/2008. Regulation on Classification, Labeling and Packaging of Substances and Mixtures[S].
[2] Directive 2000/53/EC. Directive on End-of-Life Vehicles[S].
[3] 2002/525/EC. Amending Annex II of Directive 2000/53/EC on End-of-Life Vehicles[S].
[4] GB/T 30512—2014. 汽车禁用物质要求[S].
[5] Directive 2011/65/EU. Directive on the Restriction of the Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment[S].
[7] GB/T 26572—2011. 电子电器产品中限用物质的限量要求[S].
[8] Directive 76/769/EEC. Restrictions on the Marketing and Use of Certain Dangerous Substances and Preparations[S].
[9] Regulation (EC) No. 1907/2006. Regulation Concerning the Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals (REACH) [S].

- [10] (EC) No. 552/2009. Amending Regulation (EC) No. 1907/2006 on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XVII[S].
- [11] Candidate List of Substances of Very High Concern (ECHA) [S].
- [12] 日本法令第117号—1973 (2009修订). 化学物质的审查及び制造等の規制に関する法律[S].
- [13] VDA 232-101. Globale Liste für Deklarationspflichtige Stoffe im Automobilbau[S].
- [14] TRGS 905. Verzeichnis krebserzeugender, Erbgutverändernder Oder Fortpflanzungsgefährdender Stoffe[S].
- [15] 2005/65/EC. Directive of Restrictions on the Marketing and Use of Certain Dangerous Substances and Preparations (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Extender Oils and Tyres) [S].
- [16] (EU) No 1272/2013. Regulation to Amend the REACH Annex XVII[S].
- [17] ZEK 01. 4-08. Prüfung und Bewertung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) bei der GS-Zeichen; Zuerkennung[S].
- [18] AIPS GS 2014: 01 PAK. Prüfung und Bewertung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) bei der Zuerkennung des GS-Zeichens[S].
- [19] TRGS 552—2007. N-Nitrosamine[S].
- [20] EN 12868—1999. Child Use and Care Article—Methods for Determining the Release of N-Nitrosamines and N-Nitrosatable Substances from Elastomer or Rubber Teats and Soothers[S].
- [21] EN 71-12: 2013. Safety of Toys—Part 12: N-Nitrosamines and N-Nitrosatable Substances[S].
- [22] TRGS 614. Verwendungsbeschränkungen für Azofarbstoffe, die in krebserzeugende aromatische Amine gespalten werden können[S].
- [23] Directive 2002/61/EC. Amending for the Nineteen Time Council Directive 76/769/EEC Relating to Restrictions on the Marketing and Use of Certain Dangerous Substances and Preparations (Azo-colourants) [S].
- [24] GB 25038—2010. 胶鞋健康安全技术规范[S].
- [25] GB/T 27630—2011. 乘用车内空气质量评价指南[S].
- [26] GB/T 27632—2011. 橡胶制品工业污染物排放标准[S].
- [27] IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human[C]. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 1972 Volume 1—2015 Volume 113.
- [28] 王巧福, 唐文枣, 方玲, 等. 环保橡胶制品的检测和控制[J]. 橡胶工业, 2008, 55(3): 166.
- [29] 赵光贤, 陈月辉. 氧化锌的减量机理和应用实践[A]. 2010年泛长三角地区橡胶技贸交流暨信息发布会论文集[C]. 上海: 《世界橡胶工业》编辑部, 2010: 193-202.
- [30] 陈志宏, 齐琳, 方春平, 等. 有机锌在橡胶工业中的应用(一)[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(1): 20.
- [31] 陈志宏, 齐琳, 方春平, 等. 有机锌在橡胶工业中的应用(二)[J]. 橡胶科技市场, 2011, 9(2): 16.
- [32] 吕润生, 陈慧. 几种活化剂在橡胶中的应用对比研究[A]. 第十届全国橡胶工业新材料技术论坛论文集[C]. 北京: 中国橡胶工业协会橡胶助剂专业委员会, 2010: 146-151.
- [33] 上海洛德化学有限公司. EPCA产品介绍[EB/OL]. <http://www.docin.com/p-583032935.html>.
- [34] 2005/717/EC. Decision Amending the Annex to Directive 2002/95/EC[S].
- [35] Lassen C, Havelund S, Leisewitz A, et al. Deca-BDE and Alternatives in Electronic Equipment. Danish Ministry of the Environment, Environmental Project No. 1141 2006, Miljøprojekt[EB/OL]. <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2007/978-87-7052-349-3/pdf/978-87-7052-350-9.pdf>.
- [36] Danise Laflamme. Washington State Department of Health Office. Flame Retardant Alternatives[EB/OL]. <http://www.docin.com/p-693244729.html>.
- [37] Illinois Environmental Protection Agency. Report on Alternatives to the Flame Retardant DecaBDE: Evaluation of Toxicity, Availability, Affordability, and Fire Safety Issues [EB/OL]. <http://www.docin.com/p-696134073.html>.
- [38] 卞宝军. 阻燃剂十溴二苯乙烷的制备与表征[D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [39] 吕海波. “短链”要短氯化石蜡的命[N]. 中国化工报, 2010-02-14(7).
- [40] (EU) 2015/2030. Amending Regulation (EC) No. 850/2004 on Persistent Organic Pollutants as Regards Annex I [S].
- [41] 吴苹, 赫巍, 张海军, 等. 短链氯化石蜡限用对我国氯化石蜡产业的影响[J]. 现代化工, 2013, 33(1): 17-23.
- [42] IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human[C]. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 1989, 47: 291-305.
- [43] Mercedes-Bens Supply Specification ZBL 8585 (2011-06). General Requirements Environmental Protection, Hazardous Substances, Dangerous Goods Negative Substance List for the Selection of Materials[S].
- [44] 丰田公司技术标准TSZ0001G (2010-06). 丰田环境物质的管理方法[S].
- [45] 周燕北. 镁铝水滑石在无卤阻燃橡胶中的应用[EB/OL]. <http://wenku.baidu.com/view/ed692a1e55270722192ef773.html>.
- [46] 徐浩挺, 刘大晨, 郭翠翠, 等. 水滑石填充无卤阻燃乙丙橡胶[J]. 橡塑技术与装备, 2011, 37(3): 26-29.
- [47] 谢忠麟. 多环芳烃与橡胶制品[J]. 橡胶工业, 2011, 58(6): 359-376.
- [48] Ahlbom J, Duus U. A Study of the Products Used in Rubber Tires, KEMI Report 6/94[R]. Solna, Sweden: Swedish National Chemical Inspectorate, 1994: 78.
- [49] Null V. Safe Process Oils for Tires with Low Environmental Impact [J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1999, 52(12): 799-805.
- [50] 袁丽凤, 郭蓓蕾, 崔家玲, 等. 气相色谱-质谱联用测定橡胶制品中的多环芳烃[J]. 橡胶工业, 2009, 56(4): 242-245.

(未完待续)