

**Ursache, Analyse und Reduzierungsstrategien von organischen  
Emissionen aus Elastomerwerkstoffen**

**Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover**

**zur Erlangung des Grades**

**DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN**

**Dr. rer. nat.**

**genehmigte Dissertation**

**von**

**Dipl. Ing. (FH) German Lucas**

**geboren am 06. März 1979 in Immenstadt im Allgäu**

**2011**

Referentin: Frau Prof. Dr. Carla Vogt  
Korreferent: Herr Prof. Dr. Ulrich Giese  
Tag der Promotion: 27.05.2011

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2004 bis Oktober 2008 am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V. (DIK), Hannover, unter der Betreuung von Frau Prof. Dr. Carla Vogt, Institut für Analytische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, angefertigt.

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden unter freundlicher Genehmigung der Projektpartner veröffentlicht:

G. Lucas und U. Giese, Hannover:

„Emission Behavior of Peroxide Crosslinked EPDM-Elastomers“

Kautschuk, Gummi, Kunststoffe; April 2008, 180-187

Die Arbeit oblag der Geheimhaltung seitens der Projektpartner und stand für weitere Veröffentlichungen nicht zur Verfügung.

Frau Prof. Dr. C. Vogt danke ich für die freundliche Betreuung dieser Arbeit und für die hilfreichen Anstöße im Rahmen des Arbeitskreises für Analytische Chemie der Leibniz Universität Hannover.

Herrn Prof. Dr. U. Giese danke ich für die außerordentliche Hilfe bei den analytischen und technischen Problemstellungen zur Umsetzung des Projektes sowie für die tatkräftige Unterstützung zur Fertigstellung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. R. H. Schuster gilt Dank für das Anvertrauen dieses Projektes, und für die förderlichen Diskussionen und Anregungen welche eine große Hilfe darstellten.

Dem Laborteam der Abteilung EC am DIK, insbesondere Frau M. Schirmer, möchte ich für die stete freundliche Hilfsbereitschaft meine Dankbarkeit bekunden. Allen Mitarbeitern des DIK gilt Dank für die Unterstützung und für eine kurzweilige Zeit in Hannover.

Für Jochen

## Zusammenfassung

Elastomere besitzen in Abhängigkeit ihrer chemischen Zusammensetzung und Umgebungsparametern, wie erhöhten Temperaturen, Nachteile oder Risiken durch einen Gehalt an flüchtigen organischen Stoffen. Angesichts der zahlreichen verschiedenen Verbindungsklassen in Elastomersystemen ist der Bedarf der Untersuchung von Emissionen gegeben. Vor allem die Entwicklung neuer analytischer Methoden zur Verbesserung der Detektion und der Charakterisierung der emittierten Verbindungen kann zur Reduzierung der Luftbelastung, des Geruchs und des "Fogging"-Verhaltens dieser Werkstoffe genutzt werden.

Für die untersuchten Polymere lässt sich eine Reihenfolge bezüglich der Anteile an emittierbaren Verbindungen bei Temperaturen von bis zu 120 °C erstellen (IR >>> EPDM > SBR > NR). Weichmacheröle mit einem Siedepunkt von mehr als 365°C zeigen auf Grund eines Löslichkeitseffektes für andere flüchtige Bestandteile eine Erniedrigung der Emissionen. Rußtypen ergeben in Abhängigkeit der Oberfläche einen geringen, aber systematischen, Einfluss auf die Gesamtemission. Die Kombination von mittelaktiven Rußen mit schwerflüchtigen paraffinischen Mineralölweichmachern zeigt synergistisch eine emissions-erniedrigende Wirkung. Aus Beschleunigern für schwefelvernetzte EPDM-Vulkanisate ergeben sich vor allem durch Reaktionsprodukte sowie durch die Vernetzungschemikalien selbst bedeutende Emissionsbeiträge. Mittels systematischer Untersuchungen von mono-, di- und multi-funktionalen Peroxiden unter dem Aspekt geringer Emissionen bei gleichzeitig guten mechanischen Daten in Reißdehnung und Reißfestigkeit führten zu guten Ergebnissen, auch wenn die physikalischen Werte eines Schwefel-Referenzvulkanisats nicht ganz erreicht werden. Verarbeitungshilfsmittel auf Basis polymerisierter Ester langkettiger Alkohole weisen einen erheblichen Anstieg der Emissionen durch langkettige und aromatische Alkohole auf.

Die Untersuchung des Einflusses von Umgebungsbedingungen ergab die Ausbildung eines Maximums an Emissionen in Abhängigkeit der Ausdampfzeit, sowie der Ausdampf- und der Kondensationstemperatur. Bei der Untersuchung des Einflusses von Verarbeitungsparametern wie der Vulkanisationstemperatur wurde eine Erhöhung der Emissionen mit steigender Vernetzungstemperatur ermittelt. Die Effizienz von Temperprozessen lag bei einer durchschnittlichen Emissionserniedrigung von 50 %.

Anhand der erzielten Ergebnisse ließ sich eine Rangordnung der untersuchten Mischungskomponenten bezüglich des Einflusses auf das Emissionsverhalten erstellen. Neben den Vernetzungschemikalien sind hier die Kautschuke und die Weichmacheröle als besonders kritisch zu nennen. Insgesamt wurden 160 organische Verbindungen als wesentliche Bestandteile der zum "Fogging", Geruch und zum VOC-Wert beitragenden kritischen Emissionen identifiziert und den Rezepturbestandteilen zugeordnet.

Schlagworte: Elastomere, Emissionen, Reduzierungsstrategien

## **Abstract**

Elastomers exhibit disadvantages or risks via their content of volatile organic substances. This is dependent on their chemical composition and ambient parameters, such as increased temperatures. In view of the numerous different substance types in elastomeric systems, the requirement for a continuing investigation is given. Primarily, the development of new analytical methods to improve the characterisation of the emitted compounds could be used for the reduction of the atmospheric load, the smell and the "Fogging" behaviour of these materials.

A hierarchy can be developed for the analyzed polymers concerning the distribution of emitable substances at temperatures from up to 120 °C (IR >>> EPDM > SBR > NR). Plasticizer oils with a boiling point from more than 365°C show a decrease in the emission matter. This is due to a solubility effect for other volatile components. Depending on the surface, carbon black types show a low, but systematic influence on the total emission. The combinations of medium active carbon black with low volatile paraffinic mineral oil plasticizers points towards a synergistic emission degrading effect. Significant emission contributions arise from accelerators for sulphur-linked up EPDM-Vulkanisates due to reaction products as well as due to the interlinking chemicals themselves. Systematic investigations of mono, bi and multifunctional peroxides under the aspect of low emission with at the same time good mechanical values in tensile and tear strength showed too good results, even when the physical values of a sulfur-referencevulkanisate were barely reached. Processing aids based on a polymerized ester of long chain alcohols show a considerable increase of the emission of long chain and aromatic alcohols.

The investigation into the influence of ambient conditions proved a maximum in emissions depended on a longer heating time, the heating temperature as well as the condensation temperature. An increase of the emission with rising interlinking temperature could be determined by the investigation of the effect of processing parameters such as the vulcanisation temperature. The efficiency of temper processes gave an average of emission reduction of 50%.

With the help of the achieved results, a hierarchy of the analyzed compound components with regard to the influence on the emission behaviour was created. In addition to the interlinking chemicals, the rubbers and the tenderizers must be stated as especially critical. 160 organic substances could be identified as constitutive parts to the "Fogging", smell and to the VOC value to contributory critical emission and be assigned to the recipe components.

Key words: elastomers, emissions, reduction strategies

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>- 1 -</b>
<b>2</b>	<b>Gesetzliche Bestimmungen und Anforderungen</b> .....	<b>- 3 -</b>
<b>3</b>	<b>Aufgabenstellung und Vorgehensweise</b> .....	<b>- 5 -</b>
<b>3.1</b>	<b>Ziele</b> .....	<b>- 5 -</b>
<b>3.2</b>	<b>Lösungsweg</b> .....	<b>- 5 -</b>
<b>4</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>- 7 -</b>
<b>4.1</b>	<b>Polymere</b> .....	<b>- 7 -</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Definition und allgemeiner Aufbau</b> .....	<b>- 7 -</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Polymerisationsmechanismen</b> .....	<b>- 8 -</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Kinetik und energetische Betrachtung von Polymerisationsmechanismen</b> .....	<b>- 10 -</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Polymerisationsverfahren</b> .....	<b>- 11 -</b>
<b>4.2</b>	<b>Kautschuk und Elastomere</b> .....	<b>- 12 -</b>
<b>4.3</b>	<b>Zuschlagstoffe von Elastomeren</b> .....	<b>- 14 -</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Füllstoffe</b> .....	<b>- 14 -</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Weichmacher</b> .....	<b>- 17 -</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Vernetzungschemikalien</b> .....	<b>- 18 -</b>
<b>4.4</b>	<b>Vernetzung von Kautschuken zu Elastomeren</b> .....	<b>- 21 -</b>
<b>4.5</b>	<b>Zusammensetzung von flüchtigen Emissionen aus Elastomeren</b> .....	<b>- 27 -</b>
<b>4.6</b>	<b>Methoden zur Analyse von Emissionen aus Elastomeren</b> .....	<b>- 31 -</b>
<b>4.6.1</b>	<b>Allgemeines</b> .....	<b>- 31 -</b>
<b>4.6.2</b>	<b>Prüfstandsmethoden</b> .....	<b>- 31 -</b>
<b>4.6.3</b>	<b>Labormethoden</b> .....	<b>- 32 -</b>
<b>4.6.4</b>	<b>Überblick der angewandten Messmethoden</b> .....	<b>- 36 -</b>
<b>4.7</b>	<b>Grundlagen der Validierung von Analysemethoden</b> .....	<b>- 37 -</b>
<b>4.7.1</b>	<b>Korrelation und Regression</b> .....	<b>- 37 -</b>

4.7.2	Quantitative Aspekte (Validierungskenngrößen) .....	- 38 -
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>- 40 -</b>
5.1	Untersuchte Rohstoffe .....	- 40 -
5.2	Untersuchte Vulkanisate.....	- 45 -
5.2.1	Modellrezepturen.....	- 45 -
5.2.2	Praxismischungen.....	- 45 -
5.2.3	Rheometrie.....	- 46 -
5.3	Untersuchung der Rohstoffe und ihr Einfluss auf die Emissionen-	54 -
5.3.1	Kautschuke .....	- 54 -
5.3.2	Fogging-Untersuchungen der Ruße in Modellrezepturen-	63 -
5.3.3	Weichmacheröle.....	- 65 -
5.3.4	Synergismus Weichmacheröle und Ruße .....	- 69 -
5.3.5	Vernetzungschemikalien .....	- 70 -
5.3.6	Verarbeitungshilfsmittel .....	- 98 -
5.4	Einfluss von Umgebungsbedingungen und Verarbeitungsparametern auf das Emissionsverhalten .....	- 100 -
<b>6</b>	<b>Charakterisierung der Messmethoden .....</b>	<b>- 107 -</b>
6.1.	Bewertung der erhaltenen Messergebnisse.....	- 107 -
6.2	Qualitative Reproduzierbarkeit.....	- 109 -
6.3	Quantitative Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenzen.....	- 110 -
6.4	Vergleich und Bewertung der angewandten Messmethoden .....	- 112 -
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>- 117 -</b>
7.1	Zusammenfassung.....	- 117 -
7.2	Hierarchie der Emissionsquellen .....	- 120 -
7.3	Optimierung von Mischungsrezepturen .....	- 121 -
7.4	Ausblick.....	- 122 -
<b>8</b>	<b>Experimentelles.....</b>	<b>- 123 -</b>



8.1	Messparameter .....	- 123 -
8.2	Mischungsherstellung und Rheometrie .....	- 125 -
9	Literaturverzeichnis .....	- 126 -
10	Anhang.....	- 130 -
10.1	Abkürzungsverzeichnis .....	- 130 -
10.2	Zuordnung der Emissionen .....	- 134 -
10.3	Referenzspektren.....	- 139 -



# 1 Einleitung

Der Mensch ist in der heutigen Zeit sowohl im täglichen Leben durch den Kontakt mit Bedarfsgütern und deren Emissionen als auch am Arbeitsplatz durch den Umgang mit verschiedensten Materialien einer Vielzahl an Substanzen ausgesetzt. Ein potentielles Gesundheitsrisiko dieser Stoffe ist häufig komplex und bislang ungeklärt. Diese Situation lässt den Bedarf nach fundierten Kenntnissen über die Entstehung und Vermeidung kritischer Stoffe steigen. Ein Ziel des Umwelt- und Verbraucherschutzes ist es daher, Emissionen so weit wie möglich zu reduzieren und mögliche physiologische Gefährdungen zu minimieren. Hierzu kann die instrumentelle Analytik einen wichtigen Beitrag liefern. Fortschritte in der Analytik, oftmals verbunden mit einer stetigen Senkung der Nachweisgrenzen, haben dazu beigetragen, umweltrelevante Emissionen besser erfassen und ein potentielles Risiko früher erkennen zu können [1].

Emissionen werden definiert als Aussendungen von Teilchen oder Kräften in die Umwelt, welche aus Schad- oder Reizstoffen bestehen, aber auch Lärm, Licht oder Erschütterungen sind zugehörig [2]. Die gegenwärtige Diskussion zur Beeinträchtigung unserer Umwelt durch Feinstaubpartikel aus Abgasemissionen zeigt die Aktualität dieses Themas.

Bei Betrachtung der Situation von Emissionen aus Elastomeren, ist einerseits die Belastung am Arbeitsplatz bei der Herstellung, andererseits die Exposition gegenüber flüchtigen Stoffen beim Gebrauch von Elastomerprodukten von Bedeutung.

Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW), die Definition von Gas und Rauch aus Gummi, sowie die beruflichen Expositionslimits sind für die Belastung am Arbeitsplatz wichtige Sachverhalte. Ausgearbeitete Strategien zur Regulierung der entstehenden Emissionen bei der Elastomerherstellung setzt hierbei eine Einteilung des Gesundheitsrisikos der Gase und Dämpfe voraus. Die Beurteilung der Gesundheitsgefährdung ist nur unter verschiedenen Fragestellungen möglich. Abgesehen vom Sachverhalt der Exposition (wer ist was, wie viel und für wie lange ausgesetzt) ist die Reduzierung der Gase und Dämpfe von entscheidender Bedeutung. Die Eliminierung bzw. die Reduktion von kritischen Substanzen in den Emissionen kann über den Austausch von einzelnen Chemikalien oder Änderungen von Prozessen erfolgen. Der Ersatz von Inhaltsstoffen beruht auf der Existenz von entsprechenden Substanzen mit verminderter Gesundheitsgefährdung, beispielsweise staubreduzierte Materialien wie Pellets oder polymergebundenen Chemikalien [3].

Ein weiteres Beispiel für die direkte Exposition des Menschen ist die Situation in Fahrzeuginnenräumen, wie eine Studie des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMB+F) zeigt [4]. Ein großer Anteil der emittierten Stoffe im Bereich des Innenraums von Fahrzeugen stammt aus thermoplastischen Materialien. Obwohl Elastomerbauteile lediglich einen Anteil von 9 %, Kunststoffe dagegen einen Anteil von 60 % haben, besitzen Elastomere in Abhängigkeit ihrer chemischen Zusammensetzung und Umgebungsparametern, wie erhöhten Temperaturen, gewisse Nachteile durch einen Gehalt an flüchtigen organischen Stoffen [5]. So wird der Geruch im Innenraum eines Neuwagens, insbesondere in Verbindung mit akut auftretenden Reizungen und Befindlichkeitsstörungen, häufig als belästigend empfunden. Weiterhin wird ein so genannter

"Fogging"-Effekt, d.h. die Ausbildung eines Schmierfilms auf der Innenseite der Windschutzscheibe beobachtet. Dieser kann auf Grund des lichtstreuenden Effektes, insbesondere bei Gegenlicht, zu Sichtbehinderungen und damit zu einem Sicherheitsrisiko führen. Als Emissionsquellen sind hier typische Bestandteile wie diverse Dichtungen, Lüftungsschläuche und Verkleidungen zu nennen. Als gasförmige Emissionen wurden bisher im Allgemeinen neben niedermolekularen Bestandteilen aus Mischungskomponenten wie dem Polymer, überwiegend Lösemittel, die im Bereich der Konfektionierung als Gemische eingesetzt werden, sowie Reaktions- und Oxidationsprodukte, die während der Vulkanisation entstehen, ermittelt.

## 2 Gesetzliche Bestimmungen und Anforderungen

Die gesetzlichen Bestimmungen für Emissionen sind in verschiedene Sektoren wie Umwelt-, Arbeits- und Verbraucherschutz gegliedert. Hinzu kommen spezielle Spezifikationen wie die der Automobilindustrie oder beispielsweise für die Bereiche der Medizin oder Pharmazie. Eine separate Betrachtung ist durch die spezifischen und partiell nur für die entsprechenden Bereiche gültigen Richtlinien notwendig. Ferner sind die jeweilig relevanten Anwendungsbereiche der einzelnen Gesetze und Spezifikationen, sowie die verschiedenen gesetzliche Vorgaben für die europäische und nationale Ebene zu beachten.

Die Intention der Kommission für Umweltschutz der Europäischen Union (EU) besteht in der Unterstützung der Wettbewerbsfähigkeit und Innovation der europäischen Industrie unter allgemeiner Verbesserung der Situation für Gesundheit und Umweltschutz.

Eine regulierende Verordnung auf europäischer Ebene ist REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals). Sie steht für die Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von Chemikalien. Es handelt sich dabei um eine EU-Chemikalienverordnung die am 1. Juni 2007 in Kraft getreten ist. Das REACH-System basiert auf dem Grundsatz der Eigenverantwortung der Industrie. Innerhalb des Geltungsbereiches dürfen nur noch chemische Stoffe in Verkehr gebracht werden, die vorher registriert, bewertet und zugelassen wurden. Die Erweiterung der Kommunikation in der Lieferkette nachgeschalteter Anwender bedeuten zusätzliche Aufgaben und Pflichten. Sie müssen ihren vorgeschalteten Herstellern oder Importeuren von registrierungspflichtigen Stoffen Informationen über die genaue Verwendung liefern, damit dieser die Verwendung in seinen Angaben zur Exposition und ggf. in seinen Expositionsszenarien berücksichtigen und geeignete Risikominderungsmaßnahmen empfehlen kann. Die Verwendung wird dann zu einer identifizierten Verwendung. Der Anwender hat die Pflicht die Risikominderungsmaßnahmen anzuwenden [6-11].

Hinsichtlich des Umweltschutzes sind weiterhin die VOC-Richtlinie und die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) zu nennen. Im Gegensatz hierzu wird der Begriff VOC (volatile organic compounds) für die Emission aus Bauteilen angewandt und für Innenraumluftverschmutzungen sowie Emissionen aus Produkten des Baugewerbes verwendet. Hierfür gilt die EU-Directive 89/106/EEC (European Construction Products Directive), deren Ziele die Eliminierung der Handelsbarrieren, Gesundheitsaspekte und die Einhaltung der EU-Richtlinien (CE-Kennzeichnung) sind.

Das Arbeitsschutzgesetz fordert Maßnahmen zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Beschäftigten am Arbeitsplatz. Ziel des Gesetzes ist es, die Gesundheit aller Beschäftigten durch Maßnahmen des Arbeitsschutzes zu sichern und zu verbessern. Für den Arbeitsschutz ist die Gefahrstoffverordnung TRGS 900 (Technische Regeln für Gefahrstoffe) massgebend. Die TRGS 900 geben den Stand der Technik, Arbeitsmedizin und Arbeitshygiene sowie sonstige gesicherte wissenschaftliche Erkenntnisse für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen, einschließlich deren Einstufung und Kennzeichnung wieder [12].

Zum Schutz der Umwelt und der Gesundheit im Bereich der Nutzung von Kraftfahrzeugen und Innenräumen existieren spezielle Anforderungen seitens der Industriezweige Automotive und Bau. Aus diesen Regularien resultieren Konsequenzen, die sich für das Baugewerbe als Anordnungen für die Summenparameter VOC und SVOC bzw. für die Automotive-Branche in Stoffverbotslisten wie GADSL, IMDS, MVC, NCSI, VDA oder SOC Toyota ausdrücken. Die Situation des Innenraumklimas von Kraftfahrzeugen wird durch den VDA über die Richtlinie bezüglich des Fogging- und Geruchverhaltens und in den USA durch die Kalifornische Anordnung „Total VOC of Cars“ geregelt. Die Sachlage wird insbesondere durch Regularien der EU und in den USA durch die Institutionen CARB (Californian Air Resource Board) und EPA (Environmental Protection Agency) verschärft [13-15].

## 3 Aufgabenstellung und Vorgehensweise

### 3.1 Ziele

Speziell das komplexe Vielstoffsystem Elastomer enthält ein breites Spektrum von Rohstoffen und durch den chemischen Prozess der Vernetzung entstehen weitere Stoffe wie in Kapitel 4.4 beschrieben.

Die primäre Aufgabe der Arbeit ist daher die qualitative und quantitative Charakterisierung von Emissionen aus Elastomeren und ihrer Ursachen. Dies erfolgt mittels einer detaillierten Erfassung und Identifizierung von Hauptbestandteilen der zum "Fogging", Geruch und zum VOC-Wert beitragenden kritischen Emissionen verschiedener Elastomere mit Rückführung auf die Rezepturbestandteile. Die Untersuchungen mit Hilfe geeigneter Analysemethoden sollen zu einem besseren Verständnis der Beiträge und der Wirkungsweisen der einzelnen Kautschukmischungsbestandteile zum Emissionsverhalten führen. Durch eine Änderung der für die Emissionen verantwortlichen Rohstoffe von Elastomeren lassen sich kritische Emissionen gezielt reduzieren, was beispielsweise die von der Automobilindustrie herausgegebenen Spezifikationen zu erfüllen hilft [15, 16].

Die Grundlagenforschung zur Lösung dieser Gefährdungspotentiale ist sinnvoll und notwendig und wird in dieser Arbeit in Form von Untersuchungen des Einflusses von verschiedenen Elastomersystemen, Herstellungsparametern sowie Umgebungsbedingungen auf das Emissionsverhalten von Elastomerwerkstoffen dargestellt.

Mit Hilfe gewonnener Kenntnisse zum "Fogging"-, Emissions- bzw. Geruchsverhalten von Elastomeren, sowie zum Einfluss von Rohstoffen und Prozessparametern, lassen sich Werkstoffentwicklungen verkürzen, Zulassungsverfahren vereinfachen und somit insgesamt Kosten einsparen. Die Bewertung der Leistungsfähigkeit geeigneter angewandter Analysemethoden mittels Vergleich der statistischen Reproduzierbarkeit und Gegenüberstellung der Anwendungsbereiche, sowie einer kritischen Stellungnahme der Detektion der emittierten Substanzen ermöglicht die Beurteilung der erzielten Ergebnisse und befähigt zur Hilfestellung für weitere Emissions-Studien mit dem Hinweis auf alternative bzw. weitere Analysemethoden.

### 3.2 Lösungsweg

Die Charakterisierung von Emissionen aus Elastomeren basiert im ersten Schritt auf der Identifizierung von emissionsbeitragenden Komponenten der Rezeptur. Weiterhin werden der Einfluss von Mischungsbestandteilen und deren synergistische Wirkung durch systematische Variation in Modellrezepturen, sowie der Einfluss von Umgebungsbedingungen und Verarbeitungsparametern untersucht.

Gemäß den hier erzielten Ergebnissen werden die Elastomerrezepturen und Prozesse gezielt hinsichtlich einer Optimierung des "Fogging"-Verhaltens variiert. Unter analytischen Gesichtspunkten soll eine Gegenüberstellung der Analysemethoden erfolgen, um die Schwerpunkte einzelner Methoden bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit zu untersuchen. Zu

diesem Zweck wird die Vorgehensweise gemäß nachfolgendem Schema in Abbildung 1 unter Anwendung und Optimierung analytischer Messmethoden eingesetzt.

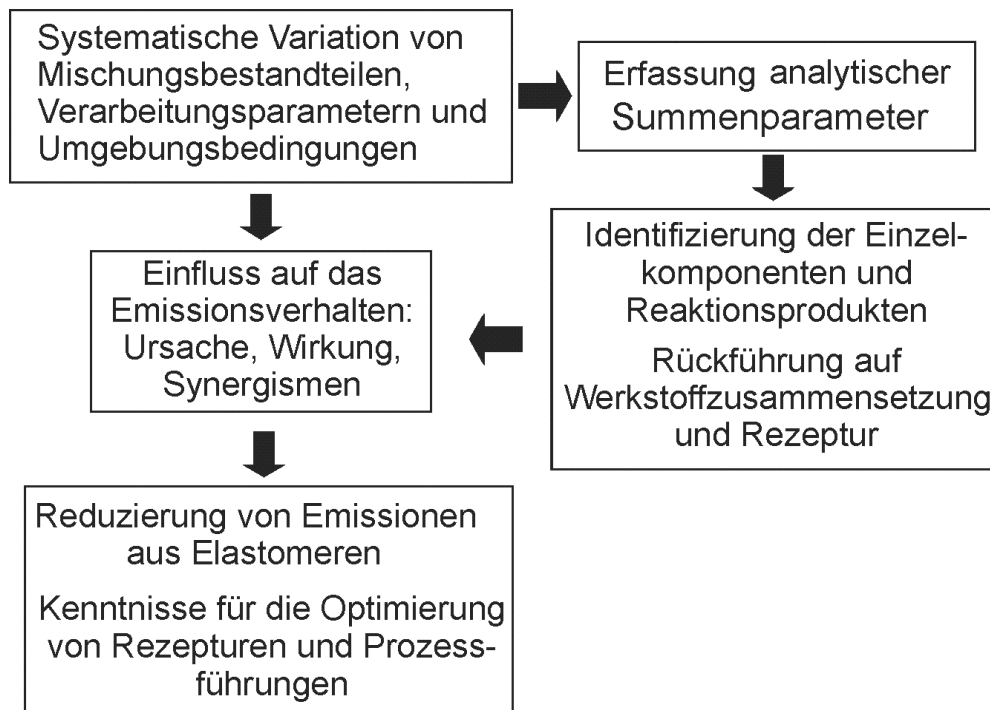


Abbildung 1: Schema der Vorgehensweise

Im Einzelnen werden VOC-Werte und das "Fogging"-Verhalten zunächst mit Hilfe von Summenparametern gemäß Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TDS-GC-MS, VDA 278), Headspace-Gaschromatographie (HS-GC-FID, Gesamt-C nach PV 3341) und dem gravimetrischen "Fogging"-Test (DIN 75201) charakterisiert.

Anschließend soll eine detaillierte Identifizierung der Hauptkomponenten mittels der TDS-GC-MS und Headspace-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (HS-GC-MS) bzw. aus dem Kondensat des "Fogging"-Tests mit Hilfe GC-MS und FT-IR-Spektroskopie sowie selektiver Detektoren wie des Flammenionisations- (FID) und des Stickstoff-Phosphor-Detektors (NPD) vorgenommen werden.

Die Untersuchung kondensierter Emissionsbestandteile mittels FT-IR und GC-MS-Kopplung gibt vorrangig Hinweise auf schwerflüchtige und meist polare Komponenten, wie z.B. Weichmacher oder Alterungsschutzmittel, die in Elastomeren oder anderen polymeren Werkstoffen eingesetzt werden. Mit gaschromatographischen Analysen werden aus der Dampfphase erwärmter Probenmaterialien speziell leichtflüchtige Stoffe aller Mischungskomponenten und die Reaktionsprodukte des Vernetzungssystems erfasst.

Die Rückführung der identifizierten Komponenten auf die Rezepturen und Werkstoffzusammensetzung erweitert das Wissen über die Verhaltensweisen der Mischungskomponenten und insbesondere im Fall der Vernetzungsschemikalien über den Vernetzungsmechanismus. Aus den gewonnenen Daten lassen sich die Emissionsquellen nach dem emissionssteigernden Einfluss hierarchisch einteilen, sowie Empfehlungen zur Optimierung von Elastomerrezepturen sowie Prozessparametern bezüglich der Reduzierung von Emissionen ableiten.



## 4 Theoretische Grundlagen

### 4.1 Polymere

#### 4.1.1 Definition und allgemeiner Aufbau

Die heutigen Anforderungen an Werkstoffe und Bauteile setzen ein großes Eigenschaftsspektrum bezüglich des chemischen und physikalischen Verhaltens wie Formstabilität, Härte, Festigkeit und Beständigkeit voraus. Hierbei muss die Spezifikation und die Funktionalität gewahrt werden. Dies sind wichtige Argumente für die Verwendung von Polymeren als Werkstoff selbst und als Komponente in maßgeschneiderten Verbundwerkstoffen.

Ein Makromolekül – angelsächsisch und international: Polymer (altgriechisch. poly „viel“; méros, „Teil“) - ist laut IUPAC definiert als ein Stoff, dessen Moleküle aus sich wiederholenden Einheiten einer oder mehreren Atomgruppen (konstituierende Einheiten) bestehen, die miteinander chemisch verbunden sind, so dass ein Eigenschaftsspektrum entsteht, welches durch Hinzufügen oder Weglassen einiger konstituierender Einheiten nicht verändert wird. Polymere bestehen aus Makromolekülen, die wiederum aus einer hohen Anzahl konstitutiver Einheiten zusammengesetzt sind und besitzen eine entsprechend große Molekülmasse. Eine konstitutive Einheit besteht aus einer Gruppe von Atomen, die im Polymer in ihrer Vielzahl kovalent miteinander verbundene Kettensegmente bilden. Konstitutive Einheiten können aus einem oder mehreren Kettengliedern bestehen. Dieser Begriff bezieht sich jedoch auf Gruppierungen im Makromolekül und nicht auf die Struktur der zur Synthese der Polymere verwendeten Monomeren.

Unter Konstitution wird die chemische Struktur, also der Aufbau der Kette bzw. die Zusammensetzung der konstitutiven Einheiten verstanden. Andere wichtige Begriffe sind die Konfiguration, die räumliche Anordnung von Atomgruppen in Kettensegmenten (geometrische Isomere, Taktizität) und die Konformation. Die Konformation bezieht sich auf räumliche Anordnungen, die durch Rotation von Atomen bzw. Atomgruppen um eine Einzelbindung erzeugt werden. Im Fall der Polymere äußert sich die räumliche Anordnung der Kette in Form des statistischen Knäuels oder einer Helix aufgrund der Rotation von Kettensegmenten.

Vom chemischen Standpunkt aus lassen sich Polymere ihrem Ursprung entsprechend ordnen:

- natürlich vorkommende makromolekulare Stoffe (Kohlenwasserstoffe, besonders Polyisoprene wie Kautschuk, Polysaccharide wie Cellulose, Stärke, Glykogen, Proteine wie Globuline, Kollagen, Wolle, Seide usw.). Diese Gruppe wird auch als Biopolymere bezeichnet.
- synthetische makromolekulare Stoffe nach der Entstehung durch Polymerisation (z. B. Vinylpolymere wie PE, PS, PVC; Dienpolymere), Polykondensation (z.B. Polyester, Polyamide) oder durch Polyaddition (z.B. Polyurethane).

- abgewandelte Derivate natürlich vorkommender oder synthetischer makromolekularer Stoffe (durch chemische Umsetzungen an natürlich vorkommenden Polymeren zu Cellulosederivaten, Leder, und Gelatine oder auch durch die Kautschukvulkanisation; oder durch chemische Umsetzungen an synthetischen Hochpolymeren wie Verseifung von PVC, nachträgliche Vernetzung usw.).

Diese Einteilung umfasst das Gesamtgebiet der makromolekularen Chemie, während die Kunststoffe im engeren Sinne davon nur einen besonderen Teil darstellen, der weniger nach chemischen als nach anwendungstechnischen Gesichtspunkten bestimmt ist.

Eine Unterscheidung hochmolekularer Stoffe aus technologischer Sicht gliedert sich in

- Thermoplaste, wozu alle thermisch bei höheren Temperaturen plastisch verformbaren und nicht aushärtenden, d.h. reversibel nach dem Abkühlen und erneuten Aufschmelzen plastifizierbaren makromolekularen Stoffe gehören;

- Duroplaste, zu denen die vernetzbaren und danach ausgehärteten, d.h. nicht mehr reversibel verformbaren makromolekularen Stoffe gerechnet werden;

- Elastomere oder Elaste, wozu die bei Raumtemperatur entropieelastischen, nach Druck- oder Zugbeanspruchung zurückfedernden makromolekularen Stoffe gehören, die auch nach der Vernetzung ihre Elastizität zumindest teilweise behalten.

Synthetische Polymere werden durch Polymerisation hergestellt und können nach der Anzahl der Grundmonomere eingeteilt werden. Sind im Polymer ein, zwei, drei oder vier unterschiedlichen Monomerarten enthalten werden sie Homo-, Co-, Ter-, oder Quarterpolymere, bei einer noch größeren Anzahl Multipolymere genannt [17, 18].

Damit aus Monomeren Makromoleküle gebildet werden, müssen bestimmte Bedingungen der Konstitution der Monomeren erfüllt sein. Das Molekül des Monomeren muss bi- oder höherfunktionell sein, damit sich Makromoleküle mittels verschiedener Polymerisationsmechanismen bilden können.

#### **4.1.2 Polymerisationsmechanismen**

Die Kettenbildung geschieht durch Polyreaktionen, wobei zwischen zwei Arten unterschieden wird: Stufenreaktionen und Kettenreaktionen. Während im ersten Fall bereits vorhandene Kettensegmente zu einer größeren Kette zusammenwachsen können wie z. B. bei der Polyaddition und Polykondensation, lagert sich im zweiten Fall immer ein Molekül nach dem anderen an das reaktive Kettenende an. Zu den Kettenreaktionen gehören die radikalische Polymerisation, die ionische Polymerisation und die koordinative Polymerisation.

### **Radikalische Polymerisation:**

Die radikalische Polymerisation umfasst im Wesentlichen vier Teilschritte:

1. Initiierung: Bildung von Initiatorradikalen.
2. Startreaktion: Anlagerung des Monomeren an das Initiatorradikal.
3. Wachstumsreaktion: Bildung der makromolekularen Kette (wiederholte Anlagerung der Monomere).
4. Abbruchreaktion: Wachstum der Kette wird durch Disproportionierungs- oder Kombinationsreaktionen irreversibel beendet, es bilden sich stabile Makromoleküle.

Zum Kettenstart lagert sich ein Radikal an eine Mehrfachbindung an, beispielsweise an die C=C-Doppelbindung einer Vinylgruppe und erzeugt ein wachstumsfähiges Primärradikal. An dieses Radikal lagern sich nun in einer Wachstumsreaktion mit geringer Aktivierungsenergie weitere Monomere an. Durch das Zusammentreffen zweier Radikale oder durch Disproportionierung wird ein Kettenabbruch hervorgerufen. Um die Reaktion gezielt zu stoppen, können spezielle Reagenzien, so genannte Radikalfänger, zugegeben werden. Die Kontrolle der molaren Masse und der Viskosität wird durch Kettenregler erreicht. Dabei handelt es sich um Verbindungen mit einer hohen Übertragungskonstante, die eine Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks, und somit eine Vergelung des Polymers verhindern.

### **Ionische Polymerisation:**

Hier lagert sich, im Unterschied zur radikalischen Polymerisation, ein Kation bzw. Anion an die Mehrfachbindung an, um den Kettenstart auszulösen.

Eine anionische Polymerisation kann entweder durch direkten Angriff des Initiatorions an das Monomere, oder durch Übertragung eines Elektrons auf die Doppelbindung, wobei ein Radikalion gebildet wird, gestartet werden. Der gegenseitige Abbruch wachsender Polymerketten, wie er bei der radikalischen Polymerisation auftritt, ist infolge der elektrostatischen Abstoßung der Ionen ausgeschlossen. Anionen polymerisieren bis das Monomere verbraucht ist und behalten ihre Reaktivität, so dass sie bei erneuter Monomerzugabe weiterwachsen. Diese aktiven Zentren von großer Lebensdauer werden als "lebende Polymere" bezeichnet. Der aktive Zustand dieser "lebenden" Polymerionen kann daher über längere Zeit aufrechterhalten werden, falls keine Desaktivierungsreaktionen durch Verunreinigung oder Instabilität des Reaktionsmediums gegenüber Ionen auftreten. Am Reaktionsende muss dieser aktive Zustand durch Zusatz von Kettenreglern zerstört werden. Durch die Polarität des Lösungsmittels ist eine Stereoregulierung hinsichtlich z. B. 1,4- oder 1,2-Verknüpfung im Fall des Butadiens möglich.

Der Start der kationischen Polymerisation erfolgt durch die Addition eines Kations (Elektronenakzeptor) an eine C=C-Doppelbindung mit erhöhter Elektronendichte. Daher werden als Initiatoren Verbindungen eingesetzt, die Protonen liefern oder durch heterolytische Spaltung von kovalenten Bindungen Carbokationen liefern. Da die aktiven Kettenenden bei der kationischen Polymerisation gleichsinnig geladen sind, können sie sich nicht gegenseitig desaktivieren. Dennoch gehören die kationischen Polymerisationen ohne

Abbruchreaktion zu den Ausnahmen. Die bei den meisten kationischen Polymerisationen auftretenden Abbruchreaktionen erfolgen durch Ladungsaustausch oder Übertragungen [18].

#### **Koordinationspolymerisation:**

Die eingesetzten Katalysatoren bei der Koordinationspolymerisation sind Übergangsmetallverbindungen, deren Struktur so gewählt ist, dass ein Zentralatom (das Metall-Ion) von Liganden umgeben ist, sodass sich ein Monomer und die Polymerkette daran anlagern (koordinieren) können. Das Prinzip beruht auf einer Aktivierung der Monomere aufgrund der Wechselwirkung des Monomers mit dem Metall. Die Doppelbindung im Monomer wird hierdurch geschwächt und die Anlagerung eines zweiten Monomers initiiert. Zur Stabilisierung der so entstandenen Komplexverbindung lagert sich das Monomer in die bereits vorhandene Polymerkette ein. Das Verfahren wird deshalb auch Insertionspolymerisation genannt. Der Vorteil der Koordinationspolymerisation liegt darin, dass je nach Wahl von Katalysator und Monomeren die Taktizität des entstehenden Polymers gesteuert werden kann, die wesentlichen Einfluss auf die Polymereigenschaften hat. Es gibt verschiedene Arten von Koordinationspolymerisationen mit unterschiedlichen Mechanismen. Die wichtigste ist die nach ihren Entdeckern benannte Ziegler-Natta-Polymerisation, die es erlaubt, bei niedrigen Temperaturen und Drücken zum Beispiel Ethen zu linearem Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) umzusetzen.

#### **Polyaddition und –kondensation:**

Gegenüber den Kettenwachstumsreaktionen spielen die Stufenwachstumsreaktionen in Form von Polyaddition und –kondensation für die Herstellung von synthetischem Gummi eine untergeordnete Rolle. Anwendung finden diese Verfahren bei Kunststoffen beispielsweise für die Herstellung von Polyurethanen, -estern oder -amide.

Hierbei reagieren mehrfunktionelle Ausgangsstoffe so miteinander, dass Makromoleküle entstehen. Werden ausschließlich bifunktionelle Gruppen eingesetzt, so entstehen lineare Kettenmoleküle. Bei Einsatz von mindestens einer trifunktionellen Komponente je Makromolekül werden verzweigte oder vernetzte Makromoleküle erhalten. Die Vernetzungsdichte ist von der Menge der trifunktionellen Komponente abhängig.

Addieren sich die Ausgangsstoffe lediglich aneinander, so spricht man von Polyaddition; werden hingegen die funktionellen Gruppen unter Abspaltung von niedermolekularen Reaktionsprodukten wie Wasser oder Chlorwasserstoff gebildet, so handelt es sich um eine Polykondensation [19].

#### **4.1.3 Kinetik und energetische Betrachtung von Polymerisationsmechanismen**

Schematisch lässt sich diese energetische Betrachtung von Kettenwachstumsreaktionen in Abbildung 2 a darstellen. Bei Reaktionsbeginn wird ein reaktiver Zustand geschaffen. Das Energieniveau des aktiven Zentrums ist höher als das des Grundzustandes. Bei jeder Monomeranlagerung ist eine geringere Aktivierungsenergie notwendig als bei der Initiierung der Polymerisation [17,20-23]. Der erzielte Polymerisationsgrad  $P_n$  ist wichtig für gute

mechanische Eigenschaften des späteren Werkstoffs wie z. B. die Festigkeit. Der Verlauf des Polymerisationsgrades ist dabei abhängig von der Initiierungsart. Bei der radikalischen Polymerisation werden bereits bei geringen Umsätzen hohe Polymerisationsgrade erreicht (Vgl. Fall 1 Abb. 2 b). Im Fall der ionischen Polymerisierung wächst der Polymerisationsgrad häufig proportional zum Umsatz wie im Fall 2 der Abb. 2 b gezeigt.

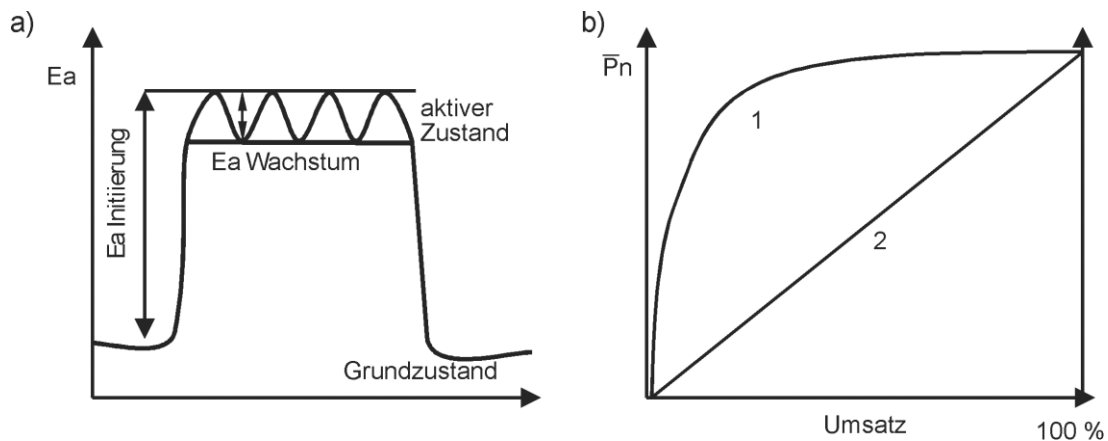


Abbildung 2: a) Energieverlauf der Kettenwachstumsreaktion für eine radikalischen Polymerisation als Funktion der Zeit;  
 b) Entwicklung des Polymerisationsgrads der radikalischen (1) und der ionischen (2) Polymerisation in Abhängigkeit des Umsatzes [24].

Die Art des Reaktionsmechanismus bestimmt die Molmassenverteilung (Verhältnis von langen zu kurzen Ketten). Polymere bestehen durchaus nicht aus Molekülen gleicher Größe, es liegt stets eine gewisse Molmassenverteilung vor. Die Molmasse und die Breite der Molekulargewichtsverteilung sind dabei für die Eigenschaften des Polymers bedeutend. Eine unkontrolliert radikalische Initiierung hat eine breite Molmassenverteilung zur Folge, da mehr Verzweigungen und Kettenabbrüche entstehen. Eine ionische Polymerisierung dagegen eine schmale Molmassenverteilung, da wenige Kettenübertragungen stattfinden und somit mehr lineare Ketten entstehen.

#### 4.1.4 Polymerisationsverfahren

Polymerisationen können nach verschiedenen Verfahren durchgeführt werden. Die Methoden lassen sich in „Substanz“, „in der Schmelze“, „im Festzustand“ oder in der Gasphase gliedern. Lösungsmittelverfahren werden in wässrigen oder organischen Lösungen durchgeführt, Dispersionsverfahren als Suspensions- oder Emulsionsverfahren. Die Katalysatorherstellung stellt oft ein Problem dar, wodurch meist Stoffgemische als Katalysatorsysteme notwendig sind. Als typische Lösungsmittel in der Polymerisation und in den Katalysatorsystemen fungieren hierbei Ether wie Diphenylether oder Diethylether, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie n-Heptan oder n-Hexan, chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, Ketone wie Aceton oder Methylethylketon sowie aromatische Alkohole wie Xylol oder Benzol, als auch Wasser mit Emulgatoren bei Emulsionsverfahren [19].

## 4.2 Kautschuk und Elastomere

### Definition, Aufbau und Eigenschaften

Vom Endprodukt Elastomer ausgehend sind Kautschuke genauer durch die DIN 53501 definiert.

Kautschuk ist ein unvernetztes, aber vernetzbares (vulkanisierbares) Polymer mit gummielastischen Eigenschaften bei Raumtemperatur und in gewissen Grenzen in anschließenden Temperaturbereichen. Bei höherer Temperatur und/oder dem Einfluss von äußeren Kräften über längere Zeit zeigt Kautschuk zunehmend viskoses Fließen, so dass unter geeigneten Bedingungen eine formgebende Verarbeitung möglich ist [23].

Die Konstitution, Konformation und Konfiguration (Mikrostruktur) des Rohkautschuks bestimmt grundsätzlich die typischen Eigenschaftsmerkmale. Bedingt durch die chemische Konstitution der Ausgangsmonomeren und deren vielgestalteten Möglichkeiten zur Verknüpfung wird eine ausserordentliche Variationsbreite unterschiedlicher Kautschukmikrostrukturen realisierbar. Die Art und Anordnung, sowie die Häufigkeit der Seitengruppen einer Polymerkette sind von erheblichem Einfluss auf die Eigenschaften von Polymeren. Im Vordergrund der Betrachtungen zur Mikrostruktur von Polymeren steht infolge des dominanten Einflusses auf Verarbeitungs- und Materialeigenschaften die relative Molekularmasse, mithin ihre Molekülgröße. Da die Moleküle eines Polymers verschieden groß sind, ergibt die Bestimmung der Molekülmasse eine Molmassenverteilungskurve. Enge Verteilungen und hohe Molmassen sind eine günstige Voraussetzung für optimale Werkstoffeigenschaften, erweisen sich für die Verarbeitung jedoch problematisch. Ähnlich bewirken Langkettenverzweigungen durch Verhakungen beim Einwirken einer Kraft eine Einschränkung des Aneinander Abgleitens der Ketten. Die Folge ist eine Einschränkung der Fließvorgänge bei wichtigen Verfahrensschritten der Elastomerherstellung [24].

Resultierend aus Mikro- und Makrostruktur ergeben sich unterschiedliche Auswirkungen der Molekularbewegungen. Es ist zwischen der Beweglichkeit kürzerer Kettensegmente der Makromoleküle und der Translation ganzer Makromolekülketten bzw. -segmenten zu unterscheiden. Bei Thermoplasten werden mikro- und makro-Brownsche Bewegung mit steigender Temperatur ermöglicht. Bei vernetzten Elastomeren ist im hochelastischen Zustand die mikro-Brownsche Bewegung frei, die makro-Brownsche Bewegung dagegen fixiert. Duroplaste zeichnen sich dadurch aus, dass praktisch keine der beiden Bewegungen möglich ist. Es handelt sich hierbei also in erster Linie um eine Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des physikalischen Zustandes, wofür als wichtigste Größe die Glasatemperatur dient [25].

Die Glasübergangs- oder Erweichungstemperatur ( $T_g$ ) ist die Temperatur, bei der Gläser die größte Änderung der Verformungsfähigkeit aufweisen. Dieser so genannte Glasübergang trennt den unterhalb liegenden spröden energieelastischen Bereich (Glasbereich) vom oberhalb liegenden weichen entropieelastischen Bereich (gummielastischer Bereich). Der Übergang in den Fließbereich des amorphen Kunststoffes ist fließend [25]. Elastomere sind formfeste, aber bei Zug- und Druckbelastung elastisch verformbar Werkstoffe, deren Glasübergangspunkt sich unterhalb der Gebrauchstemperatur befindet, im Gegensatz zu Kunststoffen, deren Glasübergangstemperatur oberhalb der Gebrauchstemperatur liegt. Die elastische Verformbarkeit wird durch den Aufbau eines weitmaschigen Netzwerkes in Folge

einer chemischen Vernetzungsreaktion erreicht. Das bei diesem Verfahren entstehende Elastomer kehrt gegenüber dem reinen Kautschuk nach Verformung im Idealfall größtenteils wieder in seine Ursprungsform zurück und weist eine höhere Reißfestigkeit, Dehnung sowie Beständigkeit gegenüber Alterung und Witterungseinflüssen als Thermo- und Duroplaste auf.

Mit Gummielastizität (Entropieelastizität) bezeichnet man einen Materialwiderstand gegen Dehnung, der auf einer reversiblen Entropieänderung der Makromoleküle beruht. Die betroffene Materialgruppe (Elastomere) zeichnet sich durch eine nichtlineare Spannungs-Dehnungskennlinie, Dämpfungs- und verformungs-historische Effekte sowie eine ausgeprägte Inkompressibilität aus. Die Gummielastizität unter quasistatischen Bedingungen wird Hyperelastizität genannt.

Zur Auslegung dieser Materialien sollte ein Green'sches Materialmodell verwendet werden. Bei den Green'schen Materialien werden über die Energiedichte als Funktion der Dehnungen die Spannungen berechnet, so dass auch nichtlineare Zusammenhänge modelliert werden können. Für gummielastische Materialien wurde diese Vorgehensweise durch die Thermodynamik der Entropieelastizität hergeleitet. Der Winkel zwischen zwei Bausteinen wird bei einer Verstreckung des Moleküls reibungsfrei, d.h. ohne Energieaufwand geändert. Allerdings kann durch die verminderte "Unordnung" Energie gespeichert werden. Wird die zur Verstreckung führende äußere Kraft entfernt, so führt eine Energieaufnahme aus der Umwelt (Wärmezufuhr) dazu, dass die Moleküle sich wieder verdrehen, die Entropie wird erhöht und das Molekül zieht sich zusammen. Bei Anwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik und der Hypothese das bei Zusammenziehen des Elastomers keine Änderung der inneren Energie resultiert, ist die resultierende Kraft  $f$  direkt von der Entropie des Systems sowie von der Temperatur abhängig ( $f \cdot \Delta L = -T \cdot \Delta S$ ). Die Gummielastizität beruht somit auf einer Abnahme der Entropie bei gegebener Dehnung (umso grösser die Verformung, desto grösser die Rückstellkraft), die Elastizität von beispielsweise Metallen dagegen im Wesentlichen auf der Zunahme der Inneren Energie.

Während vernetzbare Ausgangsprodukte als Kautschuke definiert werden, werden die weitmaschig vernetzten hochelastischen Endprodukte als Elastomere oder Weichgummi bezeichnet. Beide Begriffe sind inhaltsgleich (DIN 7724). Kautschukelastische Stoffe sind infolge ihrer noch nicht fixierten Struktur, insbesondere bei erhöhten Temperaturen und/oder bei Deformationsbeanspruchungen, vollständig elastisch verformbar. Im Gegensatz dazu entfällt das plastische Zustandsgebiet bei gummielastischen Stoffen infolge der durch Vernetzung und Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes entstandenen strukturellen Fixierung der Makromoleküle. Sie können nur noch bei chemischer oder physikalischer Veränderung ihrer Struktur (Chemorheologische Effekte durch Alterung, Zersetzung, Umlagerung usw.) durch Lösen von chemischen oder physikalischen Vernetzungsstellen plastisch verformt werden. Diese durch Vernetzung bedingten Unterschiede im deformationsmechanischen Verhalten ermöglicht eine klare Abgrenzung zwischen den „kautschukelastischen Plastomeren“ und den „gummielastischen Elastomeren“. Die Elastomere nehmen aufgrund der weitmaschigen Vernetzung des Kautschuks eine Zwischenstellung zwischen dem noch unvernetzten Kautschuk (Plastomer) und dem engmaschig vernetzten Hartgummi (Thermoplast) bzw. Duromeren ein [19].

Elastomere als Werkstoff zur Herstellung von Bauteilen und Nutzgüter bestimmen die Abläufe im gesellschaftlichen Leben und sind bezeichnend für die heutige Kulturepoche. Eine Existenz ohne Elastomere ist hinsichtlich der täglichen Anwendung in allen Lebensbereichen beinahe undenkbar. Die Nachfrage dieser Werkstoffklasse wird demzufolge stetig steigen. Eine permanente Weiterentwicklung im Elastomersektor geht indes einher mit resultierenden Problemstellungen wie Umweltbeeinträchtigung und Gesundheitsrisiken.

## **4.3 Zuschlagstoffe von Elastomeren**

### **4.3.1 Füllstoffe**

Das Eigenschaftsbild von technischen Kautschukmischungen und deren Vulkanisaten wird durch die Art der eingesetzten Polymere, und durch Art und Menge der eingesetzten Zusatzstoffe geprägt. So ergeben nicht-selbstverstärkende Kautschuke wie SBR ohne die Anwesenheit verstärkender Füllstoffe keine praktisch brauchbaren Vulkanisate. Für den „Compounder“ sind beim Einsatz von Füllstoffen drei Motive maßgebend, die einzeln oder in Kombination relevant sein können.

- Verbesserung der Verarbeitung (z. B. beim Spritzprozess)
- Kostenreduzierung (z. B. Streckung von Mischungen durch große Mengen Kreide)
- Verbesserung bestimmter Vulkanisateigenschaften (z. B. Verbesserung der Festigkeitseigenschaften, Erhöhung der Härte, Flammschutz, Beeinflussung der Wasserquellung, der elektrischen Eigenschaften usw.)

Im Hinblick auf die Chemie der verstärkenden Füllstoffe werden erstens unterschieden Ruße und helle Füllstoffe sowie zweitens Natur- und Syntheseprodukte. Die Naturprodukte sind vorwiegend gemahlene bzw. gesiebte/gesichtete Mineralien; die Synthesefüllstoffe werden durch Fällung aus Lösung oder aus der Gasphase erzeugt. Technologisch wird unter aktiven (verstärkende) und inaktiven (nicht verstärkende) helle Füllstoffe unterschieden. Letztere wie Kreide, Kieselkreide, Weichkaolin, Talkum, Schwerspat sind vorzugsweise Streckmittel, es kann jedoch auch die Erleichterung der Verarbeitung im Vordergrund stehen. Aktive Füllstoffe geben härtere Vulkanisate als inaktive in vergleichbarer Dosierung; sie ergeben ferner eine höhere Zugfestigkeit, einen besseren Weiterreißwiderstand und einen geringen Abrieb. Mit steigendem Füllgrad durchlaufen diese Eigenschaften jedoch ein Optimum. „Überfüllte“ Compounds zeigen wieder einen höheren Abrieb.

Meist liegen die in der Gummiindustrie eingesetzten Füllstoffe in Form von außerordentlich kleinen Teilchen vor. In Kautschuk eingemischt, gehen diese Teilchen eine Wechselwirkung mit den Polymeren ein, d.h. die physikalischen Eigenschaften von Kautschuk und Gummi werden verändert. Diese Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung wird bei gleich bleibender chemischer Beschaffenheit der Füllstoffe umso intensiver, je größer die dem Kautschuk angebotene Füllstoffoberfläche ist, unabhängig davon, ob dies durch die Erhöhung der Füllstoffmenge oder durch die Verkleinerung der Füllstoffteilchen erreicht wird [26].



Ruß, althochdeutsch ruos = dunkel-, schmutzfarben, ist ein schwarzer, pulverförmiger Feststoff, der je nach Qualität und Verwendung 80 - 99,5% aus Kohlenstoff besteht. Je nach ihrem Anwendungsgebiet besitzen Ruße spezielle Eigenschaftsprofile, die durch die Art des Herstellverfahrens und durch Variation der Prozessparameter gezielt beeinflusst werden. Ruß besteht aus kleinsten, meist kugelförmigen Teilchen, die auch Primärpartikel genannt werden. Diese haben meist eine Größe von 10 bis 300 nm. Diese Primärpartikel sind zu kettenförmigen, teilweise klumpenartigen Aggregaten zusammengewachsen. Viele dieser Aggregate lagern sich zusammen und bilden Agglomerate. Durch Variation der Herstellbedingungen können sowohl die Größe der Primärteilchen als auch deren Aggregation gezielt eingestellt werden. Bei diesen Dimensionen werden die Eigenschaften nicht mehr durch die chemische Zusammensetzung allein bestimmt, sondern auch durch die Größe und Form der Partikel. Optische, elektrische und magnetische Eigenschaften, aber auch Härte, Zähigkeit oder Schmelzpunkt von Nanomaterialien unterscheiden sich deutlich von denen der makroskopischen Festkörper.

Die Auswahl der Ruße beruht auf den verschiedenen Oberflächenaktivitäten der Rußtypen. Der ASTM-Code (American Society of Testing Materials) gibt eine erste Einteilung bestehend aus einem Buchstaben und drei Ziffern an. Der Buchstabe steht dabei für den Einfluss auf den Vulkanisationsverlauf (N = normale Vulkanisation, S = langsame Vulkanisation). Die erste Ziffer charakterisiert die Oberfläche (Gruppennummer 1-9 = Teilchendurchmesser 1-500 nm). Die mittlere Teilchengröße bzw. die spezifische Oberfläche des Füllstoffs ist die wichtigste Kenngröße für die Verstärkerwirkung von Rußen: Je größer die spezifische Oberfläche, desto höher ist die Festigkeit und der Abriebwiderstand [27].

Die zweite Ziffer kennzeichnet die Ruße nach der spezifischen Oberfläche in  $\text{m}^2/\text{g}$ . Die Bezeichnung BET (Brunauer-Emmet-Teller-Methode) bezieht sich auf ein Verfahren der Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption. Hierbei wird die Menge an Stickstoff, die für eine einmolekulare Belegung der Füllstoffoberfläche notwendig ist, durch Aufnahme einer Stickstoff-Adsorptionsisotherme bei  $-196\text{ °C}$  bestimmt. Durch Kenntnis des Flächenbedarfs eines Stickstoffmoleküls bei  $-196\text{ °C}$  kann die bedeckte Oberfläche ermittelt werden. Wird die Oberfläche auf 1 g Füllstoff bezogen, ergibt sich die spezifische Oberfläche oder der BET-Wert in  $\text{m}^2/\text{g}$  [28].

Die dritte Ziffer gibt die DBP-Adsorption (Dibutylphtalat) in  $\text{cm}^3/100\text{g}$  an. Dabei handelt es sich um eine Kenngröße aus der indirekten Methode zur Bestimmung des Leervolumens anhand der Adsorption einer niedermolekularen Verbindung. Einer definierten Rußmenge wird unter Rühren die ölarartige Verbindung solange zugegeben, bis die ursprünglich rieselfähige Probe sprunghaft eine plastische Konsistenz erlangt und das Drehmoment des Rührers einen Maximalwert erreicht. In der Anfangsphase bleibt der Ruß solange rieselfähig, bis alle Hohlräume innerhalb der Agglomerate mit DBP gefüllt sind. Durch weitere DBP-Zugabe wird die äußere Oberfläche der Agglomerate benetzt, wodurch sich ein einheitlicher Flüssigkeitsfilm bildet, dessen Oberflächenspannung der Probe einen plastischen Zusammenhalt verleiht. Die DBP-Zahl entspricht dem benötigten Volumen an DBP, um für eine Menge von 100 g Ruß bei der Titration 75 % des maximalen Drehmomentes zu erreichen. Die DBP-Zahl wird routinemäßig bestimmt und für die Prozesskontrolle sowie

Typenklassifizierung eingesetzt. Das Ergebnis der Prüfung wird jedoch von dem Grad der Perlung der Rußprobe und der Aufnahmegeschwindigkeit des DBP durch den jeweiligen Ruß beeinflusst [26].

Ruß ist ein wichtiges technisches Produkt, das durch unvollständige Verbrennung oder Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen in großen Mengen hergestellt wird. Ruß ist ein Hochtechnologie-Werkstoff und unterliegt genauer Prozessführung, um die gewünschten Eigenschaften gezielt zu erzeugen. Das wichtigste (weltweit 98%) Herstellungsverfahren für Industrieruß ist der Furnace-Prozess. Bei diesem Verfahren wird in einer Brennkammer (engl. furnace) ein Heißgas von 1200 bis 1800 °C durch Erdgas- oder Ölverbrennung erzeugt. In das Heißgas wird dann ein Rußrohstoff, meist aromatenreiche Kohle- und erdöhlhaltige Ruß-Öle, eingedüst. Durch unvollkommene Verbrennung und thermische Spaltung (Pyrolyse) des Rohstoffs wird dabei der Ruß gebildet. Nach einer bestimmten Verweilzeit wird das Prozessgasgemisch durch Wassereindüsung schlagartig abgekühlt, und der Ruß in Schlauchfiltern abgetrennt. Die verzögerte Abkühlung begünstigt im Vergleich zum kontinuierlich arbeitenden Gasruß- bzw. Channel-Verfahren größere Rußpartikel. Neben dem Furnace- und dem Gasruß-Verfahren gibt es noch das Flammruß-, Acetylenruß- und Thermalrußverfahren.

Die spezifische Oberfläche von nanoskaligen Rußpartikeln ist sehr groß. Werte von bis zu 1000 m<sup>2</sup>/g können erreicht werden. Ruß wird zu über 90% als Füllstoff in der Gummiindustrie verwendet, hauptsächlich für Autoreifen und Förderbänder.

Ruß kann auch als unerwünschtes Produkt an seiner Oberfläche adsorbierte ölige Bestandteile und Pyrolyseprodukte enthalten, welche im Tierversuch das Potential zeigten Krebs auszulösen. Diese Gefährdung beruht auf den bei der unvollständigen Verbrennung als Zwischenprodukt entstehenden polyzyklischen Aromaten (PAK). Als Indikatormittel fungiert hier das Benzo(a)pyren.

Wegen ihrer Persistenz, ihrer Toxizität und ihrer ubiquitären Verbreitung haben PAK eine große Bedeutung als Schadstoffe in der Umwelt. Bereits in den 1980er Jahren hat die amerikanische Bundesumweltbehörde (USEPA) aus den mehrere hundert zählenden PAK-Einzelverbindungen 16 Substanzen (Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benzo(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Dibenzo(a,h,)anthracen, Indeno(1,2,3-cd)pyren und Benzo(g,h,i)perylene) in die Liste der „Priority Pollutants“ aufgenommen. Diese 16 „EPA-PAK“ werden seitdem hauptsächlich und stellvertretend für die ganze Stoffgruppe analysiert. PAK gelangen überwiegend bei der Verbrennung fossiler Energieträger mit den Abgasen in die Luft. Mit der Deposition werden sie auf und in den Boden eingetragen [27, 29].

Analysen der Laufflächenmatrix von Reifen ergaben Werte zwischen 30 und 150 mg/kg PAK (Summe EPA). Bei 60000 t Reifenabrieb jährlich werden ca. 6 t PAK in die Umwelt abgegeben [30]. Ein weiteres aktuelles Beispiel für gesellschaftliche Diskrepanz ist die Diskussion um den Dieselruß in Kraftfahrzeugabgasen.

### 4.3.2 Weichmacher

Weichmacher oder Weichmachungsmittel, sind Stoffe, die Werkstoffen wie spröden Harzen (Duroplaste), Thermoplasten und Elastomeren zugesetzt werden. Die Folge ist eine Erhöhung der Geschmeidigkeit und der Elastizität in der Verarbeitung oder in der Anwendung. Weichmachungsmittel können z. B. schwerflüchtige Ester, paraffinische, naphthenische und aromatische Öle, Weichharze oder auch Campher sein.

Neben Weichmachern wird eine Fülle von Substanzen als Verarbeitungshilfen von Gummiartikeln eingesetzt. Dabei sind die Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats und die Verbesserung von den Fließeigenschaften der Mischung und Energieeinsparung bei der Verarbeitung Argumente für den Einsatz dieser Stoffe. Neben natürlichen Weichmachern kommen auch synthetische Weichmacher zum Einsatz, welchen wegen ihres deutlich höheren Preises im Vergleich zu den Mineralölen mengenmäßig eine wesentlich geringere Bedeutung zukommt. Eingesetzt werden Etherweichmacher wie Dibenzylether oder diverse Polyether, Esterweichmacher wie Phtalsäureester (Dibutyl- und Dioctylphtalat (DOP)) oder chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorparaffine oder chloriertes Diphenyl [24].

An Additive wie Weichmacher und Verarbeitungshilfen werden neben spezifischen Eigenschaften weitere Anforderungen gestellt: [26]

- gute Umweltverträglichkeit,
- geringe Gesundheitsgefährdung,
- hohe Wirtschaftlichkeit, hohe Stabilität,
- spezifische Wirksamkeit,
- lange andauernde Wirkung z. B. bei Lichtschutzmittel,
- keine negativen Einflüsse
- und ein möglichst geringer Preis.

Bei Betrachtung der Elastomere als Mischung bzw. Lösung weniger Komponenten können sich aufgrund von chemischen und physikalischen Wechselwirkungen und zwischenmolekularen Kräften qualitative Beziehungen der Komponenten untereinander ergeben, was zu Effekten und Auswirkungen sowohl auf die mechanische Charakteristik des Werkstoffs, als auch auf das chemische und physikalische Eigenschaftsbild führt.

Der Effekt der Weichmachung beruht auf der Erhöhung des freien Volumens welches den Molekülketten oberhalb der Glastemperatur das Fließen erlaubt. Die Aufgabe des Weichmachers ist die zwischenmolekularen Kräfte der Makromoleküle herabzusetzen und so die Beweglichkeit dieser Moleküle zu erhöhen. Nach der Gel-Theorie wird der Einfluss eines Weichmachers auf den makromolekularen Stoff durch die verschiedenen zwischenmolekularen Kräfte bestimmt. Die Weichmachermoleküle können sich dann gut zwischen die Makromoleküle schieben und vermindern dadurch die Anzahl an freien Valenzen in der dreidimensionalen Gelstruktur der Makromoleküle. Die Folge ist ein größerer Molekülabstand, sowie die Erhöhung des freien Volumens und somit eine größere

Beweglichkeit, was zur Erniedrigung der Glasstemperatur der Mischung führt. Der  $T_g$  hängt ab vom Verhältnis der Massenanteile Polymer und des gelösten Weichmachers. [31]

$$\frac{1}{T_g (\text{Elastomer})} = \frac{c_1}{T_g (\text{Polymer})} + \frac{c_2}{T_g (\text{WM})}$$

### 4.3.3 Vernetzungskemikalien

#### Beschleuniger für die Schwefelvulkanisation [26]

Eine zweckmäßige Einteilung ist nach ihrer chemischen Klassenzugehörigkeit möglich, die auch hier für alle untersuchten Vernetzungskemikalien der beschleunigten Schwefelvulkanisation angewandt wird.

#### Thiazol-Beschleuniger

Von allen Beschleunigerklassen kommt den Thiazolen die größte wirtschaftliche Bedeutung zu. Etwa 80% aller verwendeten Vulkanisationsbeschleuniger sind Thiazole. Andere Beschleunigergruppen wie Thiurame und Dithiocarbamate werden vielfach in Kombination mit den Thiazolen eingesetzt. Der Grundkörper des Thiazolbeschleunigers Mercaptobenzo-thiazolsulfenamid (MBTS) ist das 2-Mercaptobenzothiazol (MBT), welches als Hauptprodukt dieser Beschleunigerklasse angesehen werden kann.

#### Sulphenamid-Beschleuniger

Die Benzothiazolsulfenamid-Beschleuniger leiten sich ebenfalls vom 2-Mercaptobenzothiazol ab, indem an den Mercaptan-Schwefel ein Amin oxidativ gebunden wird. Die einzelnen Verbindungen unterscheiden sich in der Art desamins voneinander. Bei dieser Subklasse handelt es sich um eine "molekulare Kombination" von Mercapto-Beschleunigern und Basen. Die Beschleuniger werden erst wirksam, wenn im Verlauf der Vulkanisation eine Abspaltung der Basen (Amin-Verbindungen) erfolgt ist.

#### Dithiocarbamat-Beschleuniger

Diese in der Gummiindustrie als Ultrabeschleuniger bekannten Produkte gehörten zu den ersten organischen Vulkanisationsbeschleunigern. Dithiocarbamate (DTC) bedürfen einer Aktivierung durch Zinkoxid. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde das Cyclohexylbenzthiazolsulfenamid (CBS) als Vertreter der DTC gewählt.

#### Thiuram-Beschleuniger:

Die Thiuram-Beschleuniger leiten sich von den Dithiocarbamaten ab, indem das Dithiocarbamat-Molekül dimerisiert wird. Der Grundkörper dieser Substanzklasse ist das Tetramethylthiuramdisulfid. Die anderen Thiuram-Beschleuniger leiten sich durch Variation der Alkylgruppen und des Schwefelgehaltes vom Grundkörper ab. In den Untersuchungen

wurde das Tetrabenzylthiuramdisulfid (TBzTD) verwendet, welches das Dimere des vorher beschriebenen Dithiocarbamat (ZBEC) darstellt.

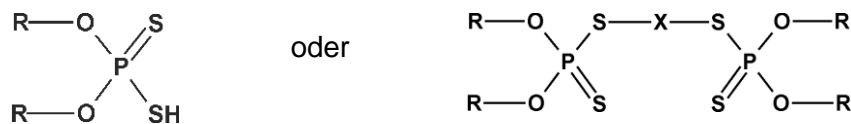
Thioharnstoff-Beschleuniger:

Thioharnstoffe sind Spezialprodukte, die bei der Vulkanisation von CR, Epichlorhydrin-Kautschuken und EPDM zum Einsatz kommen. Zur Aktivierung der Thioharnstoffe ist ein Zusatz von Zinkoxid erforderlich. Stearinsäure ist dagegen nicht notwendig. Auch durch Zinkseifen lässt sich eine Aktivierung erreichen. Eine besonders wirksame Substanz dieser Klasse ist Ethylenthioharnstoff (ETU), die auch als 2-Mercaptoimidazolin bezeichnet wird, und experimentell untersucht wurde.

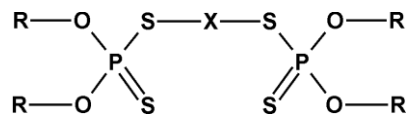
Dithiophosphat-Beschleuniger:

Die Basisverbindung der Dithiophosphat-Beschleuniger ist das Zink-dibutyldithiophosphat (ZBDP). In Mischungen auf Basis von EPDM sind Dithiophosphate allein nicht anwendbar, da man sonst lange Heizzeiten bei niedrigen Vernetzungsgraden erhält. Zum Erreichen von entsprechenden Ergebnissen wird eine Aktivierung mit einem Zweitbeschleuniger vom Typ Thiazol, Sulfenamid oder Dithiocarbamat benötigt. Dithiophosphate zeigen keine, allenfalls geringe synergistische Effekte mit anderen Beschleunigern. In dieser Untersuchung wurden verschiedene Dithiophosphat-Beschleuniger eingesetzt. Die Unterscheidung beruht in diesem Fall auf der Länge der jeweiligen Alkylkette. Es wird zwischen drei unterschiedlich aufgebauten Dithiophosphatbeschleunigern unterschieden: [32]

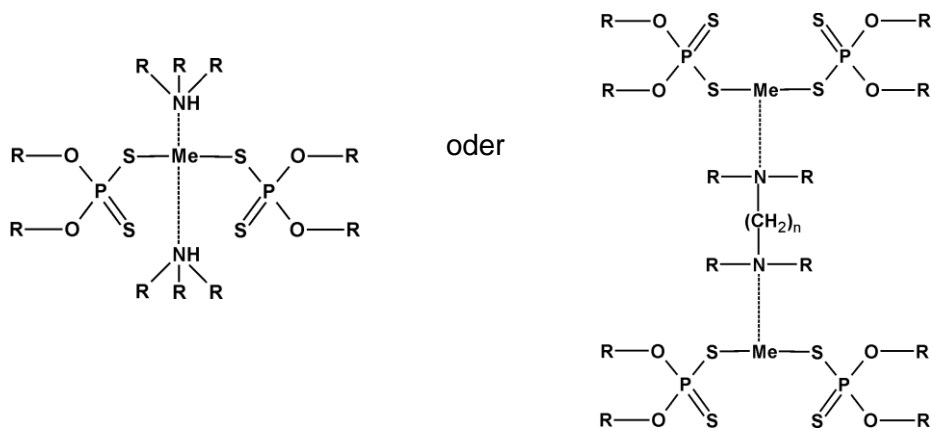
1. Metall-, Schwefel- oder Carbonylverbindungen disubstituierter Dithiophosphorsäuren



2. Aminalsalze der Dithiophosphorsäuren



3. Metall-Amin-Komplexe der Dithiophosphorsäuren (Metallkomponente: Zn)



Ein bei Verwendung von Dithiophosphaten zu beachtender Aspekt ist deren Löslichkeit. Für das Lösungsverhalten in Polymeren gelten prinzipiell die gleichen Gesetze der Mischphasenthermodynamik wie in niedermolekularen Systemen. Im Fall von Kautschuk-Beschleunigersystemen stellt der Kautschuk das hochviskose Lösungsmittel für den Beschleuniger dar. Die hohen Molmassen der Kautschukpolymere sind für das Zustandekommen von Lösungen durch den damit verbundenen geringen Entropiebeitrag zur freien Mischungsenthalpie hinderlich. Das Zustandekommen dieser Lösungen ist entweder durch eine ähnliche Polarität der Komponenten oder durch starke enthalpische Wechselwirkungen zwischen Polymer und Chemikalie zu erreichen. Insbesondere für EPDM, als einer der unpolarsten Kautschuk-Typen, gilt dies im Zusammenhang mit Ausblühererscheinungen als problematisch. Die Schlussfolgerung ist somit, dass die relativ polaren Beschleuniger im unpolaren Kautschuk nur in geringen Mengen löslich sind und infolge dessen aus dem Kautschuk wieder auswandern bzw. diffundieren können [33].

Der Einsatz von Dithiophosphaten gilt sowohl aus toxikologischer als auch aus wirtschaftlicher Sicht als attraktive Alternative zu klassischen Beschleunigern. Mit zunehmender Berücksichtigung sicherheitstechnischer Aspekte am Arbeitsplatz rückt insbesondere die mit den Dithiophosphaten ermöglichte N-nitrosaminfreie Vernetzung in den Vordergrund. Die Systeme, die Beispiele für optimierte Mischungen von Vernetzungschemikalien auf Dithiophosphatbasis darstellen, zeigen zum einen mit konventionellen Systemen vergleichbare Vernetzungscharakteristika bei gleichen physikalischen Vulkanisateigenschaften, zum anderen stellen sie für EPDM-Systeme, welche zu Ausblühungen neigen, die ausblühfreie Alternative dar.

Die Verwendung von Thiophosphatbeschleunigern ist keineswegs auf EPDM beschränkt. auch in allen anderen Dienkautschuken, so speziell in NR, kann ihr Einsatz mit großen Vorteilen erfolgen. In Kombination mit niedrigen S-Dosierungen und einem Thiazolbeschleuniger, werden besonders heißluftbeständige und reversionsfeste Vulkanisate erhalten [32].

### **Schwefelfreie Vernetzer: Peroxide**

Peroxide, insbesondere Dicumylperoxid, hinterlassen nach der Vulkanisation einen starken, süßlichen und unangenehmen Geruch, sofern nicht durch eine Nachvulkanisation in Heißluft bei erhöhter Temperatur die Zersetzungsprodukte zum Verdunsten gebracht werden (Nachtemperung). Vielfach ist es aus Gründen der Alterung erforderlich, die Spaltprodukte durch Tempern zu entfernen, da aus Peroxiden mit Säuregruppen zurückbleibende Zersetzungsprodukte eine hydrolytische Depolymerisation katalysieren. Die Angabe der Funktionalität der peroxidischen Vernetzer beruht auf dem Vorliegen von einer oder zwei Peroxid-Gruppierungen im Molekül (mono-, bifunktional), bzw. der Beimengung von Coaktivatoren (multi-, polyfunktional).

Da sich der Vernetzungsgrad bei der Peroxidvernetzung in erster Linie nach Art und Dosierung der Peroxide bzw. der Radikalausbeute sowie nach der individuellen Reaktivität des Kautschuks richtet, sind Überschüsse an Peroxiden bzw. der entstehenden Radikale zu

erwarten. Hieraus entsteht ein erhebliches Emissionspotential der peroxidischen Vernetzungschemikalien und deren Reaktionsprodukte [26].

#### **4.4 Vernetzung von Kautschuken zu Elastomeren**

Um aus dem Polymer einen elastischen Werkstoff zu erhalten, muss ein weitmaschiges Netzwerk als Grundstruktur vorliegen, wie es in Elastomeren der Fall ist. Die Netzknotendichte setzt sich zusammen aus: stabilen Netzknoten (chemische Vernetzung durch kovalente Bindungen), sowie eingefangenen Verhakungen zwischen zwei Knoten, freien Enden, Schlaufen und die Länge der Netzbogen (physikalische Vernetzung). Die Netzknotendichte stellt den wichtigsten Parameter bezüglich physikalischer Eigenschaften im Elastomernetzwerk wie Härte oder Zugfestigkeit dar. Die Netzknotenstruktur (Netzknotenvorstufen, cyclische Strukturen, Hauptkettenmodifikation) spielt beispielsweise bei der Bruchmechanik und der Weiterreißfestigkeit eine Rolle.

Zur Ausbildung des weitmaschigen Netzwerks von Elastomeren wird das Verfahren der Vulkanisation eingesetzt. Dazu wird bei der Schwefelvernetzung eine Kautschukmischung (u. a. Rohkautschuk, Schwefel, Aktivatoren/Beschleuniger/Verzögerer zur Erhöhung bzw. Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, Additive und Füllstoff) gemischt und erhitzt. Dabei werden die langkettigen Kautschukmoleküle vernetzt.

#### **Schwefel-Vulkanisation**

Die elastischen Eigenschaften von Elastomeren werden hauptsächlich durch die bei Dienkautschuken übliche Schwefelvernetzung erreicht, d. h. durch den Einsatz einer Kombination von Schwefel, Beschleunigern (s. Kap. 4.3), welche in der Regel aus schwefel- und stickstoffhaltigen Stoffen bestehen, sowie diversen Aktivatoren wie Fettsäuren und Zinkoxid. Eine weitere Möglichkeit ist die Vernetzung mittels organischer Peroxide. Temperaturführung der Vulkanisation, Dosierung der Vernetzungschemikalien und eventuell nachgeschaltete Temperaturprozesse beeinflussen maßgeblich das Emissionsverhalten der Elastomere.

Schwefel allein ist ein recht träges Vulkanisiermittel. Es werden hohe Schwefelmengen, hohe Temperaturen und lange Heizzeiten benötigt und nur eine ungenügende Vernetzungsausbeute, verbunden mit unzulänglichen Festigkeits- und Alterungseigenschaften erhalten. Erst durch den Einsatz von Vulkanisationsbeschleunigern werden Qualitäten erzeugt, wie sie dem heutigen Stand der Technik entsprechen [26].

Die Reaktionsmechanismen, die der beschleunigten Schwefelvulkanisation zugrunde liegen, sind bis heute Gegenstand verschiedener Theorien. Sicher ist, dass die Gegenwart von Doppelbindungen im Polymer notwendig ist, die Vernetzungsreaktion jedoch unter Erhalt dieser Doppelbindungen verläuft. Laut bestehender Theorie bildet der Beschleuniger nur mit Schwefel zusammen als sulfurierend wirkendes Molekül ein Polysulfid [34].

Die Vernetzungsdichte ist jedoch deutlich geringer als bei einer vergleichbaren Mischung mit Zinkoxid. Untersuchungen an Modellolefinen weisen darauf hin, dass bei der beschleunigten Schwefelvulkanisation nahezu ausschließlich das allylische Proton angegriffen wird. Ohne Beschleuniger hingegen findet die Substitution größtenteils nicht an der allylischen Position statt. Es wird auch die Meinung vertreten, dass Beschleunigerpolysulfide durch eine Chelatisierung von Beschleunigerdisulfiden mittels Zn(II)Ionen und einer darauffolgenden Insertion von Schwefel entstehen. Für die Variante ohne Beteiligung von Zink(II)Ionen spricht die Tatsache, dass auch ohne Zinkoxid in der Mischung eine Vernetzung stattfindet [34]. Die freie Form des Beschleunigers (Disulfid) ohne Zink-Chelatisierung, ist dagegen weniger reaktiv für die Schwefelinsertion. Abbildung 3 zeigt die mögliche Chelatisierung des aus dem Beschleuniger CBS (N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid) entstandene Disulfid MBTS (2,2'-Dibenzothiazoldisulfid) und den daraus entstehenden Zink-Beschleunigerkomplex [34, 35].

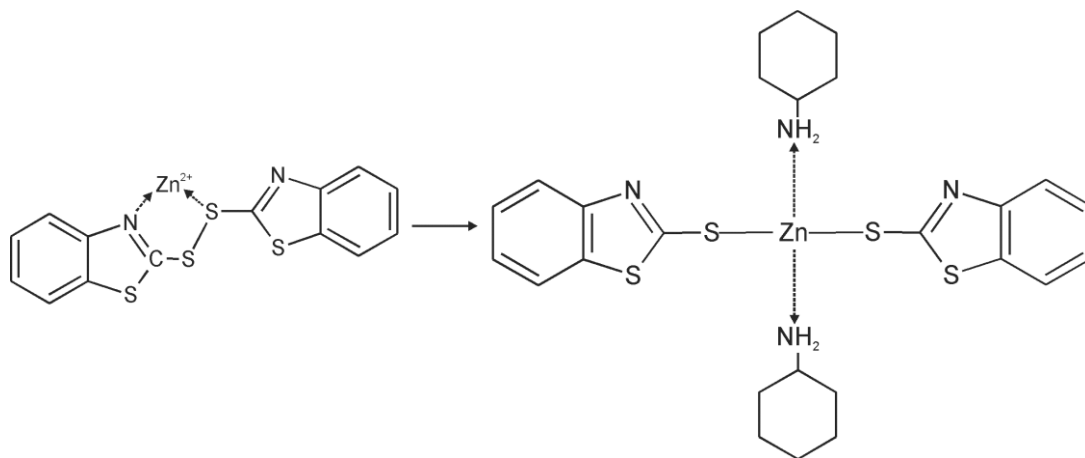


Abb. 3: Chelatisierte Form des Beschleunigers MBTS und die schematische Darstellung des Zn-Beschleuniger-Komplexes [34]

Über diese allgemeinen Vorstellungen hinaus ist der Verlauf von Einzelschritten dieser Reaktionsfolge weitgehend ungeklärt. So werden für die Aktivierung des S8-Ringes und die Knüpfung der C-S-Bindung in Allylstellung sowohl ionische als auch radikalische Mechanismen vorgeschlagen. Darüber hinaus stellen sich die Einzelheiten bei Beschleunigern unterschiedlicher chemischer Beschaffenheit anders dar. Das in Abbildung 4 angegebene Schema kann daher nur als Vorschlag angesehen werden [34].

Eine weitere Hypothese besagt das aus dem aktiven Beschleunigerkomplex durch Schwefelinsertion ein aktives sulfurierendes Agens wird. Dieses reagiert mit der Polymerkette zur Netzknottenvorstufe, der "pendent group" (Beschleunigerreste, die über ein oder mehrere Schwefelatome an das Polymerrückgrad angebunden sind) [34].

Im Fall des Beschleunigers TBBS entspricht dies einem Dibenzothiazolyl-Polysulfid als sulfurierend wirkendes Molekül. Nach Coran [35] bildet sich aus dem Beschleuniger als Spaltprodukt entstandenes 2-Mercaptobenzothiazol das Disulfid 2,2'-Dibenzothiazolyl-disulfid (MBTS). Durch die Schwefelinsertion entsteht ein Dibenzothiazolyl-Polysulfid, welches mit der Polymerhauptkette reagiert und eine polysulfidische Netzknottenvorstufe bildet. Der



Mechanismus der Bildung der Netzknotenvorstufen läuft nach Coran [36] über die Reaktion des polysulfidischen Beschleunigerintermediats mit dem allylischen Proton der Polymerkette. Die Reaktion eines  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatoms mit einem Schwefelatom des Dibenzothiazolyl-Polysulfids unter Abspaltung des allylischen Protons und Bildung von 2-Mercaptobenzothiazol könnte in einem konzertierten Mechanismus ablaufen (vgl. Abbildung 4).

Die Netzknotenvorstufen bilden im weiteren Verlauf der Vernetzungsreaktion polysulfidische Netzknoten, die sich unter Temperatureinfluss durch Netzknotenverkürzung (Netzwerkalterung) zu di- und monosulfidischen Netzknoten umsetzen.

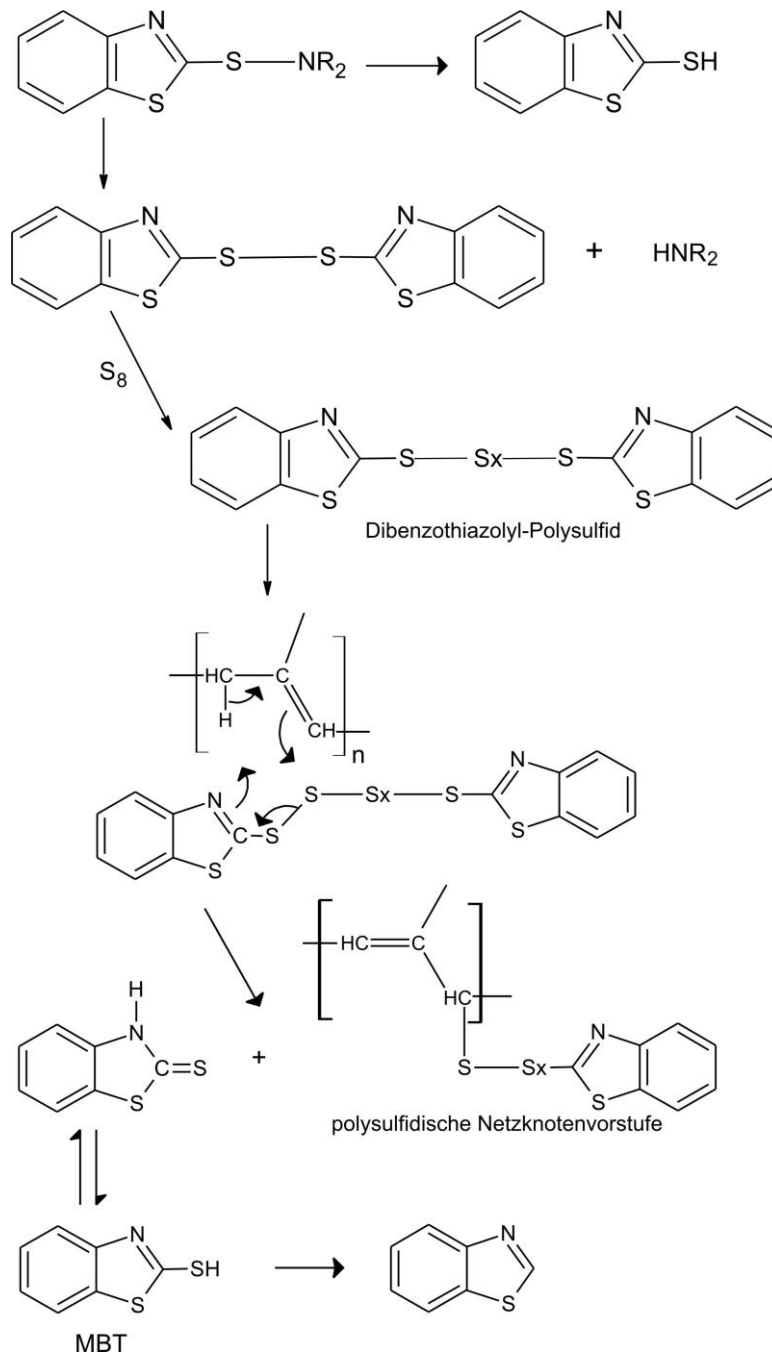


Abb. 4: Bildung des Dibenzothiazolyl-Polysulfids und einer polysulfidischen Netzknotenvorstufe, Mechanismus der Reaktion des polysulfidischen Beschleunigerintermediats mit einem allylischen Proton der Polymerhauptkette nach Coran [35, 36]

## Peroxid-Vulkanisation

Neben der bewährten Schwefelvulkanisation erfolgt die Vernetzung von Kautschuken häufig auch mittels Peroxiden, Metalloxiden oder energiereicher Strahlung. Letzteres lässt sich ohne Einsatz von Vulkanisationschemikalien durchführen. Die Vernetzung mit Peroxiden ist seit langem bekannt, hat aber erst mit der Entwicklung gesättigter Synthesekautschuke wie EVM, EPM, CM usw. ihre eigentliche Bedeutung erlangt. Aufgrund der Wärmebeständigkeit, die sich durch die Peroxidvulkanisation bei Dienkautschuken wie z. B. EPDM erzielen lässt, spielt diese Art der Vernetzung eine bedeutsame Rolle. In Kautschuken wie z. B. NR und SBR hingegen ist die Vernetzungseffizienz schlecht und insofern eher belanglos.

Die Zersetzungstemperatur des Peroxids ist das Hauptkriterium für Anvulkanisations- und Vulkanisationsgeschwindigkeit. Deshalb ist der molekulare Aufbau des Peroxids für seine Anwendbarkeit als Vulkanisiermittel wichtig. Somit werden für die Vernetzung von Kautschuk naturgemäß nur organische Peroxide verwendet, die einerseits für den Mischprozess ausreichend thermische Stabilität besitzen, bei der üblichen Handhabung kein Gefahrpotential aufweisen, und die andererseits im Bereich der üblichen Vulkanisationstemperaturen genügend rasch zerfallen. Hierfür kommen Peroxide mit tertiären Kohlenstoffatomen in Betracht. Peroxide mit primär oder sekundär gebundenen Kohlenstoffatomen sind weniger stabil, wodurch die Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen erfolgt. Da der Vernetzungsvorgang praktisch einsetzt, wenn das Peroxid zerfällt, ergibt sich eine verringerte Verarbeitungssicherheit [26].

Der allgemeine Mechanismus der peroxidischen Vernetzung ist grundlegend für die Bildung der emittierenden Verbindungen und lässt sich gemäß dem nachfolgenden Schema in Abb. 5 zusammenfassen [37]. Dabei treten folgende Reaktionen auf:

Die Initiierung der peroxidischen Vernetzungsreaktion geschieht durch den Zerfall des Peroxids (R-R) in Radikale (1). Die Zersetzung der Peroxide kann unter dem Einfluss folgender Faktoren stattfinden: Hitze, Licht oder energiereiche Strahlung bzw. Reaktion mit anderen Stoffen. Sie erfolgt vorzugsweise an den Peroxydgruppen. Bei kovalent gebundenen Peroxiden kann die Spaltung homolytisch in Peroxydradikale oder heterolytisch in Ionen erfolgen. Für die peroxidische Vernetzung ist eine homolytische Spaltung Voraussetzung [26].

Die gebildeten Primärradikale reagieren weiter mit Polymermolekülen (P) unter Wasserstoffabstraktion (2) mit Bildung von Polymerradikalen ( $P^*$ ), deren Rekombination zur Vernetzungsreaktion (3) führt. Vernetzungsinaktiv ist die Reaktionen eines Polymerradikals mit einem Peroxidradikal (4) sowie die Abbruchreaktion in Form einer  $\beta$ -Umlagerung mit Kettenspaltung ( $P''$ ) und Bildung eines Radikals des Polymeren mit erniedrigter Molmasse ( $P^*$ ) (5).

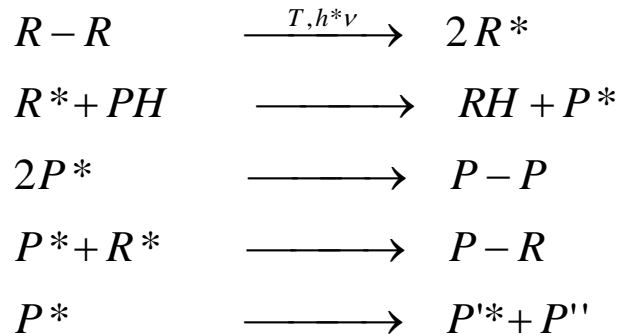


Abbildung 5: Allgemeines Schema der Peroxidvernetzung [37]

Eine Aktivierung der Peroxidvernetzung durch Metalloxide analog der Schwefelvernetzung ist nicht möglich. Der Vernetzungsgrad richtet sich bei der Peroxidvernetzung in erster Linie nach Art und Dosierung der Peroxide bzw. der Radikalausbeute sowie nach der individuellen Reaktivität des Kautschuks. Während die Radikalausbeute und somit der Vernetzungsgrad durch alle Stoffe, die mit Peroxiden vernetzungsinaktivierende Reaktionen eingehen, vermindert wird (z.B. Alterungsschutzmittel), lässt sich durch die Mitverwendung sogenannter Coagenzien die Radikalausbeute und der Vernetzungsgrad wesentlich steigern. Diese polyvalente Verbindungen ermöglichen bei einer einzelnen peroxidischen Anregung mehrere Folgereaktionen, greifen in das Vernetzungsgeschehen ein und bewirken eine Steigerung der Vernetzungsausbeute, wodurch der Spannungswert und die Härte und damit das gesamte Vulkanisationseigenschaftsbild beeinflusst werden [20].

Im Einzelnen ist das Reaktionsprinzip nachfolgend am Beispiel des Coaktivators Triallylcyanurat (TAC) dargestellt (vgl. Schema Abbildung 6).

Bei Betrachtung des Moleküls TAC fällt auf das sich drei seitenständige Allylgruppen und somit ungesättigte Gruppen zur Vernetzungsreaktion anbieten. Somit ist ein sternförmiger Einbau in das Netzwerk möglich, wodurch die Vernetzungsausbeute gesteigert wird. Da es sich um ein relativ großes Molekül handelt, wird beim Einbau in das Netzwerk der Abstand zwischen den Polymerketten größer, was zu einer höheren Elastizität des Netzwerks führt [25]. Somit lassen sich mit der Dosierung des Coagens die Eigenschaften des Elastomers einstellen. Bei einem vermehrten Vorliegen von TAC-Molekülen führen diese Reaktionen damit zu einer Cyclisierungsreaktion innerhalb des TAC-Moleküls.

Bei der Vernetzung mit Coaktivatoren treten folgende Reaktionen auf: [38]

- (1) Addition des TAC's an die Polymerkette, dabei wird ein Makromolekülradikal gemäß Schema in Abbildung 6 vorausgesetzt.
- (2) H-Abstraktion von einem Makromolekülradikal; Addition einer weiteren Polymerkette
- (3) Cyclisierungsreaktion innerhalb des TAC-Moleküls mit Absättigung des Radikals

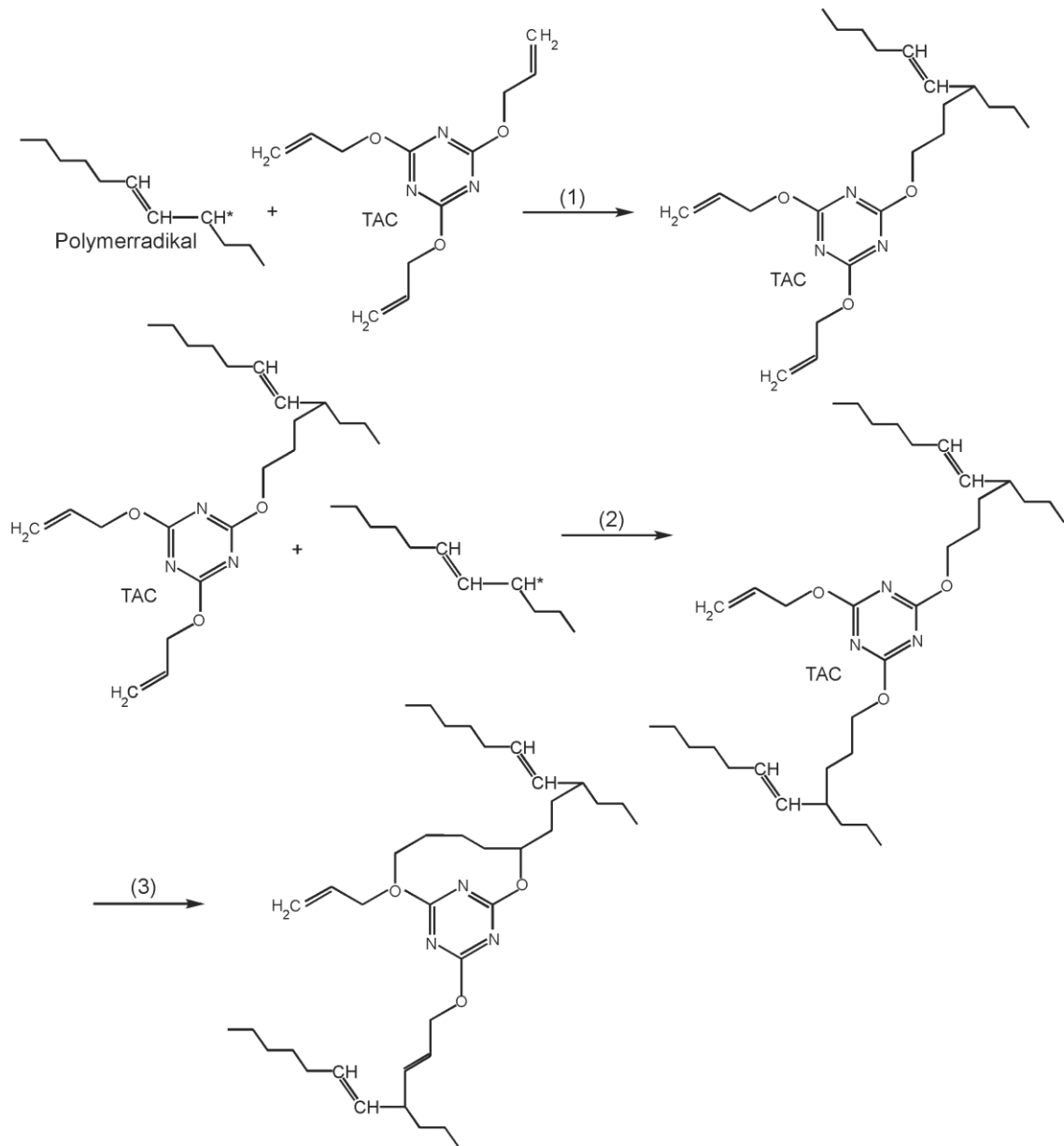


Abb. 6: Reaktionen eines Coaktivators bei der peroxidischen Vernetzung am Beispiel des TAC [38]

### Rheometrie

Der zeitliche Verlauf der Vernetzungsreaktion einer Kautschukmischung wird mit einem Rheometer bestimmt. Bei einem Torsionsschubrheometer wird die Mischungsprobe zwischen zwei kreisförmige Metallplatten eingepresst und mit einer definierten Torsionsschwingung bei Vulkanisationstemperatur belastet. Die durch den Verformungswiderstand der Probe hervorgerufene Kraft wird als Drehmoment gemessen. Die im Rheometer registrierte Vernetzungsisotherme charakterisiert den zeitlichen Verlauf der Vernetzungsreaktion, wobei die registrierte Drehmomentdifferenz zum entsprechenden Zeitpunkt die Vernetzungsdichte näherungsweise beschreibt. Grundlage hierfür ist die über

Temperatur und allgemeine Gaskonstante gegebene Proportionalität zwischen dem Schubmodul  $G'$  und der Netzbogendichte  $\nu_e$ .

$$G' \approx \nu_e * R * T$$

Der Schubmodul (auch Gleitmodul, Schermodul oder Torsionsmodul) ist eine Materialkonstante die Auskunft über die lineare elastische Verformung eines Bauteils infolge einer Scherkraft oder Schubspannung gibt. Die SI-Einheit ist N/m<sup>2</sup> (Pascal). Der Schubmodul  $G$  beschreibt das Verhältnis zwischen der Schubspannung  $\tau$  und dem Tangens des Schubwinkels  $\gamma$ :

$$\tau \approx G * \tan \gamma$$

Zur Charakterisierung des Vulkanisationsverhaltens der untersuchten Mischungen und zur Einstellung vergleichbarer Vernetzungsdichten wurden entsprechend die maximalen Drehmomentdifferenzen im Torsionsschub-Rheometer nach DIN 53529/2 gemessen [39].

Die Vernetzungsisotherme entspricht einer Funktion des Vernetzungsverlaufs (Spannungswert gegenüber Vulkanisationszeit) in Form der Rheometerkurve. Im Idealfall soll die Anvulkanisationszeit, die Zeit des Fließens der Mischung, möglichst gering sein, wobei die Verarbeitbarkeit des Elastomers noch gegeben sein muss. Der Anstieg der Funktion zeigt die Vernetzungsgeschwindigkeit, das Erreichen eines Plateaus die optimale Heizzeit der Mischung. Wird die Vernetzungsreaktion über die optimale Heizzeit hinaus fortgesetzt, stellt sich bei einigen Elastomerarten ein teilweiser Netzwerkabbau ein, welcher sich im Abfall des Kurvenplateaus äußert. Bei der Schwefel-Vulkanisation entstehen überwiegend lange, polysulfidische, bei Thiuramen und bei Anwendung von Schwefel-Spendern di- und monosulfidische und bei Peroxiden ausschließlich Kohlenstoff enthaltende Vernetzungsbrücken. Ihre thermische Stabilität nimmt entsprechend den Bindungsenthalpien, in dieser Reihenfolge zu. Lange Schwefel-Brücken neigen daher eher zur Spaltung d. h. zur Umvernetzung durch Neubildung kürzerer Schwefelbildung nach Spaltung, und somit auch zur Reversion. Die thermisch instabileren Schwefel-Bindungen führen zu einem geringeren Vernetzungsniveau bei höheren Temperaturen gegenüber den anderen Vernetzungsarten [26].

#### **4.5 Zusammensetzung von flüchtigen Emissionen aus Elastomeren**

Neben dem Polymeren und Füllstoffen umfassen eine Vielzahl von Additiven wie Weichmacher, Alterungsschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, und Vernetzungschemikalien die Zusammensetzung von Elastomerwerkstoffen. Diese Verbindungen können, je nach ihrer Flüchtigkeit, bei erhöhten Temperaturen aus dem Elastomer emittieren und gelangen als Emissionen in die Atmosphäre.

Angesichts der zahlreichen verschiedenen Verbindungsklassen in Elastomersystemen ist der Bedarf einer weiterführenden Untersuchung von Emissionen gegeben. Vor allem die effektive Anwendung analytischer Methoden und die Charakterisierung emittierter Verbindungen kann zur Reduzierung der Luftbelastung, des Geruchs und des "Fogging"-Verhaltens dieser Werkstoffe beitragen [40, 41].

Das Emissionspotential von Elastomeren wurde in Forschungsarbeiten speziell zu den Themen Vulkanisationsdämpfe, Elastomerbrände, toxische Nitrosamine sowie Emissionen gegenüber wässriger und gasförmiger Phase untersucht. Grundlegende Studien hierzu wurden beispielsweise von *Ashness*, *Willoughby*, *Habekost*, *Linde*, *Stüber* und *Levin* [42-44, 1, 41, 45, 46] durchgeführt. In der Untersuchung zur Umweltchemie der Gummi-Vulkanisation wird hauptsächlich auf die Auswirkungen auf die Umwelt eingegangen [42]. Die Arbeit über die Quelle und Reduktion von Dämpfen aus der Gummivulkanisation dagegen untersucht die Effekte auf den Menschen [43]. Für diese Aufgabenstellung wurde ein Vulkanisier-Gefäß unter streng definierten Kriterien entwickelt, um unter kontrollierten Laborbedingungen industrielle Vulkanisationspraktiken zu reproduzieren. Die abgedichtete Heizkammer erlaubte eine quantitative Anreicherung von während der Vulkanisation gebildeten flüchtigen Verbindungen und war ausgestattet mit Auslasskanälen zur Verbindung mit tragbaren Sammel-Einrichtungen. Eine effektive Einfang-Methode war durch Kryofokussierung speziell für die Vulkanisation unter geringem Druck vorhanden. Experimentell wurden die rasche Aufheizung der Kautschukmischung, und damit die gleichmäßige Vulkanisation des Produkts nachgewiesen. Ferner konnte die quantitative Reproduzierung der flüchtigen Verbindungen durch Einsatz des Vakuumsystems und der Kühlfalle erreicht werden. Die Anwendung von Hochvakuum-Kryofokussierungs-Techniken ermöglicht eine Anreicherung einer großen Flüchtigkeits-Bandbreite an Emittenten. Die Korrelation des Dampfgemisches bei Niederdruck- und Normaldruckvulkanisation ließ sich durch Gaschromatographie-Untersuchungen nachweisen. Die Möglichkeit eine industrielle Vulkanisation mit einem kontrollierten Laborversuch zu simulieren ermöglicht den Zugang zu den meisten hoch entwickelten analytischen Techniken. Weiterhin führte die quantitative Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu einem erhöhten Fachwissen über die Beschaffenheit der Vulkanisationsdämpfe. Solch ein Sachverstand ermöglichte die Reduzierung der Verschmutzung um alternative Praktiken der Beseitigung der Vulkanisationsdämpfe zu realisieren. Die Analysen im Bereich von SBR-Mischungen offenbaren teilweise emittierende Verbindungen wie Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Dimethylamin oder Dimethylnitrosamin. Die Ergebnisse zeigen den Zusammenhang von Mischungszusammensetzung und Bestimmung der Charakteristik der Vulkanisationsdämpfe.

*Willoughby* [44] zeigte mit der Arbeit über die Simulation von Vulkanisationsbedingungen im Labor als Hilfsmittel zur Luftanalyse in der Fabrikation das Fachwissen über Vulkanisationsdämpfe für die erfolgreiche Umsetzung zu einer betrieblichen Überwachung unabdingbar ist. Die Probenaufbereitung der Vulkanisationsdämpfe geschah hierbei auf unterschiedliche Weise. In einer Labor-Glas-Apparatur war es möglich die entstandenen Dämpfe per Vakuum, Luft oder Inertgas entweder in einer Tieftemperaturkühlfalle, oder mittels Adsorption zu sammeln. Der Transfer in das GC-MS geschah dann durch lösen bzw. Desorption der gesammelten Emissionen. Andererseits war auch eine direkte Übertragung durch den Inertgasstrom zum Analysegerät möglich. Neben verschiedenen Beschleunigungsarten der Schwefelvernetzung (nur Schwefel, CBS/Schwefel und TMTD) in SBR wurden unterschiedliche Vulkanisationsarten (Ofen, Vakuum, Luft und Helium), sowie verschiedene Parameter wie Vulkanisationstemperatur und Probenahmedauer variiert.

Neben fundierten Kenntnissen der entstehenden Gase (Art der Emissionen) ermöglicht dieses Sachverständnis die Auswahl von adäquatem Monitoring-Equipment und unterstützt die effektive Kostenanalyse für solche Arbeitsschutz fördernde Institutionen. Erkenntnisse über die chemische Beschaffenheit von Vulkanisationsdämpfen leisten nicht nur einen Beitrag zur industriellen Hygiene, auch einen Einblick in den chemischen Prozess der Vulkanisation an sich. Beispielsweise wurde der Beweis für den Beitrag von freien Radikalen während der Sulfenamid-Vernetzung erhalten.

*Levin* [46] führte eine umfangreiche experimentelle Untersuchung zur Problemstellung von Gasen und Dämpfen während der Gummiverarbeitung durch. Es ergaben sich hierbei Vulkanisierungsausgasungen von ungefähr 0.05 % bezogen auf die Masse an Vulkanisat. Es konnten bei 100 untersuchten Elastormischungen über 200 chemische Verbindungen identifiziert werden, die zwar eine geringere Toxizität im Vergleich zu Stoffen anderer Emissionsquellen wie Industrieabgase aufweisen, jedoch kann durch die emittierten Gase und Dämpfe ein unangenehmer Geruch in der Umgebung von Gummifabriken entstehen. Dies stellt nicht zwingend ein direktes Gesundheitsrisiko für Anwohner dar, ist aber belästigend.

Bei zahlreichen Studien standen neben der Entwicklung geeigneter Probenahme- und Analyseverfahren insbesondere die Zuordnung und der Ursprung der freigesetzten Substanzen im Mittelpunkt [1, 14, 41, 45, 47-58]. Zu den sogenannten primären und sekundären Reaktionsprodukten aus den unterschiedlichen Rezepturbestandteilen zählen z.B. Amine, Amide, leichtflüchtige Ketone und Alkohole aber auch Harnstoff- oder Thioharnstoffderivate. Hierbei handelt es sich teilweise um geruchsintensive und auch leicht kondensierbare Stoffe.

*Linde* [41] entwickelte eine Methode Vulkanisationsdämpfe unter kontrollierten Laborbedingungen reproduzierbar zu sammeln und zu analysieren. Experimentelle Voraussetzungen zur Durchführung geeigneter Versuche wurden durch die Entwicklung einer Laborapparatur geschaffen, die die kontrollierte und reproduzierbare Erzeugung und Probenahme von Vulkanisationsdämpfen einzelner Kautschukmischungen unter praxisnahen Bedingungen erlaubt. Die verwendete Vulkanisationsform erlaubt die Durchführung der Vulkanisation in einer Vulkanisationsheizpresse und die kontinuierliche Überführung entstehender Gase und Dämpfe in ein angeschlossenes Kühlfallensystem, aus dem die kondensierten Produkte mit einem Lösungsmittelgemisch quantitativ eluiert und mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie analysiert wurden. Durch die erhaltenen Ergebnisse ließ sich eine Problemlösungsstrategie und eine routinetaugliche Überwachung der Arbeitsluft vor Ort durch quantitative Untersuchung von verbreiteten Vulkanisationsbeschleunigern wie CBS und MBS aus der Klasse der Sulphenamide und ihrer dampfförmigen Reaktions- und Spaltprodukte entwickeln. Einflüsse wichtiger Rezeptur- und Prozessparameter (Art des Rohpolymers, Beschleuniger-Ausgangskonzentration, Aminrest des Sulphenamids, Zinkoxid-Konzentration, Vulkanisationstemperatur) lieferten Zusammenhänge für grundlegende zielgerichtete präventive Maßnahmen wie die Verringerung von Konzentrationen kritischer Dampfbestandteile zur Emissionsminderung der untersuchten Mischungssysteme.

Eine Untersuchung von Einflüssen der Mischungsrezeptur und Verarbeitungsbedingungen auf die Zusammensetzung von Vulkanisationsdämpfen aus Modellmischungen war Gegenstand einer Studie von *Stüber* [45]. Im Mittelpunkt der Analysen stand der qualitative und quantitative Einfluss von Vulkanisationsbeschleuniger aus der Klasse der Thiurame bzw. Carbamate. Die Vulkanisationstemperatur und -zeit, der Zinkoxidgehalt, der Beschleunigergehalt und das Beschleuniger/Schwefel-Verhältnis wurden unter Verwendung dieser Vernetzungschemikalien in Modellrezepturen untersucht.

Die praxisnahe Erfassung der Art und Ursache der Emissionen bei der Vulkanisation wurde von *Zietlow* [47] erforscht. Die Verfahren zur Probenahme und Anreicherung, wobei vor allem die dynamische Headspace-Technik herangezogen wurde, waren hierbei Leitsatz der Untersuchung. Im Gegensatz zur herkömmlichen Headspace-Technik werden hierbei die entstehenden Ausdampfungen durch einen Gasstrom abgeführt und in einer Kühlfalle auskondensiert und aufkonzentriert. Durch schnelles Aufheizen der Kühlfalle erfolgt die direkte Probenaufgabe in das Analysengerät. Bei den selbst entwickelten Apparaturen, bestehend aus einem Vulkanisationsofen, Transferline und Purge-and-Trap-Injektion, kombiniert mit dem analytischen Trennsystem (GC-MS), ergaben sich Probleme mit hohen Blindwerten. Da die im Vulkanisationsofen erzeugten Gase und Dämpfe an den Edelstahlwänden auskondensierten und auch bei langen Ausheizzeiten unweigerlich das Analyseergebnis verfälschten. Schwerpunkte der Arbeit lagen in der Charakterisierung von Emissionen aus schwefelhaltigen und peroxidischen Vernetzungssystemen sowie aus Alterungsschutzmitteln auf para-Phenylendiamin-Basis.

In Analysen zum Foggingverhalten von polymeren Werkstoffen, vor allem auf Basis verschiedener Kunststoffe und Polyurethanschäume, in Verbindung mit der Werkstoffanwendung in Fahrzeuginnenräumen konnten im Wesentlichen verschiedene Flammenschutzmittel, Weichmacher, Katalysatorenreste, Glycolderivate, Alterungsschutzmittel und Verarbeitungshilfsmittel nachgewiesen werden [59]. Entsprechende Analyseergebnisse zu Elastomeren sind hingegen kaum publiziert. Im Fall der Emission leichtflüchtiger organischer Verbindungen (VOC), liegen überwiegend bauteilbezogene Messungen vor. Neben einer Risikobewertung der detektierten Substanzen wurde eine Einteilung vorgenommen. Unterscheiden lassen sich Lösemittel wie aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische Alkohole, Ether, Ester und verwandte Verbindungen, sowie Ketone. Außerdem in Innenräumen zu finden sind Stoffgruppen wie Aldehyde sowie aliphatische, aromatische Amine und davon abgeleitete Verbindungen. Ein weiterer wichtiger Aspekt der in der Untersuchung der Forschungsvereinigung Automobiltechnik e. V. (FAT) behandelt wurde sind die medizinisch relevant angesehenen Konzentrationen und Dosen. Es wird deutlich wie wenig sinnvoll eine schlichte Feststellung ist, dass gesundheitlich relevante Stoffe gefunden werden. Angestoßen durch die Messergebnisse wurden auch Maßnahmen bei emissionsmäßig auffälligen Bauteilen eingeleitet. Lösungsmittelreiche Rezepturen ließen sich durch lösungsmittelarme bzw. lösungsmittelfreie ersetzen, geruchsintensive Stoffe aus Materialien verbannen, und statt leichtflüchtiger wurden schwerflüchtige Inhaltsstoffe verwendet. In Fällen, in denen derartige Maßnahmen nicht möglich waren, wurde die



Umstellung des Materialkonzeptes eingeleitet. Prioritäres Ziel war neben der Tauglichkeit die Minderung des Einsatzes von gesundheitlich bedenklichen Substanzen. Im Wesentlichen wurden in den Studien Stoffe aus folgenden Stoffklassen identifiziert: Kohlenwasserstoffe, Carbonylverbindungen, Restmonomere, Alkohole, Ester, Ether, Halogenkohlenwasserstoffe, Terpene und andere nicht näher spezifizierte stickstoff- bzw. schwefelhaltige Verbindungen [60-62].

Als Emissionen aus synthetischen Kautschuken sind vor allem flüchtige Restmonomere aus der Polymerisation zu erwarten. Je nach Polymerisationsgrad bzw. -Umsatz und Flüchtigkeit der Monomere ergeben sich mehr oder weniger emittierende Verbindungen. Neben Verbindungen aus der Hauptkette nimmt beispielsweise auch die seitenständige Dienkomponente beim EPDM potentiell Einfluss auf das Emissionsverhalten. Bei der Synthese von Kautschuken werden in der Regel Verbindungen zur besseren Verarbeitbarkeit und Beständigkeit wie z.B. paraffinische Weichmacher oder Stabilisatoren zugesetzt. Diese Verbindungen, wie z. B. 2,6-Di-tert. butyl-4-methylphenol (BHT) oder Propionsäureester mit phenolischen Endgruppen höherer Molmassen, können in Abhängigkeit ihrer Flüchtigkeit bzw. ihres Gehalts an flüchtigen Verunreinigungen ebenfalls als Fogging-Komponenten auftreten. Je nach der Art des eingesetzten Monomers und der beigemengten Zusatzstoffe emittieren aus Kautschuken vor allem Kohlenwasserstoffe. Naturkautschuke wiederum weisen natürliche Bestandteile wie Proteine, und je nach Gewinnungs- und Bearbeitungsart, Verbindungen wie Carbonsäuren auf, die als Koagulierungsmittel eingesetzt werden, und in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen potentiell als Emissionen auftreten können.

## **4.6 Methoden zur Analyse von Emissionen aus Elastomeren**

### **4.6.1 Allgemeines**

Aus der Komplexität des Werkstoffs Gummi geht hervor, dass eine Vielzahl von Substanzen und Substanzklassen Beachtung finden müssen. Die klassische Vorgehensweise bei Emissionen (Probenahme - Trennung - Detektion - Identifizierung) setzt verschiedene Probenahme- und Anreicherungstechniken für das jeweilige Eigenschaftsbild der emittierenden Substanzen voraus. Es sind beispielsweise für die Unterscheidung von leicht- (VOC) und schwerer (FOG) flüchtigen Emissionsanteilen unterschiedliche Ausdampftemperaturen notwendig. Grundsätzlich ist zwischen Labor- und Prüfstandsmethoden zu unterscheiden.

### **4.6.2 Prüfstandsmethoden**

Im Rahmen der Bemühungen zur Optimierung der Innenraumluftsituation, dem "Fogging" und zur Überprüfung von Materialspezifikationen sind zahlreiche Untersuchungsmethoden entwickelt worden, die einerseits den technisch sehr aufwendigen Prüfstandsmethoden und andererseits reinen Labormethoden zuzuordnen sind. Bei Prüfstandsmethoden handelt es sich um Methoden, die einzelne Bauteile oder auch das gesamte Fahrzeug bzw. dessen

Innenraum für eine möglichst repräsentative Probenahme leichtflüchtiger Emissionen berücksichtigen. Vorteil dieser technisch sehr aufwendigen Vorgehensweisen ist die Möglichkeit praxisgerechte Situationen im Fahrzeuginnenraum bzw. die Exposition von Bauteilen unter definierten Bedingungen während einer Probenahme von Emissionen bezüglich Parametern wie Luftfeuchte, Temperatur, Luftwechselzahl und dem Verhältnis von Bauteilgröße (Probenmasse, Oberfläche) zum umgebenden Luftvolumen zu simulieren [46, 62, 63]. Die analytische Bestimmung der leichtflüchtigen Emissionen erfolgt über einen "online" gekoppelten Flammenionisationsdetektor (Summe VOC`s), über meist adsorptive Anreicherungsverfahren mit anschließender gaschromatographischer Analyse unter Verwendung von selektiven Detektionssystemen sowie der Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS).

Studien zur Beeinflussung der Luftqualität durch Polymerwerkstoffe im PKW-Innenraum zeigen, dass die Innenausstattung eines Neufahrzeuges zu einer deutlichen Belastung der Innenraumluft beiträgt. Einige flüchtige organische Verbindungen wie z.B. Benzol, Styrol oder Methylisobutylketon führen auch im zunehmenden Alter des Fahrzeugs zu einer deutlichen Luftbelastung in der Fahrgastzelle. Ein Vergleich der Ergebnisse von Fahrzeug- und Bauteiluntersuchungen zeigt auf, dass die Innenausstattung nicht nur ein Emissions- sondern auch ein Adsorptionspotential besitzt. Die vorgestellten Prüfverfahren stellen ein effektives Werkzeug dar, um die zukünftigen Forderungen nach weiterer Senkung des bisher erreichten Emissionspotentials zu erfüllen. Neben der Fogging-Prüfung nach DIN 75201 sind die Empfehlungen der VDA, 270-Geruchsprüfung, sowie 277-Emissionsprüfung die weitestgehend einer HS-GC-MS-Analyse entspricht, als Laboruntersuchungen aufgeführt. Weiterhin wurden Analysen von Gesamtfahrzeugen in Emissionsprüfständen durchgeführt. Geeignete Emissionsprüfkammern ermöglichen die Durchführung von Emissionsprüfzyklen, wobei die Lagerung von Bauteilen oder Werkstoffen bei einem festgelegten Temperaturprogramm unter definiertem Luftaustausch erfolgt. Als weiteres Beispiel sei, der zur Prüfung gesamter Fahrzeuge in den USA von der Kalifornischen Luftreinhaltebehörde festgelegte, VT-SHED-Test genannt [15,62].

#### **4.6.3 Labormethoden**

In Labormethoden werden in der Regel keine Bauteile sondern Werkstoffproben direkt mit meist hochempfindlichen Analysesystemen untersucht. Der Vorteil liegt in einem im Verhältnis zu Prüfstandsmethoden deutlich erhöhten Probendurchsatz und wesentlich geringeren Kosten pro Probe, da aufwendige Reinigungs- und Konditionierungsphasen der Prüfkammern entfallen. Auch sind die Methoden von verschiedenen Laboratorien bei entsprechender analytischer Ausstattung meist unproblematisch anzuwenden. Nachteilig sind eine schlechte Repräsentativität der in der Regel geringen Probenmasse pro Analyse und der nicht optimale Praxisbezug wie er bei Prüfstandsmethoden simuliert werden kann. Neben den zahlreichen firmenspezifischen geforderten Einzelprüfungen sind vor allem die Emissionsprüfung auf organische Verbindungen mittels Headspace-Gaschromatographie und die Thermodesorptionsanalyse organischer Verbindungen sowie der "Fogging"-Test zu

nennen [64-66]. Neben den genannten Methoden, die Summenparameter für quantitative Analysen darstellen, sind auch Methoden zur quantitativen Bestimmung wie GC-MS-FID/NPD und Methoden zur qualitativen Bestimmung der Emissionen, die teilweise von den Summenparameter ausgehen, wie FT-IR, HS-GC-MS und GC-MS anzuführen. Alle Methoden werden in den folgenden Unterkapiteln genauer beschrieben.

Ausgehend von den erzielten Ergebnissen werden analytische Strategien geschaffen, um das Verständnis und die Ursachen der Emissionen besser zu verstehen. Hierfür werden verschiedene Labormethoden angewandt, die eine Einteilung bezüglich Flüchtigkeit der Emissionskomponenten zulassen und mittels der verschiedenen Parametereinstellungen das Emissionsverhalten der Modellvulkanisate charakterisieren.

### **Methoden zur qualitativen Bestimmung - Substanzidentifizierung und Strukturaufklärung**

Zur Stoffidentifizierung bzw. Qualifizierung sowie zur Strukturaufklärung sind die GC-MS und die FT-IR anzuführen.

#### **FT-IR-Spektroskopie**

Bei der IR-Spektroskopie wird die Eigenschaft von Atomen und Molekülen genutzt, mit Energie in Form elektromagnetischer Wellen in Wechselwirkung zu treten, die Strahlungsenergie zu absorbieren und in Rotationsenergie umzuwandeln. Eine Energieaufnahme in Atomen und Molekülen ist nur durch einen Elektronenübergang von einer Umlaufbahn zu einer anderen möglich. Jeder dieser Elektron-Umlaufbahnen hat ein bestimmtes Energieniveau und ist durch die Quantenzahlen gekennzeichnet. Erfolgt der Übergang eines Elektrons von einer Umlaufbahn zu einer anderen, so geschieht dies nach bestimmten Auswahlregeln in definierten Quantensprüngen und gemäß der zwischen den betreffenden Bahnen herrschenden Energiedifferenz unter Energieaufnahme oder –abgabe [67].

Eine besondere Variante der IR-Spektroskopie ist die Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FT-IR). Mit Hilfe eines Interferometers, z.B. dem Michelson-Interferometer, werden über Fourier-Transformation aus den gemessenen Interferogrammen IR-Spektren berechnet. Im Messsystem sind Spiegel so angeordnet, dass sie ein Michelson-Interferometer bilden. Der Lichtstrahl, der Quelle wird durch einen Strahlenteiler in zwei Einzelstrahlen aufgespalten. Ein Strahl wird von einem festen Spiegel reflektiert, der andere von einem beweglichen. Durch Zusammenführung der beiden Strahlen, interferieren sie abhängig von den im Strahl enthaltenen Frequenzen und vom Spiegelweg. So wird ein Interferogramm erhalten, mit einem Maximum bei gleicher Entfernung der beiden Spiegel vom Strahlenteiler, was zur additiven Interferenz aller Frequenzen führt. Dieses Interferogramm wird anschließend durch die Fourier-Transformation in ein Spektrum umgewandelt. [67].

## **Gaschromatographie-Massenspektrometrie**

Bei der GC mit MS dienen der Gas-Chromatograph zur Auftrennung des zu untersuchenden Stoffgemisches und das Massenspektrometer zur Identifizierung und Quantifizierung der einzelnen Komponenten. Nach der Trennung des Stoffgemisches im GC wird die zu untersuchende Substanzprobe im gasförmigen Zustand im Hochvakuum ionisiert und in viele Molekülbruchstücke fragmentiert. Meist wird die Probe durch Beschuss mit Elektronen ionisiert, wodurch man ein positives Molekül-Ion (Radikal-Kation) erhält. Wird dabei mehr Energie auf das Molekül übertragen als zur Ionisierung notwendig ist, zerfällt dieses in Bruchstücke. Die geladenen Partikel werden entsprechend ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis getrennt, aufgefangen, ihre Intensität (Ionenhäufigkeit, Ionenstrom) aufgezeichnet und als Massenspektrum registriert. Durch eine geeignete Wahl der Stoßenergie der Elektronen wird versucht, ein möglichst charakteristisches, gut interpretierbares und reproduzierbares Fragmentierungsspektrum zu erhalten. Die Anwendung des MS als Detektor in der GC, ergibt als Messergebnis ein dreidimensionales Datenfeld bestehend aus Intensität (TIC; total ion current = Totalionenstrom), Retentionszeit und Massenachse  $m/z$ . Durch geschickte Interpretation des erhaltenen Massenspektrums ist häufig eine in Verbindung mit anderen spektroskopischen Methoden sinnvolle Strukturzuordnung der Ausgangsverbindung möglich. Das Molekül-Ion zerfällt nicht willkürlich, sondern auf dem energetisch günstigsten Weg. Es wird somit ein typisches Zerfallsspektrum erlangt, das oft Schlüsselfragmente enthält [68].

Die Trennung der Ionen geschieht beispielsweise in einem Quadrupol-Massenspektrometer in dem die geladenen Teilchen in einem Längskanal wandern, der durch vier konzentrisch parallel zueinander liegende Stabelektroden gebildet wird. Zwei gegenüberstehende Elektroden tragen die gleiche Ladung, und das System wird mit einer hochfrequenten Wechselspannung überlagert. Die Amplitude der Schwingung nimmt mit der Weglänge zu. Schließlich berühren die Ionen die geladenen Elektroden, welche die Wand des Kanals bilden. Diese Ionen werden damit aus dem Ionenstrahl entfernt, und nur diejenigen Ionen verlassen das System am Ausgang, die nicht ausreichend angeregt werden [69].

## **Methoden zur quantitativen Bestimmung durch Summenparameter**

### *"Fogging"-Test - Gravimetrische Bestimmung des Kondensats*

Die Prüfung nach dieser Norm dient der Bestimmung des Foggingverhaltens von Werkstoffen, die im Interieur von Kraftfahrzeugen verwendet werden. Mit diesem Verfahren kann auch das Foggingverhalten von flüssigen, pastenförmigen, pulverförmigen und festen Rohstoffen bestimmt werden, aus denen die Werkstoffe bestehen, bzw. hergestellt werden. Die Messung an Rohstoffen gibt nicht zwangsläufig einen Hinweis auf das Foggingverhalten von daraus hergestellten Teilen. Der Fogging-Test dient zur Erfassung eines Summenwertes von unter festgelegten Bedingungen (Badtemperatur 100 °C, Lagerzeit 16 h, Kondensiertemperatur 21 °C) auf einer Aluminiumfolientestscheibe kondensierbaren Stoffen. Der kondensierbare Bestandteil ist nach dieser Norm die Differenz der Wägungen einer Aluminiumfolie mit und ohne Fogging-Niederschlag. In Verbindung mit weiteren, nachgeschalteter Analyseverfahren wie GC-MS oder IR-Spektroskopie ist zusätzlich die Identifizierung einzelner Stoffe möglich [66].

Die Bildung und Quantifizierung (Reflektionswert, Gewichtszunahme) des Fogging-Effekts wurde als praxisnahe Modifikation für Forschungszwecke unter Berücksichtigung des UVA-Anteils der Sonnenstrahlung beurteilt. Der Nachweis der gleichmäßigen Filmbildung durch Vergleiche der Reflektometerwerte des Belags zeigt, dass für Serienprüfungen das Normalgerät eingesetzt werden sollte [70]. In gezielten Untersuchungen des Fogging-Effekts an thermoplastischen Elastomeren (TPE), die im Kraftfahrzeuginnenraum eingesetzt werden (US 7049256), wurden beispielsweise ölverstreckte Kautschuke sowie peroxidische Vernetzungskemikalien als enthaltene Mischungskomponenten analysiert. Die Fokussierung der Experimente lag hierbei auf der Charakteristik und der Quantität des Emissionskondensats auf der Innenseite der Windschutzscheibe [70, 71].

#### *Methode Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen*

Das Analyseverfahren dient zur Ermittlung von Emissionen aus nichtmetallischen Materialien, die für Formteile in Kraftfahrzeugen zum Einsatz kommen. Die Werkstoffe werden nach Art und Menge der aus ihnen ausgasbaren organischen Substanzen charakterisiert. Das Thermodesorptionssystem (TDS) beruht auf dem Prinzip der dynamischen Headspace-Analyse (purge and trap), bei der die ausgetriebenen Stoffe einer Substanz in einer Adsorptionsfalle angereichert und anschließend durch thermische Desorption auf die GC-Säule aufgegeben werden. Der Unterschied des TDS zur Headspace-Technik besteht darin, dass eine Probe thermisch belastet wird und die dabei freigesetzten Verbindungen kontinuierlich über einen Gasstrom ausgetrieben und in einer Kühlfalle angereichert werden. Diese Anreicherung durch Kryofokussierung ist besonders für die Spurenanalyse und die Aufkonzentrierung leicht flüchtiger Substanzen geeignet. Die Methode bietet die Möglichkeit in Abhängigkeit der Siedebereiche von angereicherten Emissionen die Stoffe, die für den VOC-Wert von denen, die für das "Fogging" (kondensierbare Substanzen) relevant sind, zunächst als Gruppen zu trennen, bevor eine sehr empfindliche Analyse mittels GC-MS zur qualitativen und halbquantitativen Bestimmung angeschlossen wird. Diese Methode ist nach dem Stand der Technik als sehr universell und umfassend zu bewerten [64].

Bei der TDS-Analyse werden geringe Probenmengen (Einwaage ca. 30 - 50 mg) in einem Glasrohr definiert aufgeheizt. Die dabei emittierten flüchtigen Substanzen werden mit Hilfe eines Inertgas-Stromes in der Kühlfalle eines temperaturprogrammierbaren Verdampfers kryofokussiert. Nach Beendigung der Kondensationsphase wird die Kühlfalle auf 280 °C erhitzt. Dabei werden die zunächst kryofokussierten Substanzen in das GC-System überführt. Die Detektion der aufgetrennten Substanzen erfolgt hochspezifisch mit einem "Massenselektiven Detektor" (MSD). Als Bezugssubstanzen für die Quantifizierung werden in der VDA 278 Toluol für die VOC-Analyse und n-Hexadecan für den FOG-Wert verwendet. Der VOC-Wert nach VDA 278 ist die Summe der leicht- bis mittelflüchtigen Substanzen. Er wird als Toluoläquivalent berechnet. Mit der hier beschriebenen Methode werden Substanzen im Siede- bzw. Elutionsbereich bis n-Eicosan (C<sub>20</sub>) erfasst und ausgewertet. Der FOG-Wert ist die Summe der schwerflüchtigen Substanzen, die ab einschließlich der

Retentionszeit von n-Hexadecan eluieren. Er wird als Hexadecan-Äquivalent berechnet. Es werden Substanzen im Siedebereich der n-Alkane "C<sub>16</sub>" bis "C<sub>32</sub>" detektiert. [64]

#### *Methode für nichtmetallische Werkstoffe der Kfz-Innenausstattung (Headspace GC)*

Durch die Untersuchungsmethode HS-GC-MS wird die Emission organischer Verbindungen aus nicht metallischen Werkstoffen bestimmt, die im unmittelbaren oder mittelbaren Einflussbereich zur Fahrgastzelle von Kraftfahrzeugen stehen. Als Maß für das Emissionspotenzial eines Werkstoffes dient die Summe aller Werte, die die emittierten Substanzen nach einer gaschromatographischen Auftrennung und Detektion mit einem Flammenionisationsdetektor liefern. Die Probenaufgabe erfolgt mittels Dampfraumanalyse (Headspace-Technik) nach Temperierung bei 120 °C. Für die quantitative Bestimmung der Gesamtkohlenstoffemission sowie der Menge spezieller Einzelsubstanzen erfolgt die Kalibrierung nach der Methode des externen Standards. Für die Gesamtkohlenstoffemission dient Aceton als Kalibriersubstanz, für die Einzelsubstanzen, sofern identifiziert, die jeweiligen Stoffe selber [65].

Bei der Headspace-Arbeitsweise werden leichtflüchtige Stoffe der Probe von der schwerflüchtigen Matrix abgetrennt. Die "Extraktion" der Analyten beruht auf der Verteilung der leicht- und mittelflüchtigen Analysesubstanzen zwischen der Matrix und der Gasphase über der Probe nach dem Henry'schen Gesetz:

$$c_{\text{Gasphase}} = K * c_{\text{Festphase}}$$

Die Konzentration der Substanzen in der Gasphase ist damit abhängig vom Löslichkeitskoeffizienten K und der Stoffmengenkonzentration in der Festphase. Der Löslichkeitskoeffizient K ist temperaturabhängig. Dies bedeutet mit höherer Temperatur nimmt die Konzentration in der Gasphase zu [72].

#### **4.6.4 Überblick der angewandten Messmethoden**

Neben dem angegebenen Prinzip der Quantifizierung und Qualifizierung der emittierenden Verbindungen ist eine Einteilung der Emissionen in leichtflüchtige organische Komponenten (VOC) und schwerflüchtige kondensierbare Bestandteile (FOG) möglich. Mit bestimmten Methoden lassen sich, in Abhängigkeit der Ausdampf- und der Kondensationsparameter, die Emissionen universell quantifizieren als auch qualifizieren. Mit der Analyse mittels TDS-GC-MS ist, durch die Anwendung von unterschiedlichen Ausdampftemperaturen, sowohl die Bestimmung des leicht- sowie des schwerflüchtigen Emissionsanteils, als auch die Identifizierung der verantwortlichen Komponenten möglich.

Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 7 die Methoden inklusive Einteilung angegeben.

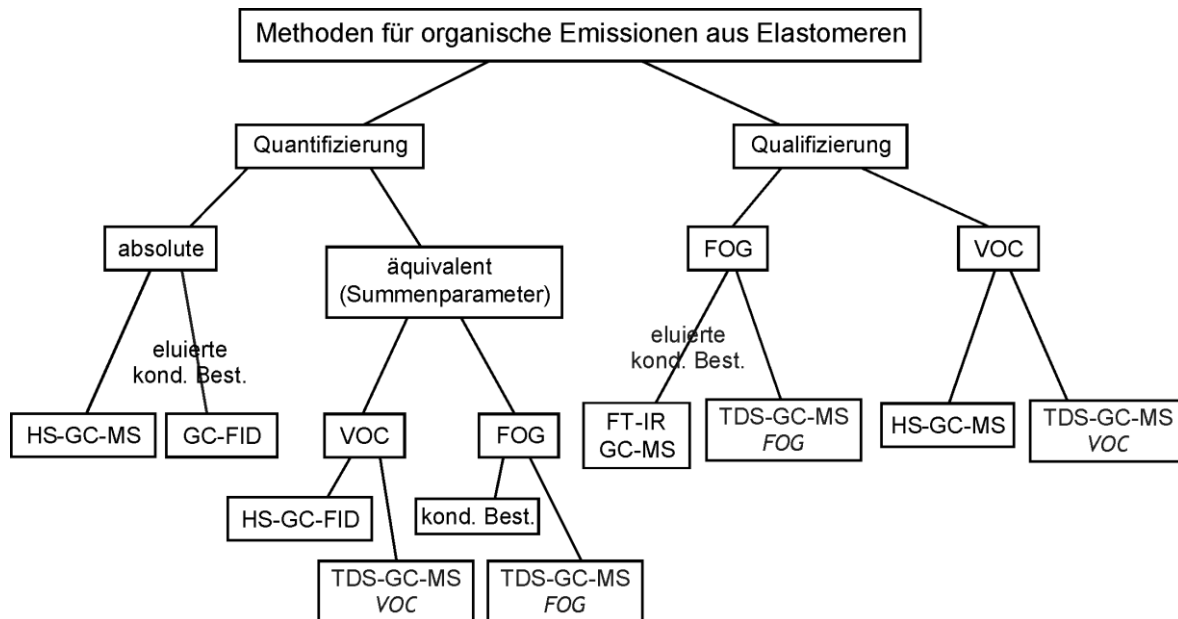


Abbildung 7: Übersicht der angewandten analytischen Methoden für organische Emissionen aus Elastomeren

Die unterschiedlichen Prinzipien der Methoden lassen signifikante Unterschiede aber auch Gemeinsamkeiten in den Ergebnissen zur Analyse emittierter Substanzen erwarten.

## 4.7 Grundlagen der Validierung von Analysemethoden

### 4.7.1 Korrelation und Regression

Die Auswertung analytischer Resultate geschieht gemäß DIN ISO 5725 [73] durch lineare Regression wobei die funktionale Abhängigkeit, zwischen zwei spezifischen Merkmalen wie z. B. Signalintensität und Konzentration ermittelt wird. Stochastische Zusammenhänge lassen sich durch Überprüfung zweier analytischer Methoden auf ihre Übereinstimmung darlegen. Es wird z. B. untersucht, ob die Ergebnisse verschiedener Proben über einen gewissen Gehaltsbereich nach Methode 1 und Methode 2 in Korrelation zueinander stehen. In diesem Falle besteht keine funktionale Abhängigkeit und die Messergebnisse sind unabhängig voneinander. Eine gute Korrelation (Bestimmtheitsmaß > 0.9) zeigt an, dass der Analyt mit beiden Methoden übereinstimmend bestimmt werden kann.

Zur Prüfung der Korrelation berechnet man die Mittelwerte der Mehrfachbestimmungen ( $x$ ;  $y$ ). Die erhaltenen Messwerte bedeuten in der kartesischen Darstellung den Schwerpunkt der Punktwolke aus den einzelnen Messungen. Für jeden der  $n$  Messwerte wird sodann die Abweichung vom Mittelwert gebildet [72, 73].

$$Y_i = y_i - \bar{y} \text{ und } X_i = x_i - \bar{x}$$

Der Korrelationskoeffizient ist dann definiert durch

$$r = \frac{\sum X_i Y_i}{\sum X_i^2 \sum Y_i^2}$$

oder anders ausgedrückt

$$r = \frac{\overline{X Y}}{s^{(x)} s^{(y)}}$$

hierin bedeuten  $s(x)$  und  $s(y)$  die empirischen Standardabweichungen, getrennt berechnet für die  $x$  und  $y$ -Werte. Die geometrische Veranschaulichung gibt Abbildung 8.

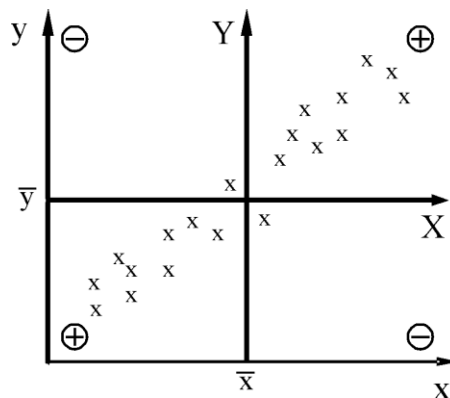


Abb. 8: Geometrische Veranschaulichung der Korrelation  
( $Y, X$  Schwerpunktskoordinaten;  $\ominus, \oplus$  negative bzw. positive Quadranten, in denen  $X_i, Y_i$  negativ bzw. positiv sind; [72])

#### 4.7.2 Quantitative Aspekte (Validierungskenngrößen)

Ein wichtiger Gesichtspunkt zur Anwendung von chemisch-analytischer und physikalischer Messmethoden ist die Betrachtung der Messfehler. Fehler können nach ihrer Auswirkung auf den Messwert grundsätzlich in zufällige und systematische Fehler eingeteilt werden. Sie ändern sich jeweils mit der Messmethode. Zufällige Fehler streuen unregelmäßig um einen mittleren Wert und können mit den Methoden der mathematischen Statistik behandelt werden. Auch wenn alle systematischen Fehler ausgeschaltet werden, sind alle Mess- und Analyseergebnisse grundsätzlich mit einem Fehler behaftet, durch den sich das Messergebnis vom wahren Wert unterscheidet, weil stets nur eine begrenzte Anzahl von Messungen vorliegt (Stichprobe). Eine Erhöhung der Anzahl der Messungen hat eine Verringerung des Fehlers zur Folge [72, 73].

Als relativen Fehler bezeichnet man den Quotienten

$$\frac{\mu - x}{x}$$

(wahrer Wert weniger des Messergebnisses), mit 100 multipliziert ergibt er den prozentualen Fehler. Der wahrscheinlichste Wert, d. h. die beste Annäherung an den wahren Wert ist dann derjenige, für den die Abweichungen der Einzelmessungen am kleinsten werden (arithmetisches Mittel, d. h. der Mittelwert). Da die Messwerte um den Mittelwert streuen, ist die Messung nur innerhalb bestimmter Grenzen reproduzierbar. Der wahrscheinlichste Wert für die wahre Streuung kann mit Hilfe von Gleichungen der mathematischen Statistik



abgeschätzt werden, und wird als Standardabweichung, oder auch als mittlerer Fehler der Einzelmessung, bezeichnet. Auch die Standardabweichung des Mittelwertes (mittlerer Fehler des Mittelwertes) wird entsprechend berechnet [68, 73].

Für das Arbeiten mit wahrscheinlichen Werten, also den Näherungs- oder Schätzwerten, analog mit den wahren Werten, lässt sich zusätzlich der Vertrauensbereich angeben, innerhalb dessen die genannten Werte ein Maß an Zuverlässigkeit haben. Hierzu bedient man sich der Fehlerverteilung nach Gauß, die eine Normalverteilung der Werte voraussetzt. Die Abweichungen einer zufällig verteilten Größe von ihrem Mittelwert werden dabei durch ein allgemeines Verteilungsgesetz charakterisiert, dessen graphische Darstellung eine Glockenkurve ergibt. Die Funktion ist dabei symmetrisch um den Mittelwert, ihre Form abhängig von der Streuung und ihr Ergebnis ergibt die Häufigkeitsdichte (Wahrscheinlichkeitsdichte) des zugeordneten Wertes. Die Wahrscheinlichkeit (statistische Sicherheit), dass ein fehlerbehafteter Messpunkt innerhalb des Bereichs der Standardabweichung zu finden ist, wird durch das Integral der Funktion angegeben. Das betreffende Intervall heißt Vertrauensbereich, das Integral Gauß' sches Fehlerintegral [68, 73].

Zur Bewertung der Reproduzierbarkeit von Messverfahren wird die Standardabweichung von mehreren Messreihen ermittelt. Die Standardabweichung  $s$  ist das Maß für die Zufallsfehler eines Messverfahrens [68, 73].

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Untersuchte Rohstoffe

#### Kautschuke

Für die Untersuchungen wurden verschiedene Natur- (NR), Isopren- (IR), Styrolbutadien- (SBR) und Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer (EPDM)-Kautschuke ausgewählt, welche bedeutende Polymere für Bauteile wie Profile und Dichtungen darstellen. In Tabelle 1 sind die untersuchten Rohkautschuke mit ihren charakteristischen Daten zusammengefasst. Der Stickstoffgehalt-Gehalt der Naturkautschuke ergibt sich hauptsächlich aus den Restgehalten der Proteine aus der Biosynthese.

Tabelle 1: Untersuchte Rohkautschuke mit Gehaltsangaben in phr und % laut Hersteller

Kautschuk	N <sub>2</sub> -Gehalt (%)	Schmutz (%)	Asche (%)	flücht. Anteile (%)	
NR 1	0,60	0,08	0,75	0,8	
NR 2	0,60	0,03	0,5	0,8	
NR 3	0,60	0,03	0,5	0,8	
L-IR 1 <sup>1)</sup>	-	-	-	1,0	
L-IR 2	-	-	0,6	0,5	
E-SBR <sup>2)</sup>	-	0	0,1	0,2	
L-SBR	-	-	0,7	1	

Kautschuk	Ölgehalt (phr)	Ethylengehalt (%)	Dienkomp. (%)	flücht. Anteile (%)	Stabilisator
EPDM 1	40	68,5	ENB 4,5	0,3	k. A.
EPDM 2	100	62	ENB 8,0	0,3	Ja
EPDM 3	100	66	ENB 5,1	≤0,5	Ja
EPDM 4	75	64	ENB 4,5	≤0,6	Ja
EPDM 5	0	55	ENB 4,0	0,3	Ja
EPDM 6	0	52	ENB 4,3	≤0,5	k. A.
EPDM 7	0	69	ENB 4,2	≤0,5	k. A.
EPDM 8	0	55	DCP 4,5	0,3	Ja
EPDM 9	0	50,3	ENB 4,9	0,4	k. A.
TPV (EPDM/PP) (1:2)	ca. 30	k. A.	k.A.	k.A.	k.A.

1) enthält 0,8 % Stearinsäure als Trennmittel/Verarbeitungshilfsmittel  
 2) enthält 0,8 % Stearinsäure aus dem Emulgatorsystem oder als Verarbeitungshilfsmittel  
 Abkürzungen: E-SBR: Emulsions-SBR; L-SBR: Lösungs-SBR; ENB: Ethylidennorbomen;  
 DCP: Dicyclopentadien; TPV; Thermoplastisches Vulkanisat; PP: Polypropylen; k. A.: keine Angabe

Die Daten in Tabelle 1 lassen Rückschlüsse bezüglich des Emissionsverhaltens der unterschiedlichen Polymere zu. Relevante Parameter sind z. B. beim SBR und IR (Emulsions- und Lösungspolymerisation) und die Verwendung von verschiedenen Dienkomponenten (Ethylidennorbornen bzw. Dicyclopentadien) beim EPDM. Durch den Vergleich von identischen Kautschuktypen mit analogen Gehalten an Restmonomeren und flüchtigen Bestandteilen ist eine Charakterisierung der Auswirkung auf die Emissionen von Beimischungen wie Extenderölen oder Alterungsschutzmitteln möglich.

Ferner wurde ein thermoplastisches Vulkanisat TPV (EPDM/PP 1:2), mit reinem Polypropylen (PP) als Referenzmaterial in die Untersuchungen miteinbezogen. Das PP stellt ein Homopolymer mit einer hohen Festigkeit, einer guten Fließfähigkeit und einem guten Kriechwiderstand dar. Die Verarbeitung erfolgt meist mittels Spritzgussverfahren und erfordert keine Vulkanisation. Reaktionsprodukte aus Vernetzungsreaktionen sind damit als Emissionen nicht zu erwarten. Anwendung findet das Material im Textilbereich wie Fasern, Teppichböden oder Multifilamenten.

### **Ruße**

Zur systematischen Untersuchung des Einflusses von Ruß wurden in einer schwefelvernetzten EPDM-Modellrezeptur verschiedene Rußtypen eingesetzt. Ruße können einerseits durch adsorbierte Fremdstoffe (Vorbehandlung, Herstellungsprozess) die Emissionen erhöhen, andererseits als potentielles Adsorbens, oder durch Mischungsverdünnung eine emissionsreduzierende Wirkung zeigen. Die Auswahl der Ruße erfolgt gemäß ihrer Oberflächenaktivität, welche durch den ASTM-Code (American Society of Testing Materials) technisch charakterisiert ist.

Die wichtigsten Eigenschaften der untersuchten Ruße sind in der folgenden Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Charakteristische Eigenschaften der in Modellrezepturen untersuchten Ruße [74]

Rußart ASTM-Code <sup>1)</sup>	Typ	Oberfläche BET (N <sub>2</sub> ) [m <sup>2</sup> /g]	Absorption DBP [cm <sup>3</sup> /100 g]
N 330	HAF	80	102
N 326	HAF-LS	75	72
EB 187	-	60	135
HS 55	HS	51	133
N 539	FEF-LS	39	108
N 550	FEF	41	118
N 660	GPF	36	91
N 683	APF	34	133
N 765	SRF-HS	32	121

<sup>1)</sup> N = normale Vulkanisation; S = langsame Vulkanisation

Erste Ziffer: mittlerer Teilchendurchmesser (Gruppennummer 1-9)  
Teilchendurchmesser 1-500 nm)

Zweite Ziffer: spezifische Oberfläche (BET-Methode, Stickstoffadsorption)

Dritte Ziffer: DBP-Absorption (Kenngröße zur Beschreibung des Leervolumens)

<sup>2)</sup> FEF-LS: fast extrusion black - low structure; GPF: general purpose furnace black  
APF: all purpose furnace black; SRF-HS: semi reinforcing black - high structure;

### Weichmacheröle

Für die systematische Bestimmung der Auswirkung von Weichmacherölen auf das Emissionsverhalten von Elastomeren wurden technisch eingesetzte paraffinische, naphthenische und aromatische Mineralöle sowohl als Rohstoff als auch als Mischungsbestandteil untersucht. Das "Weißöl DAB" (=Deutsches Arzneimittelbuch) ist ein medizinisches Öl, das wegen seiner Reinheit als Referenzsubstanz herangezogen wurde.

### Vernetzungskemikalien

Beschleuniger der Schwefelvernetzung, wie auch die schwefelfreien Vernetzungsmittel, sind aufgrund des bei der Vernetzung auftretenden notwendigen Zerfalls, welcher zu zahlreichen Reaktionsprodukten führt und auch Möglichkeiten zu Rekombinationsreaktionen dieser Produkte zulässt, erwartungsgemäß hauptverantwortlich für die Emissionen.

Eine Übersicht der Strukturen der untersuchten Beschleuniger zur Schwefelvulkanisation gibt Tab. 3.

Tabelle 3: Untersuchte Beschleuniger für die Schwefelvernetzung [26]

Klasse	Abk.	Name	Formel
Thiazol	MBT	2-Mercaptobenzothiazol	
	MBTS	Mercaptobenzthiazolsulfenamid	
Sulfenamid	CBS	CBS: N - Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid: R <sup>1</sup> =H R <sup>2</sup> = Cyclohexyl	
	TBBS	TBBS: N-tert. Butyl-2-benzothiazolsulfenamid: R <sup>1</sup> =H R <sup>2</sup> = tert. Butyl	
Dithiocarbamat	ZBEC	Zink -Dibenzylthiocarbamat	
Thiuram	TBzTD	Tetrabenzylthiuramdisulfid (Dimeres des ZBEC)	
Thioharnstoff	ETU	Ethylthioharnstoff (2-Mercaptoimidazolin)	
Dithiophosphat	ZBDP	ZBDP = Zink - dibutylthiophosphat R=Butyl (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	
	ZODP	ZODP = Zink - diisooctylthiophosphat R = Ethylhexyl (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )	
	ZPDP	ZPDP = Zink - diisopropylthiophosphat R= Isopropyl (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	

Für die experimentellen Untersuchungen des Einflusses von Peroxiden auf das Emissionsverhalten von Vulkanisaten wurden fünf verschiedene Peroxide eingesetzt, die im Einzelnen beschrieben werden:

- Das Peroxid 3,3,5-Trimethyl-di-tert.butylperoxy-cyclohexan ("TBPCH") ist formal ein bifunktionelles Peroxid mit einer molaren Masse von 301 g/Mol. An der Vernetzungsreaktion nimmt auf Grund der Polarisierbarkeit und eines geringen +I-Effekts der Isopropyl-Alkylreste nur eine Peroxydgruppe teil. Die Polarisierbarkeit der Alkylgruppen, sowie der +I-Effekt führt zur Ladungsstabilisierung der Peroxo-Gruppierungen, und verhindert somit die radikalische Spaltung beider peroxidischen Bindungen [75].
- Das Peroxid 2,5-Dimethyl-2,5di-tert.butylperoxy-hexan ("DBPH") ist ein bifunktionelles Peroxid mit einer molaren Masse von 290 g/Mol.

- Das Peroxid Dicumylperoxid ("DCP") ist ein aromatisches und monofunktionelles Peroxid mit einer molaren Masse von 270 g/Mol.
- Die Vernetzungschemikalie tert. Butyl-3-isopropenylcumylperoxid ("TBPC") mit der Nebenkomponente Di-(tert. butylperoxiisopropyl)-benzol ("DIPP"), ist ein multifunktionales Peroxid, d. h. die Molekülstruktur vereint die Funktion einer Peroxogruppe mit der eines Coaktivators durch eine reaktive, ungesättigte Seitengruppe. Hauptkomponente mit einem Anteil von 75-90 % ist das tert. Butyl-3-isopropenylcumylperoxid mit einer molaren Masse von 248 g/mol. Außerdem ist zu 10-15 % die Verbindung Di-(tert. butylperoxiisopropyl)-benzol als Verunreinigung aus der Synthese enthalten (Herstellerangabe).
- Bei der Vernetzungschemikalie 2,4-Diallyloxy-6-tert.-butylperoxi-1,3,5-triazin (DABT) mit dem Nebenprodukt Triallylcyanurat (TAC), handelt es sich um ein multifunktionales Peroxid, d. h. die Molekülstruktur vereint die Funktion einer Peroxogruppe mit der eines Coaktivators durch eine reaktive ungesättigte Seitengruppe. Hauptkomponente ist mit über 90 % das 2,4-Diallyloxy-6-tert.-butylperoxi-1,3,5-triazin mit einer molaren Masse von 281 g/mol. Als Nebenkomponente aus der Synthese ist mit weniger als 10 % Anteil Triallylcyanurat (TAC) enthalten, welches auch als Aktivator fungieren kann.

Die Strukturen der peroxidischen Vernetzungschemikalien sind in Abb. 9 dargestellt.

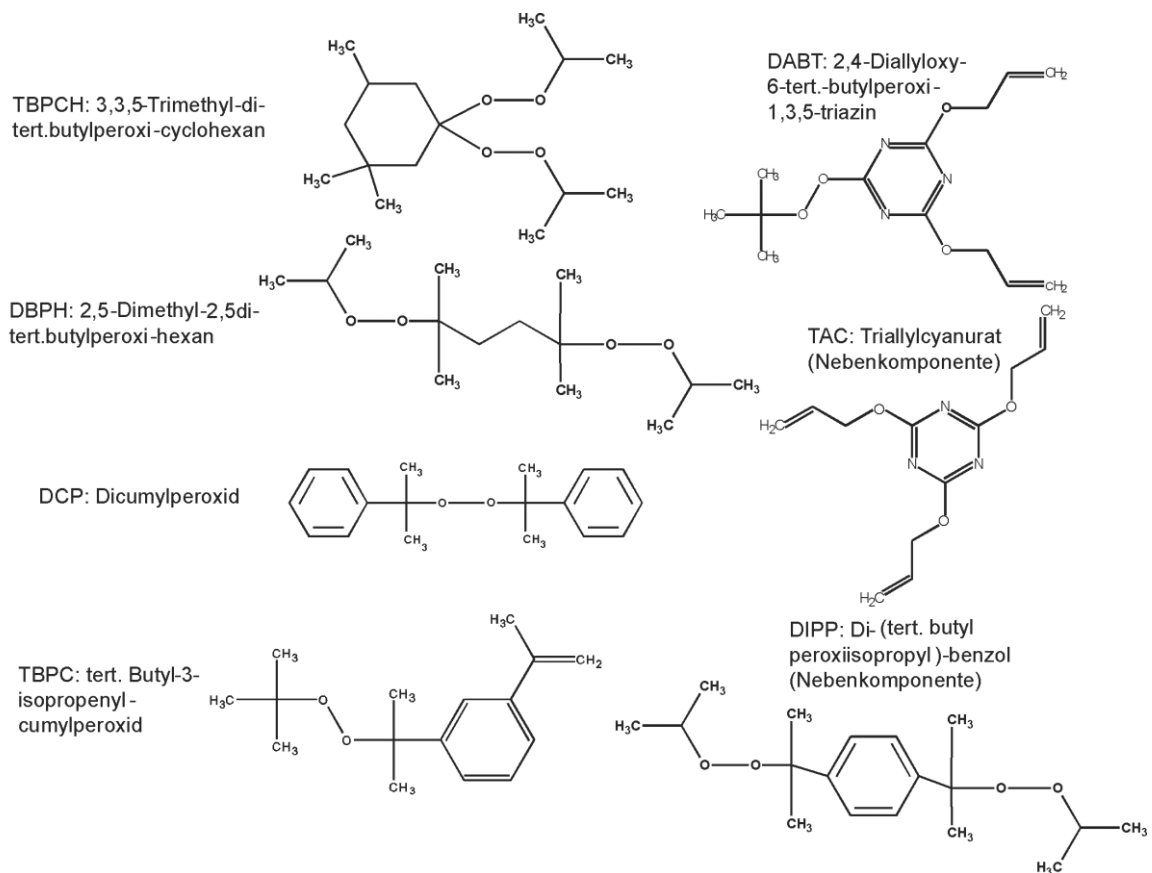


Abbildung 9: Strukturen der untersuchten peroxidischen Vernetzungschemikalien [35]

## 5.2 Untersuchte Vulkanisate

### 5.2.1 Modellrezepturen

Für eine systematische Untersuchung des Einflusses auf das Emissionsverhalten der verschiedenen Komponenten von Elastomeren wurden Rohstoffe und Rohstoffanteile in verschiedenen Modellrezepturen variiert. Die Mischungszusammensetzungen sind in Tab. 4 aufgeführt. Diese Modellrezepturen stellen die Grundlage für Untersuchungen der Einflüsse von Umgebungsbedingungen, Verarbeitungsparametern sowie zur Beurteilung der angewandten Analysemethoden.

Tabelle 4: Rezepturen der untersuchten Modellvulkanisate (Angaben in phr <sup>a</sup>)

Mischung	"MR1"	"MR2"	"MR3"	"MR4"	"MR5"	"MR6"	"MR7"
EPDM 1 (Ölanteil 40 phr)	140	-	-	-	-	-	-
EPDM 6	-	100	100	100	100	-	100
NR 1/ IR 1/ E-SBR	-	-	-	-	-	100 (TV)	-
Weichmacheröl (paraffinisch)	0-100 (MV)	30 (TV)	30	30	30	30	30 (TV)
Ruß (N550)	0/50 (MV)	35	35	50 (TV)	35	35	35
Zinkoxid	4,0	4,0	-	4,0	4,0	4,0	4,0
Stearinsäure	2,0	2,0	-	2,0	2,0	2,0	2,0
Schwefel	0,7	0,7	-	0,7	0,7	0,7	0,7
Beschleuniger TBBS	1,0	1,0	-	1,0	1,0	1,0	1,0
Beschleuniger TBzTD	3,5	3,5	-	3,5	-	3,5	3,5
Beschleuniger DTP	-	-	-	-	3,5 (TV)	-	-
Peroxid	-	-	3,3-10 (TV)	-	-	-	-
Verarbeitungshilfe Armowax W 440	-	-	-	-	-	-	2

<sup>a</sup> Die Angabe der Konzentration erfolgt in phr (= parts per hundred rubber) bei der alle Mischungsbestandteile aus praktischen Gründen auf das Polymer bezogen werden, dessen Konzentration auf 100 Gewichtsteile festgelegt ist.

Abkürzungen:  
 MV: Mengenvariation  
 TV: Typvariation

### 5.2.2 Praxismischungen

Zur Charakterisierung des Einflusses von Naturkautschuk (NR), Isoprenkautschuk (IR), EPDM und EPDM-BIIR-Blends in Bauteilen zum Beispiel des Kfz-Innenraumes, der Effizienz des Temperns und den Einfluss von Rezepturänderungen zur Werkstoffoptimierung wurden industriell angefertigte Mischungen auf Basis der beschriebenen Polymere untersucht.

Die Mischung „IM2“ entspricht der Rezeptur „IM1“ ohne den S-Vernetzungsbeschleuniger ETU. In der Industriemischung-"IM6" wurde ein Isoprenkautschuk eingesetzt, der in der Mischung "IM7" gegen NR ausgetauscht ist. Die Änderung bezüglich Mischung-"IM8" bezieht

sich lediglich auf einen anderen Weichmacher vom Typ eines TDAE-Weichmacheröles (TDAE = Treated Distillated Aromatic Extract). TDAE-Öle weisen einen stark reduzierten Gehalt an kanzerogenen polyzyklischen Aromaten auf und sind nach IP 346 sowie anderen geltenden Regularien der EU nicht kennzeichnungspflichtig. Die Rezepturen sind gemäß Tabelle 5 bekannt.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Praxismischungen

"IM1"/"IM2"	"IM3"	"IM4"	"IM5"	"IM6"/"IM7"/"IM8"
EPDM (Blend 2 Typen)	EPDM/BIIR-Verschnitt	EPDM	IR	IR/NR ("IM7")
paraff. WM-Öl	paraff. WM-Öl	paraff. WM-Öl	napht. WM-Öl	napht. WM-Öl/TDAE ("IM8")
Ruß	Ruß	Ruß	Ruß	Ruß
MBTS	MBTS	CBS	MBTS	MBTS
Zinkoxid	TBBS	ZBEC	CBS	CBS
Calciumoxid	ZBEC	Schwefel	ZBEC	ZBEC
Fettsäure	Schwefel	Zinkoxid	Schwefel	Schwefel
Schwefel	Zinkoxid	Stearinsäure	Alterungsschutzmittel	Alterungsschutzmittel
Dithiophosphat	Polyethylenglycol	Hydroxylamin	TMQ	TMQ
Polyethylenglycol	Fettsäure		Stearinsäureoxid	Stearinsäureoxid
Thiuram (Nitrosaminfrei)	Wachs		Wachs	Wachs
ZBEC	Fettsäuresalz			
ETU ("IM1")				

### 5.2.3 Rheometrie

Für vergleichbare Messwerte der untersuchten Modellrezepturen, wurden für die Mischungen die  $t_{90}$ -Werte im Rheometer, sofern nicht anders angegeben, unter isothermen Bedingungen bei 180 °C ermittelt. Nachstehend sind die Rheometerkurven für die verschiedenen Modellvulkanisate dargestellt. Ausgehend von den erhaltenen Daten wurden Prüfplatten mit einer Stärke von 2 mm bei 180 °C vulkanisiert. Um einen Vergleich bezüglich des Umsatzes der Vernetzung der untersuchten Kautschukmischungen zu erhalten ist zusätzlich der  $\Delta S$ -Wert (zeitlich konstante Endanzeige des Vulkameters bei Beendigung der Vernetzungsreaktion bei  $t_{\infty}$  abzüglich der Vulkameteranzeige im Minimum der Vernetzungsisotherme) der Rheometerkurven angegeben. Zur systematischen Interpretation der Kinetik der Vernetzungsreaktionen sind die Inkubationszeit  $t_i$  (Zeit vom Beginn der Bestimmung bis zum Einsetzen der Vernetzung) sowie die Umsatzvariable  $x$  (Verhältnis Konzentration der Vernetzungsstellen zur Zeit  $t$  zur Endkonzentration der Vernetzungsstellen  $t = \infty$ ) aufgeführt.



### Rheometrie bei Variation des Weichmacheranteils

Die Steigung der Rheometerkurven nimmt mit höherem Weichmacheranteil ab. Ein höherer Weichmachergehalt zu einer Viskositätserniedrigung der Mischung und hat einen flacheren Anstieg der Kurve zur Folge (s. Abb. 10). Der Verdünnungseffekt des Öls auf die Mischung bewirkt außerdem eine geringere Anzahl von Vernetzungsstellen pro Volumeneinheit.

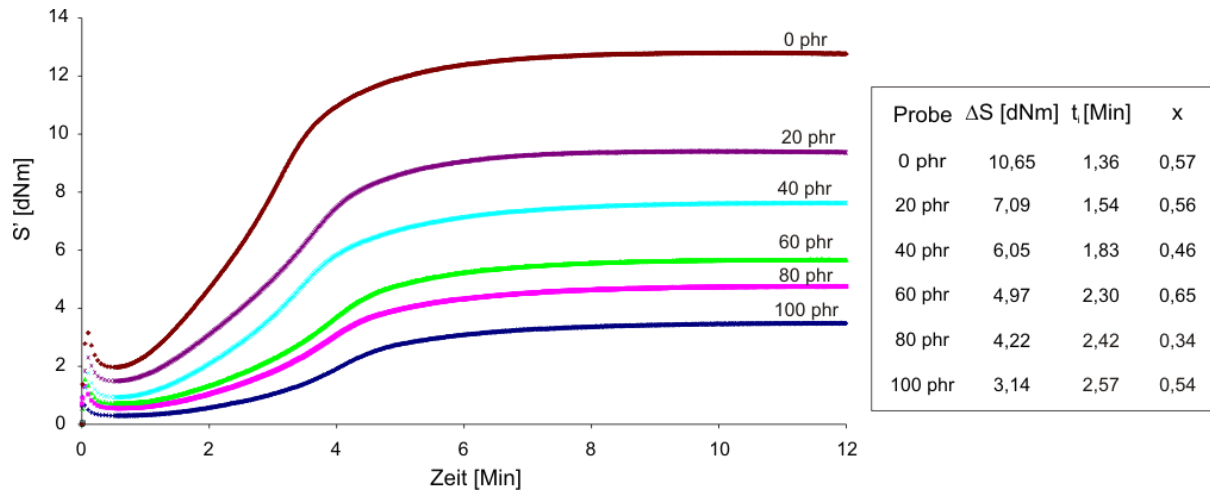


Abb. 10: Rheometerkurven,  $\Delta S$ -Werte, Inkubationszeiten  $t_i$  und Umsatzvariablen  $x$  der Modellrezeptur "M1" mit variablem Weichmacheranteil

Durch die unterschiedlichen Vernetzungszeiten ergeben sich verschiedene Werte für die optimale Vulkanisationszeit  $t_{90}$  der Mischungen von 7' und 57" für die Mischung mit 100 phr Öl bis 6' und 12" für die Mischung ohne Weichmacher.

### Rheometrie bei Variation des Weichmachertyps

Den schnellsten Vernetzungsverlauf und die kürzeste Inkubationszeit in Abb. 11 zeigt die Mischung mit dem aromatischen Weichmacher. Den geringsten Anstieg und den kleinsten Betrag an Drehmoment zeigt die Mischung mit dem schwerflüchtigsten paraffinischen Weichmacher.

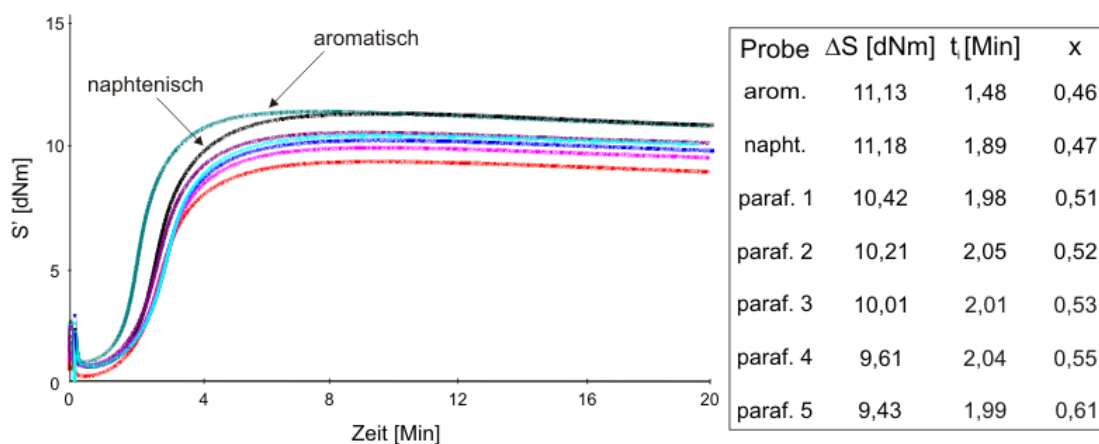


Abb. 11: Rheometerkurven  $\Delta S$ -Werte, Inkubationszeiten  $t_i$  und Umsatzvariablen  $x$  der Modellrezeptur "M2" mit variablen Weichmachertypen

Durch das unterschiedliche Vernetzungsverhalten ergeben sich verschiedene Werte für die Vulkanisationszeit  $t_{90}$  von z. B. ca. 5' für die Mischung mit dem aromatischen Weichmacher bzw. bis zu ca. 6' für die Mischung mit dem schwerflüchtigsten paraffinischen Weichmacher.

### Rheometrie bei Variation der Rußtype

In Abhängigkeit der Rußtype ergibt sich eine unterschiedliche Kinetik der Vernetzungsreaktion (s. Abb. 12). Ruße mit geringerer Aktivität und höherer Partikelgröße weisen eine kürzere Inkubationszeit, eine schnellere Vernetzungsreaktion und eine leicht erhöhte Reversion auf.

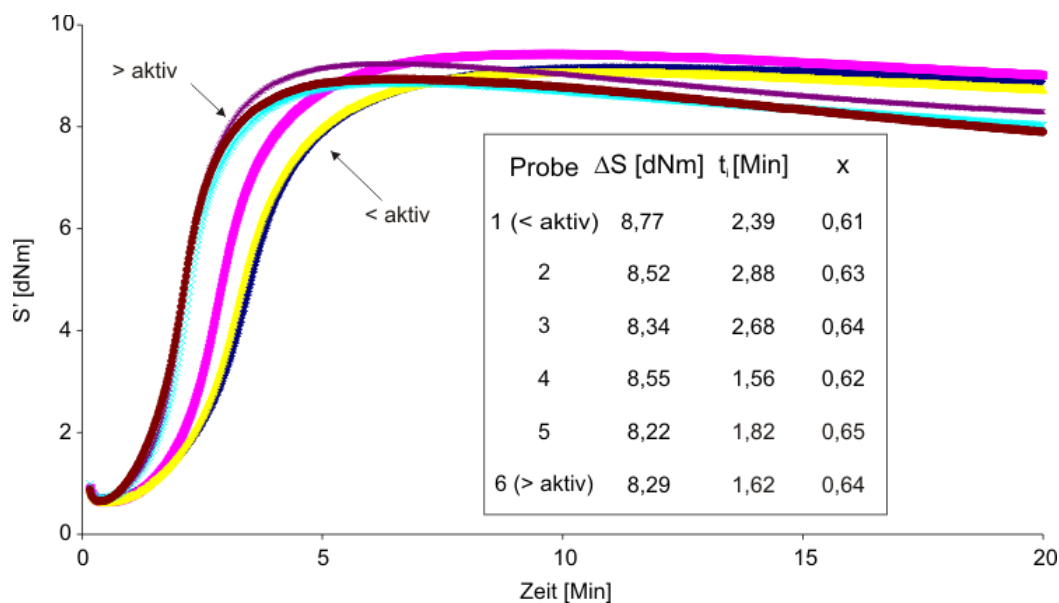


Abb. 12: Rheometerkurven  $\Delta S$ -Werte, Inkubationszeiten  $t_i$  und Umsatzvariablen  $x$  der Modellrezeptur "M4" mit variabler Rußart

### Rheometrie bei Variation der Dithiophosphatbeschleuniger

Der DTP-Beschleuniger ZODP mit Ethylhexyl-Alkylkette hat den langsamsten Vulkanisationsverlauf und damit die längste Inkubationszeit (Anvulkanisationszeit), erreicht aber das höchste Vernetzungsniveau (s. Abb. 13). Dies ist auf die unterschiedliche Struktur zurückzuführen. Die längere Alkylkette hat positive Auswirkungen auf die Löslichkeit des Beschleunigers in der Elastomermatrix, welches der Grund für die begünstigte Vernetzungsreaktion ist.

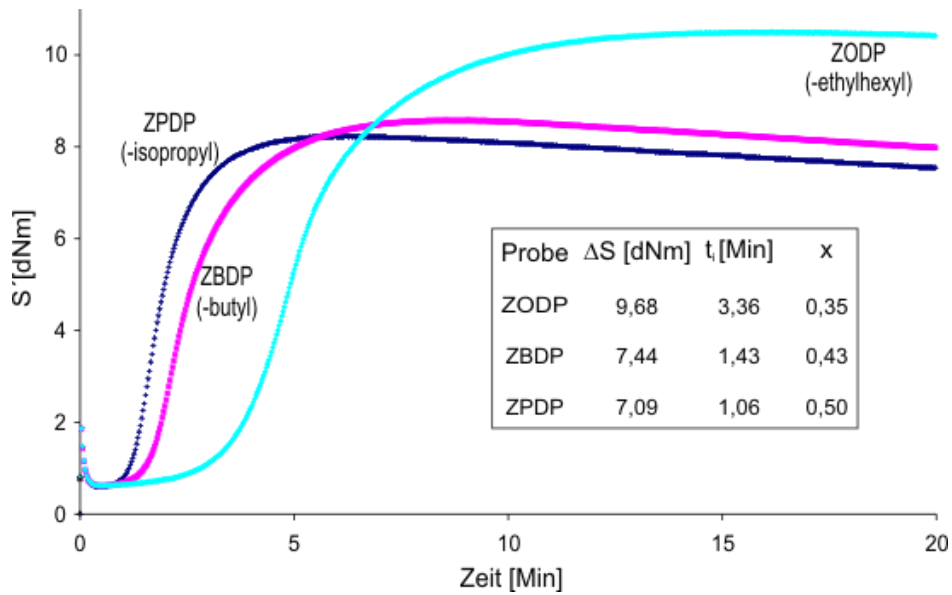


Abb. 13: Rheometerkurven  $\Delta S$ -Werte, Inkubationszeiten  $t_i$  und Umsatzvariablen  $x$  der Modellrezeptur "M5" mit variablen Dithiophosphatbeschleunigern

### Rheometrie bei Einsatz einer Verarbeitungshilfe

Um den Einfluss von Verarbeitungshilfen auf das Emissionsverhalten von Elastomeren zu untersuchen wurde eine Mischung der Modellrezeptur "MR7" hergestellt und bei gleichen Bedingungen vulkanisiert (s. Abb. 14). Die Mischung mit Verarbeitungshilfe zeigt eine flachere Steigung der Vulkanisationskurve und ein geringeres Vernetzungsniveau. Der Verdünnungseffekt der VH Armowax W 440 (Ether von langkettigen Alkoholen) auf die Mischung bewirkt eine geringere Anzahl von Vernetzungsstellen pro Volumeneinheit.

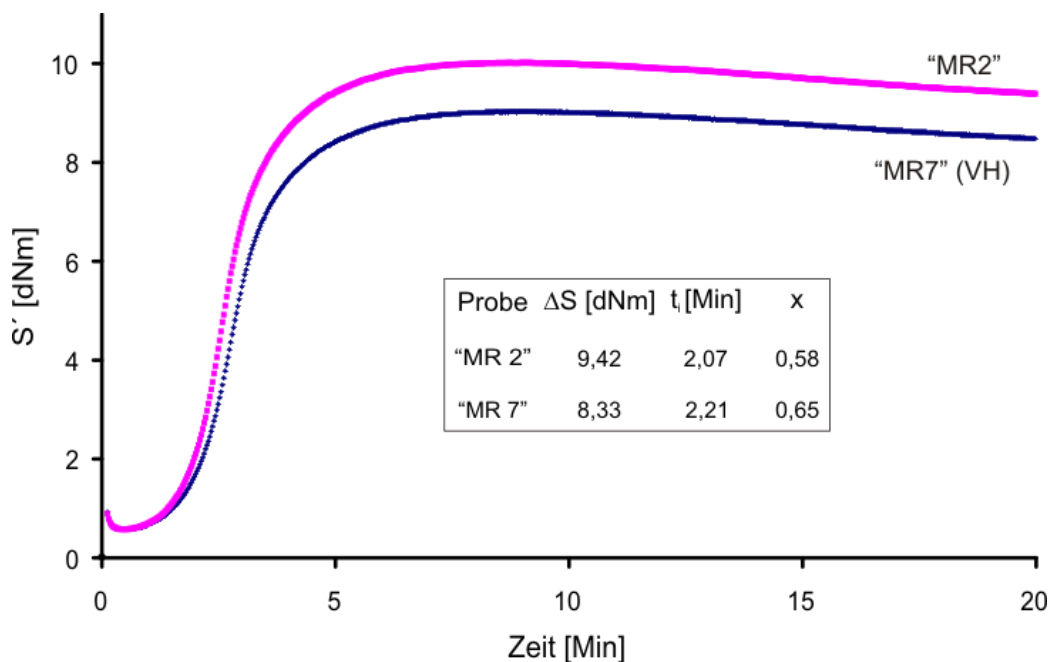


Abb.: 14: Rheometerkurven  $\Delta S$ -Werte, Inkubationszeiten  $t_i$  und Umsatzvariablen  $x$  der Modellrezeptur "MR2" und "MR7" (mit Verarbeitungshilfe)

## Rheometrie und Werkstoffoptimierung bei Variation von Peroxidvernetzern

Um bezogen auf die Vernetzungsdichte vergleichbare Emissionswerte von den Mischungen mit unterschiedlichen Peroxiden zu erhalten, wurde der Peroxydanteil systematisch variiert, um den Drehmomentunterschied ( $S_{\max} - S_{\min}$ ) der ausgewählten Vergleichsrezeptur EPDM-„M2“ einzustellen. Dafür waren für das Peroxid "TBPC" eine Dosierung von 4,0 phr, und für das Peroxid "DABT" von 10 phr notwendig. Der Vernetzungsgrad nimmt wie in Abb. 15 zu sehen mit steigendem Peroxydgehalt zu.

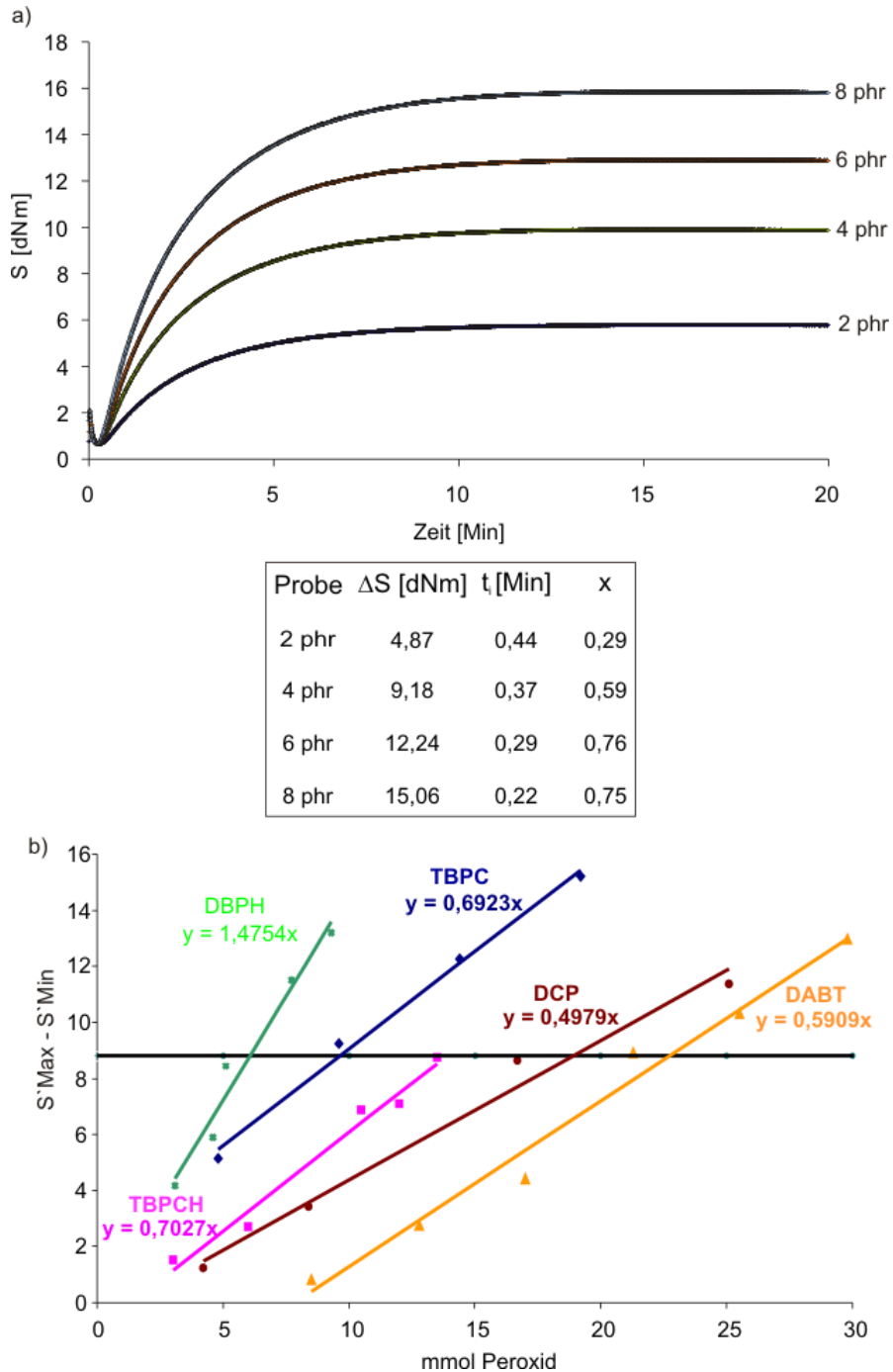


Abb. 15: a) Rheometerkurven  $\Delta S$ -Werte, Inkubationszeiten  $t_i$  und Umsatzvariablen  $x$  der Vulkanisatoptimierung der Modellrezeptur "MR3"; Peroxid "TBPC";  
b) Vernetzungseffizienzen der verschiedenen Peroxide in der "MR3"-EPDM-Mischung

Die Vernetzungseffizienz der zugesetzten Peroxide stellt sich wie folgt dar. Die Steigung der Kurve ist beim "TBPC" am größten, obwohl es sich um ein bifunktionelles Peroxid handelt, und die größte Effizienz bei den multifunktionalen Peroxiden zu erwarten ist. Wesentlich kleiner ist die Erhöhung dagegen beim "TBPCH", da bei der Vernetzungsreaktion nur eine Peroxyd-Gruppierung teilnimmt. Noch kleiner ist der Anstieg beim monofunktionalen "DCP", weshalb auch eine wesentlich größere Konzentration in der Mischung nötig ist, um die eingezeichnete Drehmomentdifferenz der Referenzmischung zu erreichen. Der Anstieg des Vernetzungsgrades ist bei den multifunktionalen Peroxiden vergleichbar mit dem des "TBPCH". Nur das "DCP" hat eine leicht geringere Wirkkraft. Auffällig ist die relativ große notwendig Konzentration von 21 mmol/100 g Mischung des Vernetzers "DABT", obwohl dieser die potentiell als Coaktivator fungierende Nebenkomponente "TAC" enthält. Zur Übersicht sind die Steigungen der graphischen Vernetzungseffizienzauswertung in der folgenden Tabelle 6 aufgelistet.

Tab. 6: Steigungen der graphischen Auswertung der Vernetzungseffizienz der untersuchten EPDM-Peroxidvulkanisate

DBPH	1,4754
TBPCH	0,7027
TBPC	0,6923
DABT	0,5909
DCP	0,4979

Der Drehmomentunterschied ( $S_{\max} - S_{\min}$ ) macht nur näherungsweise eine Aussage über den Vernetzungsgrad. Vergleichende Charakterisierungen der Vernetzungsdichte mit den nach Drehmoment bezogen auf die Referenzmischung optimierten Peroxidvulkanisaten können mittels Quellung in Cyclohexan durchgeführt werden. Der Quellgrad  $Q$  eines Elastomers in einem zum Polymer verträglichen Lösungsmittel verhält sich näherungsweise umgedreht proportional zur Vernetzungsdichte  $\nu$  ( $Q \approx \nu^{-1}$ ) [39].

Die Vernetzungsdichte lässt sich aus der Gleichgewichtsquellung ungefüllter Vulkanisate exakter nach *Flory* und *Rehner* bestimmen [76]. Hierbei wird der Volumenanteil Polymer in gequollenem Gel und ein Huggins'scher Wechselwirkungsparameter für ein System Polymer/Quellungsmittel, welcher aus Dampfdruckmessungen oder dem osmotischen Druck direkt bestimmt werden kann, mit einbezogen.

$$\nu = \frac{\ln(1 - v_r) + v_r + \chi * v_r^2}{V_0 (v_r^{1/3} - 0.5 v_r)}$$

$\nu$  = Vernetzungsdichte in mol/cm<sup>3</sup>  
 $\chi$  = Huggins'scher Wechselwirkungsparameter  
 $V_0$  = Molvolumen des Quellungsmittels  
 $v_r$  = Volumenanteil Polymer in gequollenem Gel

Zusätzlich wurde, zur Charakterisierung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften, Zug-Dehnungsmessungen in Anlehnung an DIN 53504 durchgeführt. Bei

Unterschieden in der Vernetzung ergeben sich Unterschiede in der Reißfestigkeit und Reißdehnung wie die Messwerte in Tabelle 7 zeigen.

Tab. 7: Ergebnisse der durch Quellung ermittelte Vernetzungsdichte und der physikalischen Prüfung der optimierten EPDM-Peroxidvulkanisate

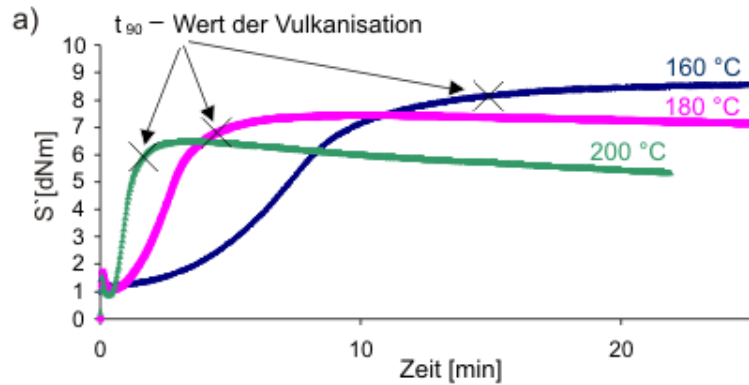
Probe	Quellung [g/g]	Reißfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Reißdehnung [%]
Referenz (SV) <sup>1)</sup>	2,46	18,7	631,6
TBCH (4,5 phr)	2,48	6,2	339,2
DBPH (3,3 phr)	2,51	13,4	530,9
DCP (9 phr)	2,68	9,9	479,1
TBPC (4 phr)	2,59	14,8	584,0
DABT (10 phr)	1,90	8,5	265,4

<sup>1)</sup> SV: Schwefelvernetzte Referenzmischung

Die schwefelvernetzte Probe liefert vergleichsweise für Reißdehnung und -festigkeit höhere Werte. Interessant ist, dass das Vulkanisat mit "DABT", trotz eines im Vergleich zur schwefelvernetzten Probe weit geringeren Quellgrades, die schlechtesten Werte für Reißdehnung und -festigkeit aufweist. Das DCP-Vulkanisat mit weit größerem Quellgrad, und damit mit geringerer Vernetzungsdichte, ist deutlich besser im Zugtest. Diese Gegensätze müssen auf eine unterschiedliche Netzwerkmorphologie zurückgeführt werden. Da der Einfluss von Mischungskomponenten wie des Füllstoffs auf die Quellung, sowie der Polymeranteil im gequollenen Gel unbekannt ist, können hier die Werte für den Quellgrad nicht exakt berechnet werden. Dies muss bei der Interpretation der Vernetzungsdichte der unterschiedlichen Vulkanisate mitberücksichtigt werden.

### Rheometrie bei Variation der Vernetzungstemperatur

Um den Einfluss der Vulkanisationstemperatur zu untersuchen, wurden Mischungen der EPDM-Modellrezeptur "M1" bei verschiedenen Temperaturen vernetzt. Dabei wurde zunächst der Endpunkt der Vernetzungsreaktion für alle Mischungen auf den Vernetzungsgrad  $t_{90}$  festgelegt. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Zeiträume für die Einstellung des 90-%igen Vernetzungsgrads. Für die höhere Vulkanisationstemperatur (200 °C) ergibt sich erwartungsgemäß ein sehr geringer  $t_{90}$ -Wert, bei der Vernetzungstemperatur von 160 °C dagegen eine deutlich längere Vulkanisationszeit im Vergleich zur bisherigen Standardtemperatur von 180 °C.



Probe	$\Delta S$ [dNm]	$t_i$ [Min]	x
160 °C	7,19	2,76	0,66
180 °C	6,49	0,79	0,61
200 °C	5,44	0,41	0,55

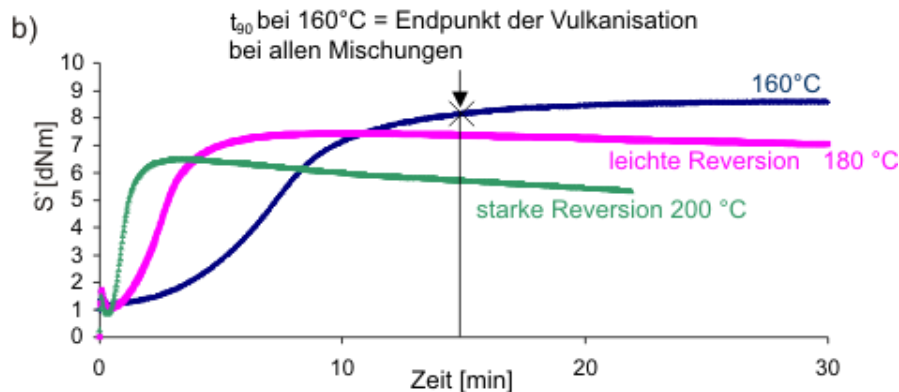


Abb. 16: a) Rheometerkurven,  $\Delta S$ -Werte, Inkubationszeiten  $t_i$  und Umsatzvariablen  $x$  der Modellrezeptur "M1" mit variabler Vulkanisationstemperatur  
b) Rheometerkurven,  $\Delta S$ -Werte, Inkubationszeiten  $t_i$  und Umsatzvariablen  $x$  der Modellrezeptur "M2" mit variabler Vulkanisationstemperatur

Um die erhaltenen Ergebnisse bezüglich eines vermehrten Ausdampfens der Beschleunigerchemikalien bei erhöhter Vulkanisationstemperatur zu klären wurden weitere Mischungen hergestellt, die ebenfalls bei unterschiedlichen Temperaturen vernetzt wurden. Als Grundlage wurde die Modellrezeptur "M2" herangezogen, wobei für alle Temperaturen der gleiche Endpunkt der Vernetzungsreaktion gewählt wurde. Dieser entspricht dem 90%igen Vernetzungsgrad der Mischung bei 160°C und liegt bei 14,9 Minuten. Während im ersten Fall die Proben vor der vollständigen Ausbildung des Netzwerkes entnommen wurden, ergibt sich für die Mischung bei 180 °C eine leichte, und bei 200 °C eine starke Reversion (s. Abb. 16).

## 5.3 Untersuchung der Rohstoffe und ihr Einfluss auf die Emissionen

### 5.3.1 Kautschuke

#### Fogging-Untersuchungen zu Kautschuken im Ausdampftest

Die Emissionswerte (Kondensatbildung im Ausdampftest) der EPDM-Typen mit Weichmacher weisen höhere Unterschiede auf, als die EPDM-Rohkautschuke ohne Verstreckungsöl (Abb. 17 a). Das zum Rohstoff zugemischte paraffinische Verstreckungsöl bringt nicht nur Vorteile bei der Verarbeitung (leichteres Mischen und Walzen), sondern auch für das Emissions-Verhalten in Abhängigkeit der Flüchtigkeit des zugemischten Öls. Schwerflüchtiges Weichmacheröl wirkt offenbar als eine Lösungsmatrix für leichter flüchtige Stoffe und trägt somit durch eine Dampfdruckerniedrigung zu einer Reduzierung der Emissionen bei. Ab einem bestimmten Siedebereich des Öls erfolgt eine Umkehrung des Effekts und der Weichmacher führt in Form von emittierenden Kohlenwasserstoffen zu einer Erhöhung der Emissionen (Vgl. TDS-Untersuchungen der Rohkautschuke).

Der EPDM-Kautschuk mit der Dienkomponente Dicyclopentadien (DCPD) liegt in dieser Analysenmethode im mittleren Emissions-Bereich, da das DCPD angesichts dessen immensen Flüchtigkeit wenig kondensiert (Vgl. TDS-Untersuchungen der Rohkautschuke).

Die IR-Kautschuke ergeben die höchsten Emissionswerte (Abb. 17 b & c). Der Unterschied zu den vernetzten Vulkanisaten mit NR und SBR ist weniger stark ausgeprägt, aber signifikant. Der starke Einfluss der Alterungsschutzmittel nimmt bei geringerem Kautschukanteil in der Mischung gegenüber dem Rohstoff und den emissionserniedrigenden Einflüssen der weiteren Mischungsbestandteile ab. Die Differenz der Messwerte der Vulkanisate nimmt vor allem gegenüber dem Naturkautschuk ab. Die entsprechenden Prüfplatten zeigen bei erhöhten Messtemperaturen mehr Emissionen als die SBR-Mischung. Da die hauptverantwortlichen Zerfallsprodukte der eingesetzten Beschleuniger polar sind, verbleiben höhere Mengen an Verbindungen im Naturkautschuk und im Isoprenkautschuk als im Styrolbutadienpolymer. Dies macht sich durch eine vermehrte Freisetzung in den Emissionsanalysen bemerkbar.

Vergleichbar verhält es sich beim Vergleich der lösungspolymerisierten IR- und SBR-Typen. Der L-IR zeigt bis zu 4-fach höhere Messwerte als der L-SBR (Vgl. Abb. 17 c & d). Grund hierfür ist wiederum eine geringere Konzentration an Beschleunigerprodukten im L-SBR. Bei Gegenüberstellung der SBR-Typen in Abbildung 17 d stellt sich der durch Emulsionspolymerisation hergestellte Rohkautschuk als emissionsreicher dar. Die Rückstände des Emulgatorsystems bzw. aus der Aufarbeitung haben einen größeren Einfluss als das verbleibende Lösungsmittel des lösungspolymerisierten SBR. Dies zeigt auch die Analyse per TDS-GC-MS (Vgl. Abb. 20). Der Grad der Reinigung bzw. Aufarbeitung des Lösungs-SBR durch Entfernen des Lösungsmittelrestes ist hier von entscheidender Bedeutung.



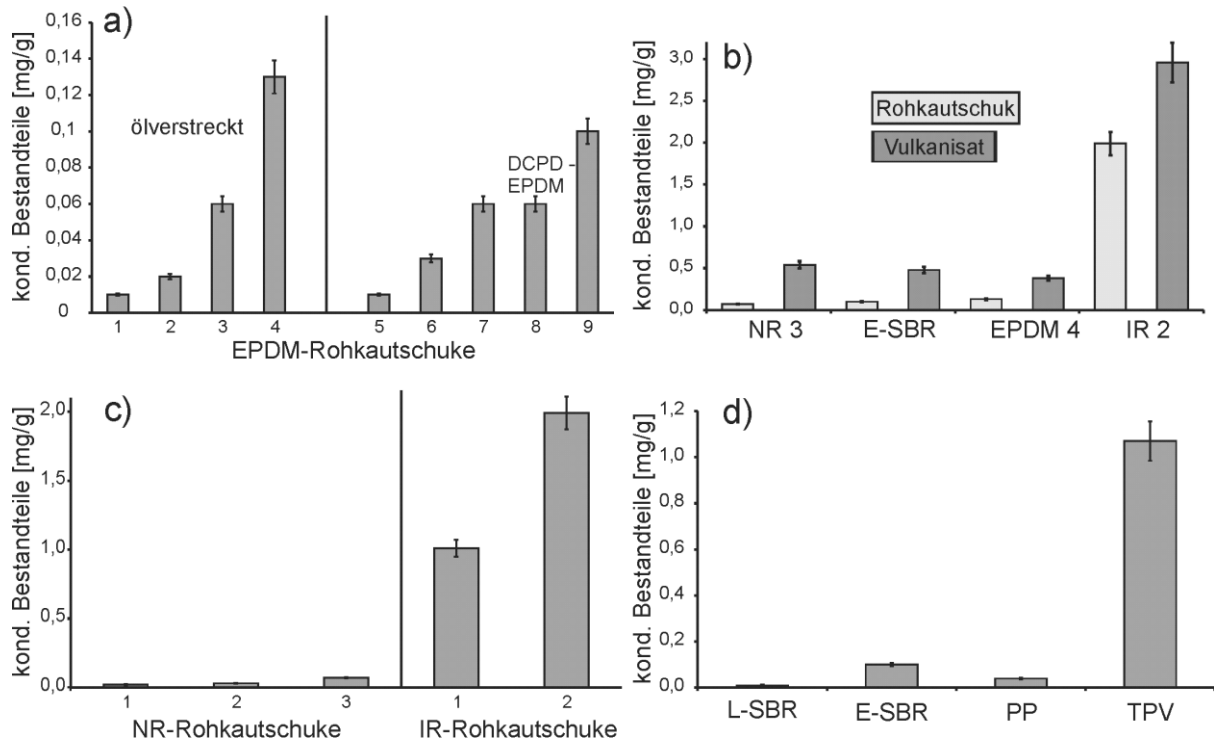


Abb. 17: kondensierbare Bestandteile in mg/g der verschiedenen Rohkautschuktypen und Kunststoffe (Ausdampftemperatur 100°C, Kondensationstemperatur 16 °C)

- a) EPDM-Rohkautschuke: 1-4 mit, 5-9 ohne Verstreckungsöl, 8 = DCPD-Terpolymer-Typ
- b) Emissionsreichste NR-, SBR-, EPDM- & IR-Rohkautschuke und deren Vulkanisate
- c) NR- und IR-Rohkautschuke
- d) L-SBR-, E-SBR-Rohkautschuke, PP, TPV

Das thermoplastische Vulkanisat sowie das reine PP als Referenz liegen als Granulat vor. Es ergeben sich für die TPV-Probe die höchsten Emissionen in dieser Analysenmethode bei Vergleich mit dem emissionsreichsten EPDM-Rohkautschuk (Abb. 17 a & d). In der TDS-GC-MS-Analyse sind die Messwerte dagegen ähnlich bzw. viel geringer als des DCPD-EPDM-Typs. Die gemäß Fogging-Test kondensierbaren Emissionen des TPV's liegen damit mehrheitlich im schwerer flüchtigen Bereich. Trotz einem Verhältnis des EPDM zu PP von 1:2, ist der EPDM für die kondensierbaren Emissionen ausschlaggebend. Der zugefügte Stabilisator BHT, der auch in der TDS-GC-MS-Analyse und im Kondensat dieser Methode detektiert wurde, ist hierfür hauptverantwortlich. Der Siedebereich des zugemischten Weichmachers ist unbekannt, was zu einer Emissionserhöhung führen könnte. Da im PP ein Polymer mit hoher Härte, hohem Erweichungsbereich, einem Kristallitschmelzpunkt von ca. 165 °C vorliegt, kommen im Prinzip nur Restmonomere und Oligomere des Polymers für einen Fogging-Effekt in Frage [25].

## FT-IR-Analysen der Kautschukcondensate aus dem Ausdampfetest

Die Untersuchung der eluierten Kondensate aus dem Fogging-Test mittels FT-IR-Spektroskopie ergeben einen ersten Anhaltspunkt über die Zusammensetzung der kondensierbaren Emissionen, um die unterschiedlichen Messwerte von gleichen Kautschuktypen anhand identifizierter Hauptbestandteile der zu den schwerflüchtigen Emissionen beitragenden Komponenten zu interpretieren. Die Spektren der Kondensate der Rohkautschuke weisen relativ wenige Signale im Vergleich zu den Vulkanisaten auf. Dies ist auch zu erwarten, da die Rohpolymere, sofern nicht verstreckt, lediglich einen Restgehalt an Monomeren und wenigen Rückständen aus der Polymerisation enthalten können. Der Gehalt an Restmonomeren z. B. für EPDM ist in der Regel sehr gering (Ethylen und Propylen: < 0,0001 Gew.%; ENB: < 0,008 Gew.%) und liegt unter der Nachweisgrenze der IR-Spektroskopie.

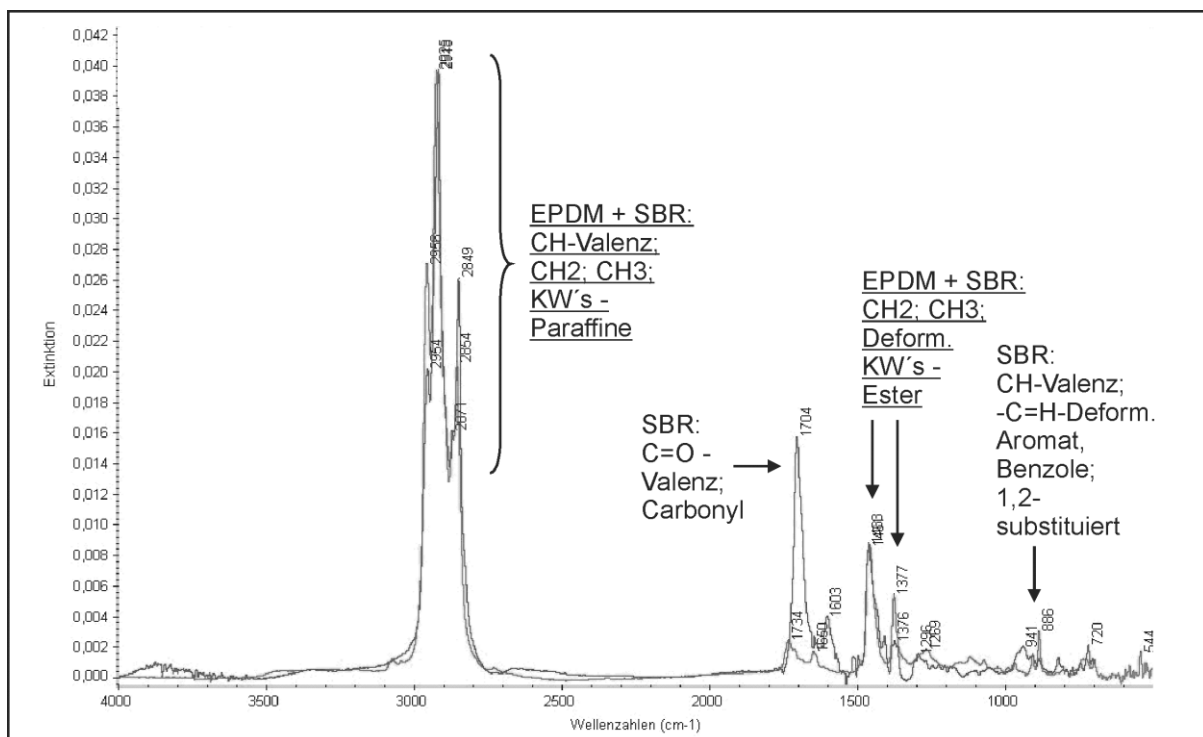


Abb. 18: FT-IR-Spektren von EPDM- und SBR-Fogging-Eluaten

Die Kondensate aus dem Ausdampfetest der Rohkautschuke mit Weichmacheröl (Extenderöl) ergeben eine größere Anzahl an registrierten Signalen von emittierten Stoffen (Vgl. Anhang Abb. A1). Die Spektren der meisten Rohkautschuk-Kondensate weisen eine für Phenolderivate typische Bande bei einer Wellenzahl von ca. 3700 cm<sup>-1</sup> auf, welche Stabilisatoren wie z. B. BHT zuzuordnen ist. Durch Vergleich des EPDM-Kondensat-Spektrums in Abbildung 18 mit Referenzspektren von BHT (siehe Anhang Abb. A2) lässt sich dieses Alterungsschutzmittel als Hauptkomponente der kondensierbaren Emissionen identifizieren.

Als Ergebnis der FT-IR-Analyse des Fogging-Kondensats des E-SBR-Kautschuks konnten Banden der emittierten Anteile von Fettsäuren und substituierte Aromaten registriert werden

wie sie für die Emulsionspolymerisation typisch sind. Zum Vergleich ist zusätzlich das Spektrum eines EPDM-Kondensats in Abb. 18 dargestellt. Die gemeinsamen Bandensignale, in unterschiedlichen Intensitäten, sind unterstrichen markiert. Die Carbonyl- und Esterbanden resultieren beim SBR aus den bei der Emulsionspolymerisation als Emulgatoren eingesetzten Fettsäuren. Die Banden der Schwingungen aus aromatischen Verbindungen sind nur beim SBR-Kondensat zu finden, da dieser Styrol-Einheiten ( $C_6H_5-CH=CH_2$ ) in der Kette enthält.

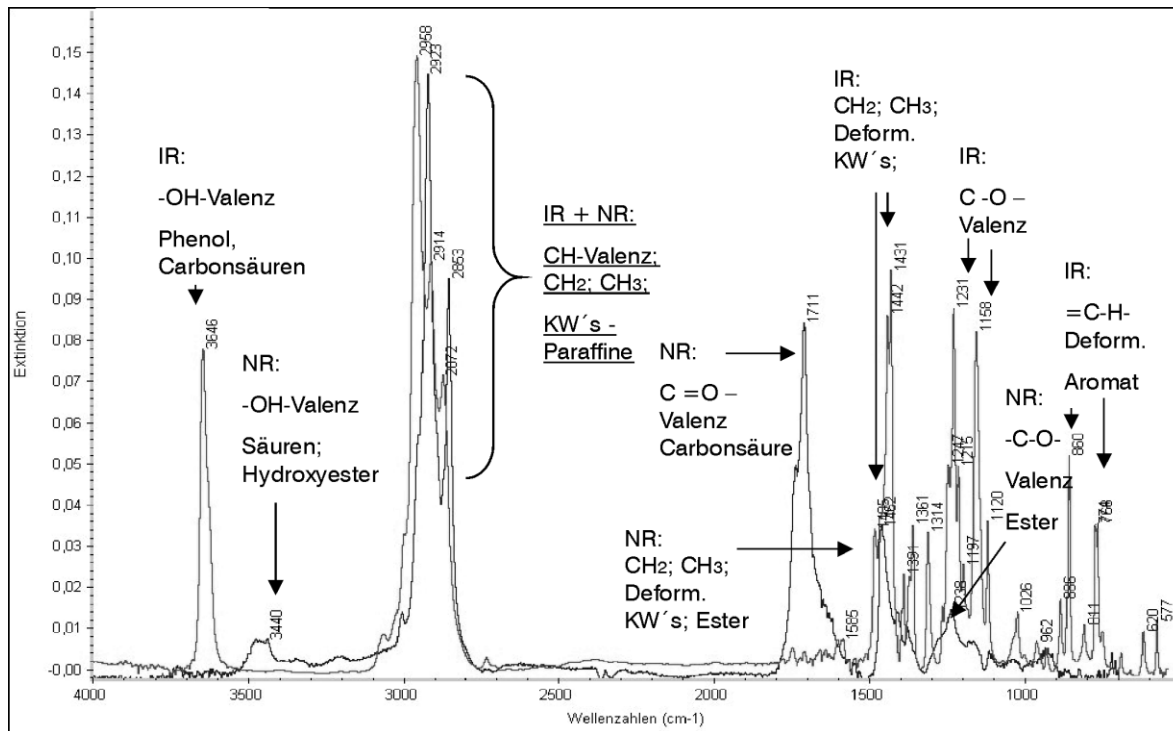


Abb. 19: FT-IR-Spektren von NR- und IR-Fogging-Eluaten

Die FT-IR-Spektren der Fogging-Eluate der Naturkautschuke zeigen neben Deformations- und Valenzschwingungen der Kohlenwasserstoffe, Banden von Fettsäuren und Fettsäureestern bei Wellenzahlen von ca.  $3440\text{ cm}^{-1}$ ,  $1463\text{ cm}^{-1}$ , und  $1238\text{ cm}^{-1}$ , wie in Abbildung 19 skizziert (Vgl. Anhang Abb. A3 Referenzspektrum Fettsäure). Diese sind natürliche Bestandteile oder haben ihren Ursprung in der Herstellung bzw. Aufarbeitung. Im Spektrum der synthetischen Polyisoprene (IR) dagegen wurden neben Kohlenwasserstoffen hauptsächlich Hinweise auf Alterungsschutzmittel erhalten. Charakteristisch ist die analog zu den EPDM- und den TPV-Kondensat - Analysen, den Phenolen zu zuordnende Bande bei  $3650\text{ cm}^{-1}$  wie Spektrenvergleiche bestätigen (siehe Anhang Abb. A4).

Im Spektrum des TPV-Kondensats (siehe Anhang Abb. A3) sind vor allem Schwingungen von Kohlenwasserstoffen ( $CH$ -Valenzschwingung  $2954 - 2856\text{ cm}^{-1}$ ;  $-CH_2$ ;  $-CH_3$  Deformationschwingungen  $1458$  bzw.  $1377\text{ cm}^{-1}$ ) zu finden, die dem zugesetzten Weichmacher zuzuordnen sind. Außerdem sind analog zum Spektrum des EPDM's Schwingungen der  $OH$ - Gruppe aus Phenolen wie z. B. BHT, dem Stabilisator aus dem EPDM-Anteil zuzuschreiben. Es bestätigt sich die nachgewiesene Verantwortlichkeit des zugefügten Stabilisator BHT für die Emissionen (siehe Abbildung 20). Es ist auf die Banden

des Dichlormethans ( $785$  und  $760\text{ cm}^{-1}$ ) hinzuweisen, die aus der Probenpräparation (Eluierung des Fogging-Kondensats) stammen.

### TDS-Untersuchungen der Rohkautschuke

Die TDS-GC-MS-Analyse in Abbildung 20 ergibt als Emission bei allen EPDM-Rohkautschuken mittelkettige Kohlenwasserstoffe mit C-Zahlen von  $C_{14}$ - $C_{16}$ . Bei ölverstreckten EPDM-Typen zusätzlich die Kohlenwasserstoffe  $C_{12}$  und  $C_{13}$ . Die Dienkomponenten der Terpolymere haben in dieser Methode durch zahlreiche Reaktionsprodukte einen größeren Anteil an den Emissionen. Vor allem das DCPD zeigt hohe Emissionsbeiträge.

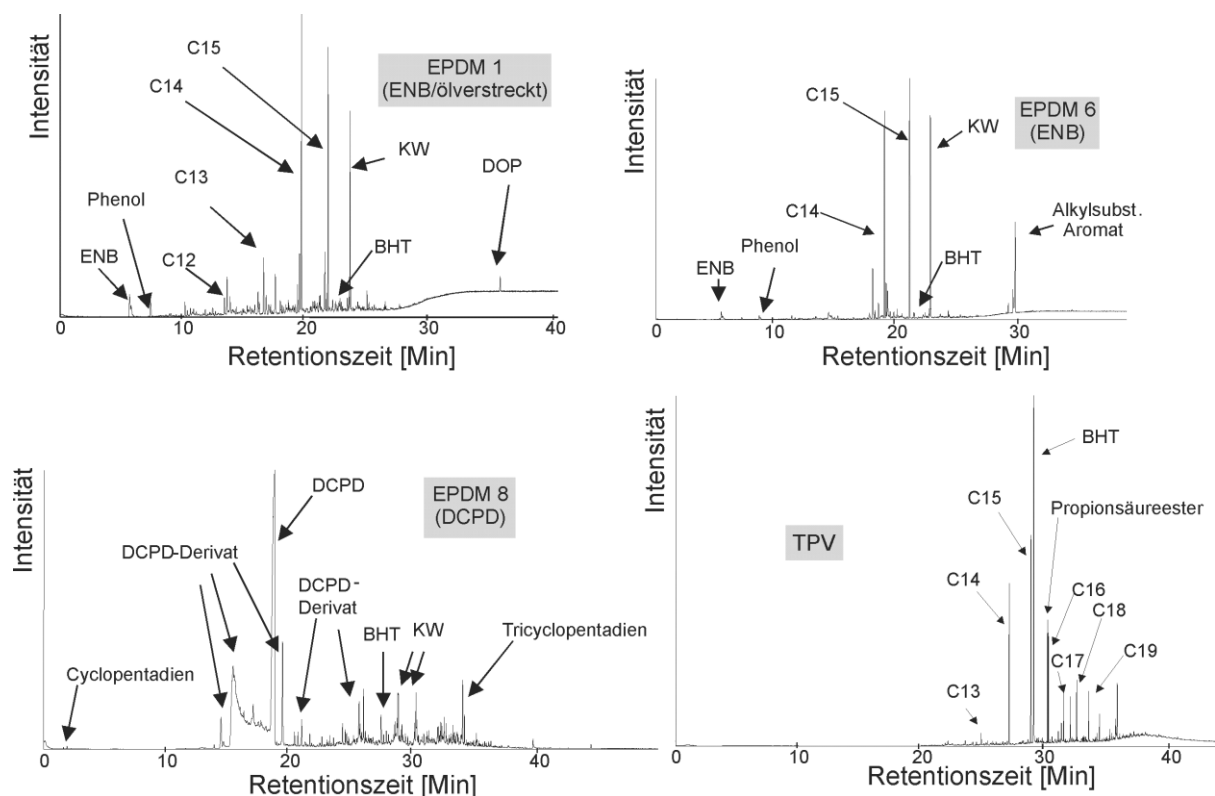


Abb. 20: TDS-VOC-Chromatogramme (TIC) EPDM-Rohkautschuke und TPV-Rohpolymer

Wie bei den FT-IR-spektroskopischen Analysen sind bei den ENB-EPDM-Rohkautschuken Phenolderivate und Phenol mit Retentionszeiten von 9,9 Minuten anzutreffen, die aus zugesetzten Stabilisatoren stammen, obwohl in den Analysen das BHT nur in Spuren nachzuweisen ist. Hier zeigt sich erneut der Unterschied der Methoden bezüglich kondensierbarer Verbindungen. Ferner war die das Kautschuk-Verarbeitungshilfsmittel DOP bei einer RT von ca. 36 Minuten zu registrieren.

Die Untersuchung des reinen PP ergibt neben Kohlenwasserstoffen und Bruchstücken der PP-Kette auch aromatische Kohlenwasserstoffe, Phtalat und DOP. Diese können als Rückstand der Polymerisation, bzw. als Reste von Verarbeitungshilfen gedeutet werden, wobei ein geringer Einfluss zu den kondensierbaren Bestandteilen des TPV vorliegt, wie das quantitative Ergebnis in Abb. 21 zeigt. Die Gesamtemission der leichtflüchtigen Verbindungen liegt dagegen auf ähnlichem Niveau.

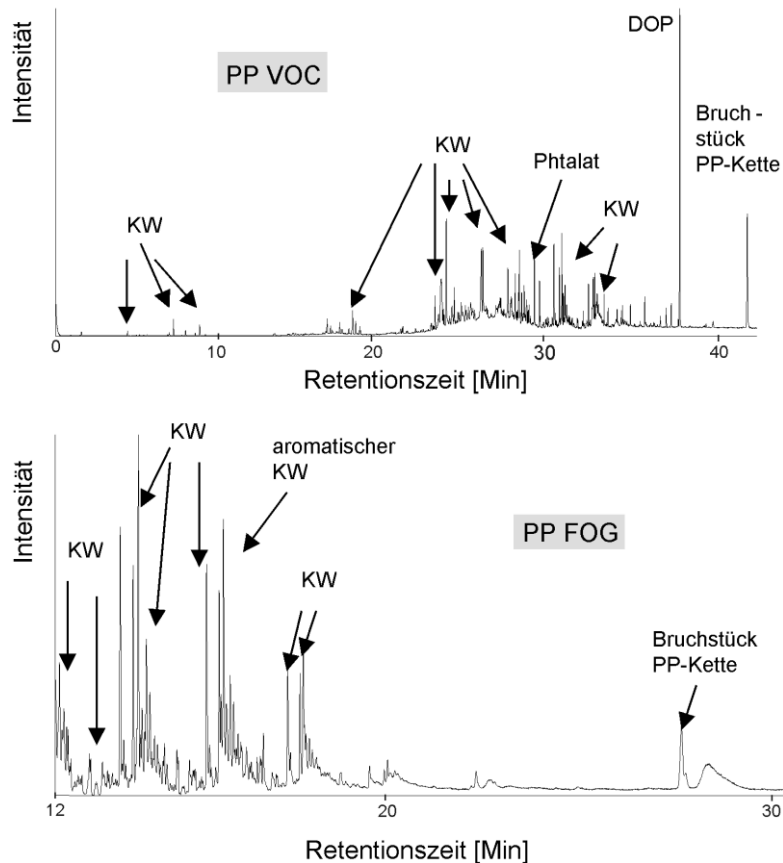


Abb. 21: TDS-Chromatogramme (TIC) des reinen PP-Rohpolymers

Bei der Analyse der Naturkautschuke sind höhere mittelkettige Kohlenwasserstoffe ( $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ) sowie bereits im FT-IR- Spektrum des Fogging-Eluats, Carbonsäuren und Carbonsäureester aus der Gewinnung bzw. Aufarbeitung detektierbar. Im TDS-VOC-Chromatogramm der Isopren-Rohkautschuke in Abb. 22 sind dagegen neben kurzkettigen linearen ( $C_8 - C_{12}$ ) und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Diphenylether aus dem Polymerisationssystem der Polymerherstellung, und wie bereits bei der Analyse des Kondensats aus dem Fogging-Test festgestellt, vor allem das Alterungsschutzmittel BHT zu finden.

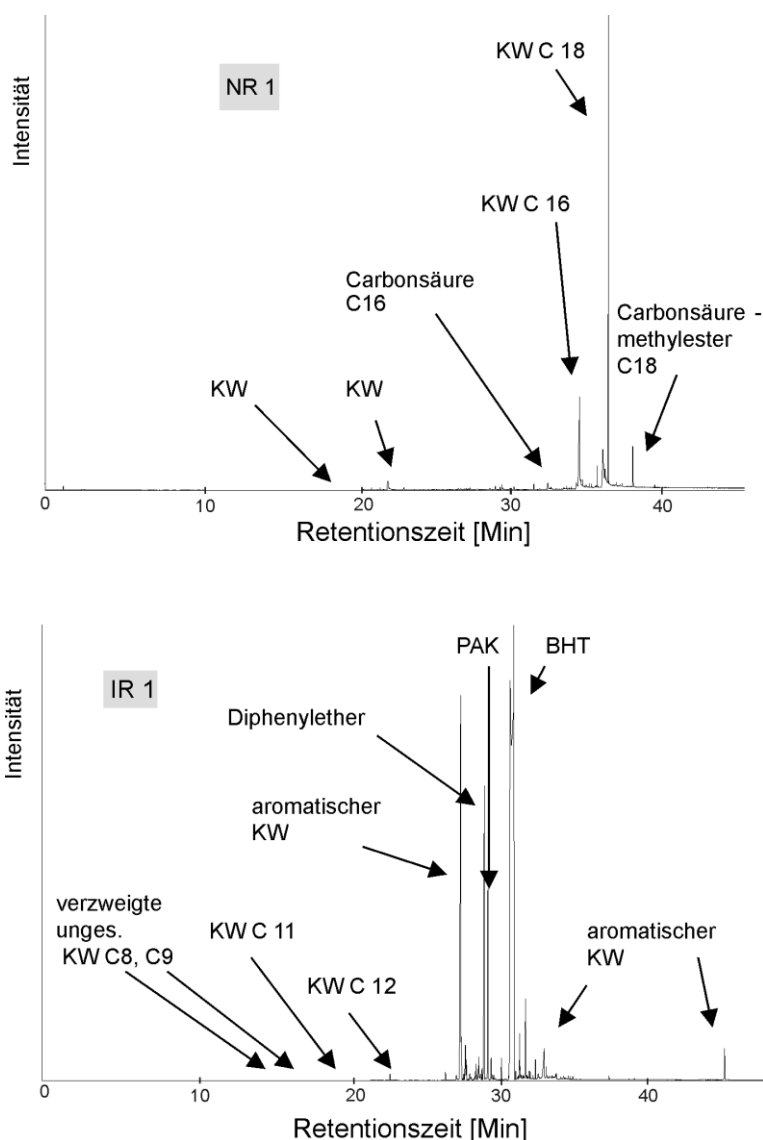


Abb. 22: TDS-VOC-Chromatogramme (TIC) der NR-, und IR-Rohkautschuke

Analog zum Spektrum der FT-IR-Analyse des Kondensats des Fogging-Tests können im Chromatogramm (Abb. 23) der TDS-VOC-Analyse des E-SBR-Kautschuks Monomere, niedere Oligomere (z. B. Styrolbutadien), verschiedene Kohlenwasserstoffe sowie die Palmitinsäure ( $C_{16}$ ) aus der Herstellung des Rohpolymers registriert werden. Der durch Lösungspolymerisation hergestellte SBR emittiert ebenfalls Verbindungen aus der Herstellung in Form von Lösungsmitteln wie Hexan, Butoxydiethylether und Hexylbenzol. Durch die ungleiche Stabilität dieser registrierten Substanzen ergibt sich der quantitative Unterschied der Emissionen. Während der E-SBR in der VOC-Methode durch die aromatischen KW aus den Polymerketten mehr Emissionen freisetzt, zeigt der L-SBR in der FOG-Methode dieses Verhalten.

Werden die Lösungspolymerisate des SBR und IR verglichen, zeigt sich der größte Unterschied in der bereits als ausschlaggebend identifizierten Verbindung BHT im Isoprenkautschuk. Neben den zuvor beschriebenen Verbindungen aus der Herstellung der

Polymere ist der Stabilisator die verantwortliche Substanz für die charakteristische Ungleichheit der Emissionen.

Mit den FOG-TDS-GC-MS-Analysen der Rohkautschuke (siehe Anhang Abb. A5) lassen sich ferner höhere Kohlenwasserstoffe (C14-C16) und Restmonomere aus den Polymeren, alkylsubstituierte Aromaten und Phenolderivate aus den zugesetzten Stabilisatoren detektieren. Vor allem die SBR-Kautschuke zeigen hier viele Bruchstücke der Polymerkette in Form von Styrolbutadienderivaten.

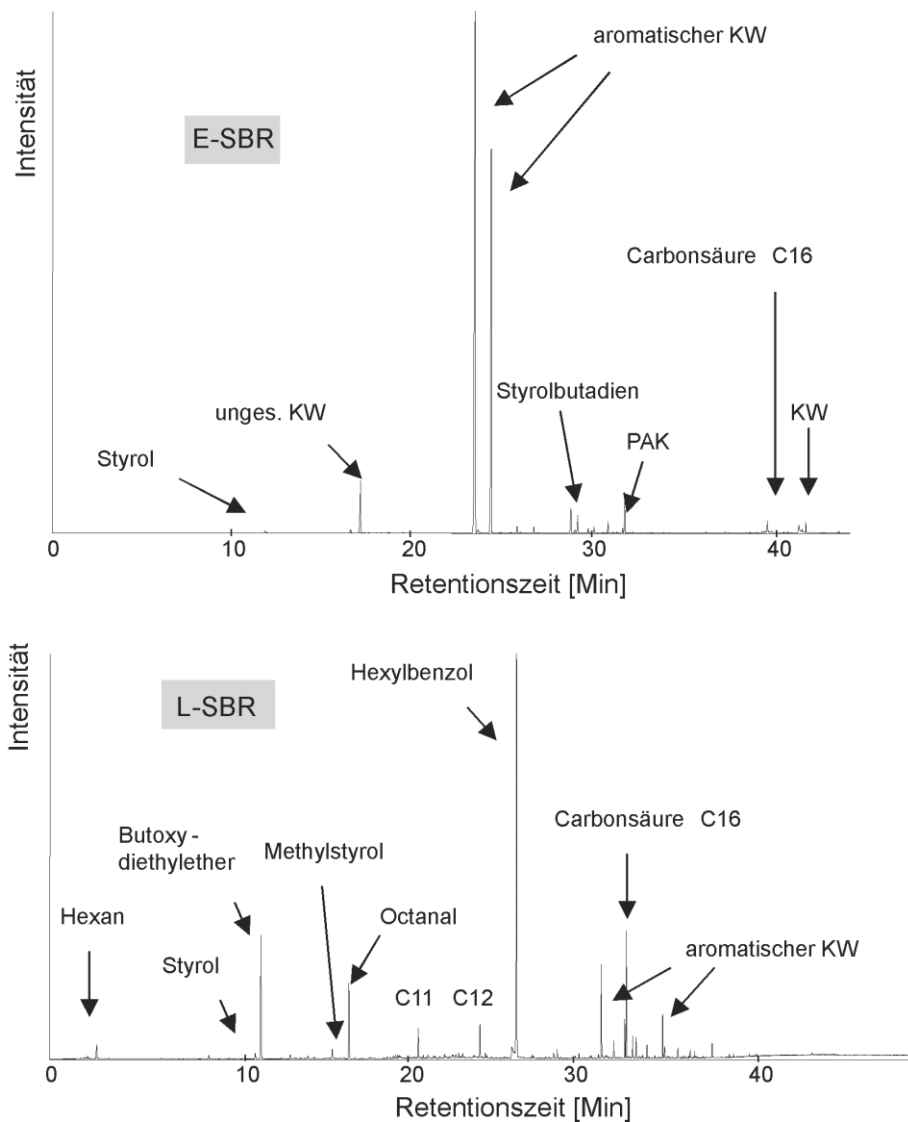


Abb. 23: TDS-VOC-Chromatogramme (TIC) der SBR-Rohkautschuke

Die mittels Massenspektrometer identifizierte verantwortlichen emittierten Verbindungen der qualitativen Analysen zeigen sich in den halbquantitativen Resultaten der Thermodesorptions-GC-MS-Analysen in Abb. 24 durch ungleiche Gesamtemissionen der verschiedenen Rohkautschuke. Es ergeben sich ferner zu den ermittelten Werten der kondensierbaren Bestandteile Parallelen sowie Abweichungen. Das TPV ergibt in der VOC-Methode höhere Emissionsbeträge als bei der FOG-Methode wie auch schon für die kondensierbaren Bestandteile mit Messtemperaturerhöhung zu sehen ist. Der EPDM mit der

Dienkomponente Dicyclopentadien (DCPD) setzt in dieser Methode weitaus höhere Mengen an Emissionen frei als die Typen mit Ethylidennorbornen (ENB), obwohl der Messwert der kondensierbaren Bestandteile vergleichbar ist. Bei der qualitativen Auswertung der Chromatogramme wird ersichtlich, dass aufgrund der Dienkomponente DCPD eine Vielzahl an Verbindungen wie dem Cyclopentadien, Tricyclopentadien, und DCPD-Reaktionsprodukten (siehe Abb. 20) emittiert, die durch ihre hohe Flüchtigkeit nicht in der Fogging-Methode auskondensieren.

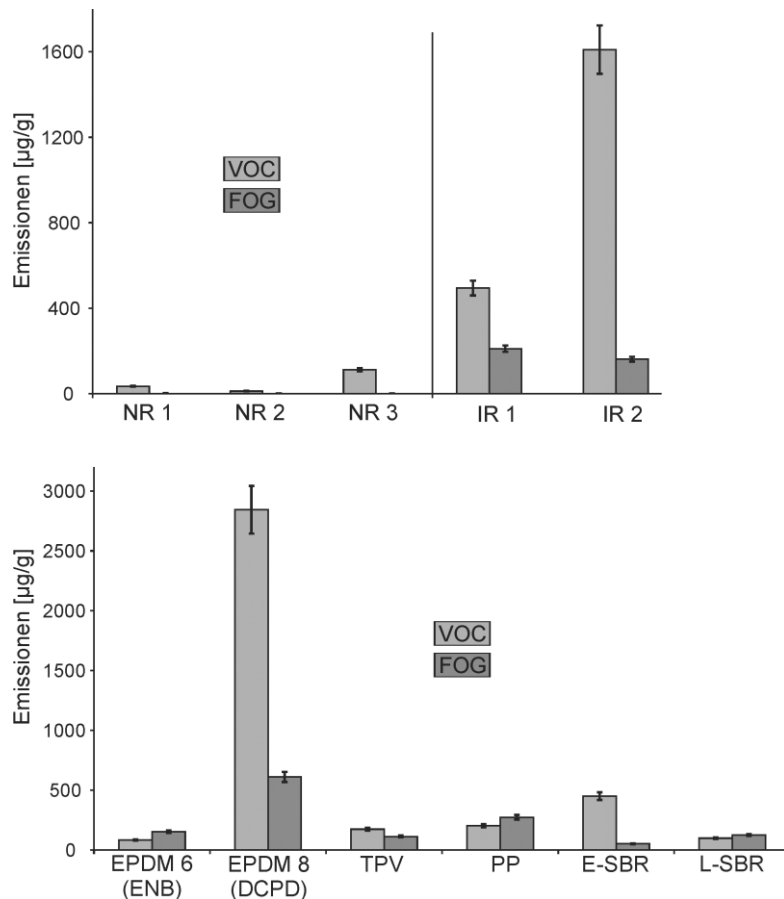


Abbildung 24: Emissionen nach TDS-GC-MS der Rohkautschuktypen in µg/g

Die Messergebnisse der NR-, SBR- und IR-Rohkautschuke nach VDA 278 zeigen ähnliche Verhältnisse wie der Fogging-Test. Die IR-Kautschuke ergeben ungleich höhere, die Naturkautschuke geringere Werte. Der Unterschied der Ergebnisse zwischen den IR-Kautschuken in beiden Methoden beruht auf dem hohen Anteil an BHT. Der Stabilisator entspricht dem Hauptbestandteil an den kondensierbaren Verbindungen. Der Hinweis auf diese Verbindung ist bereits durch spezifische Bandensignale (OH-Valenz) in der FT-IR-Spektroskopie gegeben. Die Verbindung sorgt für den hohen Messwert im Fogging-Test und ist die Hauptkomponente bei den Bedingungen der VOC-TDS-Methode. Der hohe Wert in der FOG-TDS-Methode bestätigt dieses Ergebnis. Die Messwerte des TPV und des PP sind in dieser Methode ähnlich, obwohl sich ein signifikanter Unterschied bei den kondensierbaren Emissionen ergibt. Das TPV erreicht bei der VOC-Methode mit einer Ausdampftemperatur von 90 °C ein höheres Niveau, was die These der Mehrzahl an Emissionen im leichter flüchtigen Bereich belegt.



Die Analysen der verschiedenen Rohkautschuktypen zeigen, dass die IR-Kautschuke mehr Emissionen freisetzen als die übrigen Rohpolymere. Die Naturkautschuke dagegen weisen niedrige Emissionswerte auf. Die SBR-Kautschuke sind mit dem emissionsreichsten untersuchten EPDM-Kautschuk vergleichbar.

Für die untersuchten Rohkautschuktypen lässt sich entsprechend des Emissionsverhaltens als Rohstoff und in vernetzten Mischungen folgende Abstufung ableiten:

**IR >>> EPDM > SBR > NR**

### 5.3.2 Fogging-Untersuchungen der Ruße in Modellrezepturen

Da die untersuchten Ruße selbst in den relevanten Temperaturbereichen keine Emissionen zeigen wurden ausschließlich Modellrezepturen für die Analysen eingesetzt.

Die Messwerte der temperaturvariieren Analysen der vulkanisierten Proben der Modellrezeptur "MR4" ergeben unter Beachtung der Messfehler keine eindeutige Abhängigkeit von der Partikelgröße bzw. Aktivität des jeweils eingesetzten Rußes. Da eine gute Korrelation der Messwerte zwischen den Methoden vorliegt (Vergleiche Kapitel 7), können Messfehler oder Methodenabhängigkeiten ausgeschlossen werden. Zur weiteren Charakterisierung eines Rußeinflusses wurden die kondensierbaren Emissionen als Funktion der BET-Oberfläche aufgetragen. Im untersuchten Bereich der BET-Werte von ca. 30 bis ca. 80 m<sup>2</sup>/g ergibt sich ein Minimum der Emissionen bei einer BET-Oberfläche von ca. 45 bis 50 m<sup>2</sup>/g (s. Abb. 25). Die maximale Erniedrigung von ca. 0,05 mg/g Probe emittierter Substanzen liegt nahe an den Fehlergrenzen der Einzelwerte.

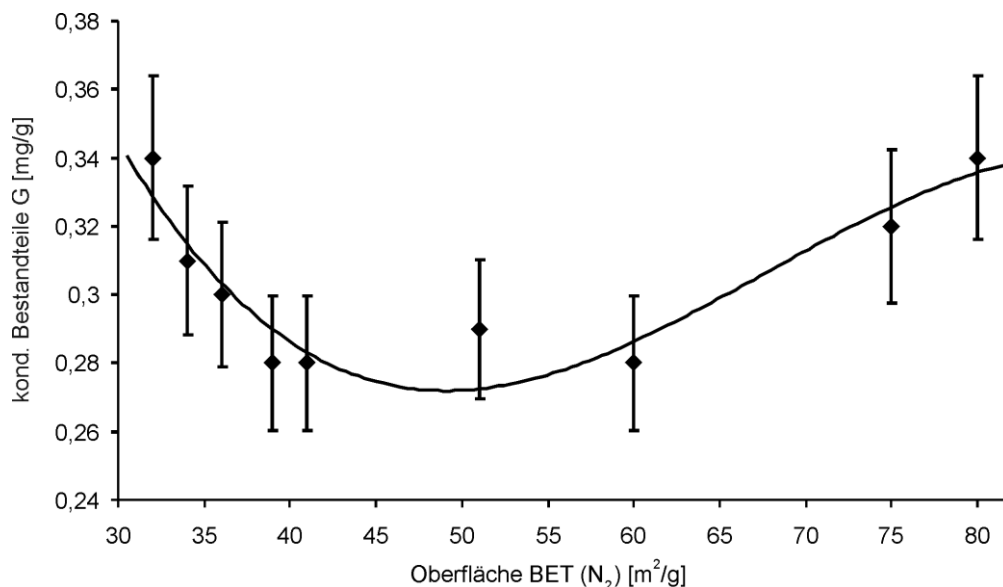


Abb. 25: Fogging-Emissionen nach DIN 75201 vs. Oberfläche BET (N<sub>2</sub>) m<sup>2</sup>/g der "M4"-Mischungen mit variabler Rußart

Der Kurvenverlauf bzw. das Minimum der Emissionen bei einer mittleren BET-Oberfläche kann auf die Erhöhung der spezifischen Oberfläche, wodurch die Füllstoff-Füllstoff-

Wechselwirkungen zunehmen, zurückgeführt werden. Der erneute Anstieg der Emissionen bei BET-Zahlen von 75-80 m<sup>2</sup>/g folgt aus höheren Ruß-Ruß-Wechselwirkungen. Die resultierende schlechtere Dispergierung des Rußes und die geringere für die Adsorption von flüchtigen Verbindungen potentiell zur Verfügung stehende Oberfläche, erklärt den erhöhten Messwert der Mischung mit N 330 und N 326 [27].

Die mikroskopische Analyse des Dispersionsgrades der Ruße N 330 und N 550 nach ISO 11345 in Abb. 25 bestätigt die Agglomeration. Die Partikeldurchmesserverteilung ergibt für den hochaktiven Ruß weniger, aber größere nicht dispergierte Rußagglomerate.

In den Histogrammen bzw. der in Abbildung 26 dargestellten Partikelgrößenverteilung ist für die Mischung mit dem Ruß N330 sehr gut zu erkennen, dass Rußpartikel mit großem Partikeldurchmesser vorliegen. In der Mischung mit N550 (Abb. 25 rechts) dagegen nimmt die Partikelhäufigkeit mit dem Partikeldurchmesser gleichmäßig ab. Die maximale Partikelgröße der nicht dispergierten Anteile beträgt ca. 40 µm, gegenüber 80 µm der Mischung mit dem hochaktiven Ruß.

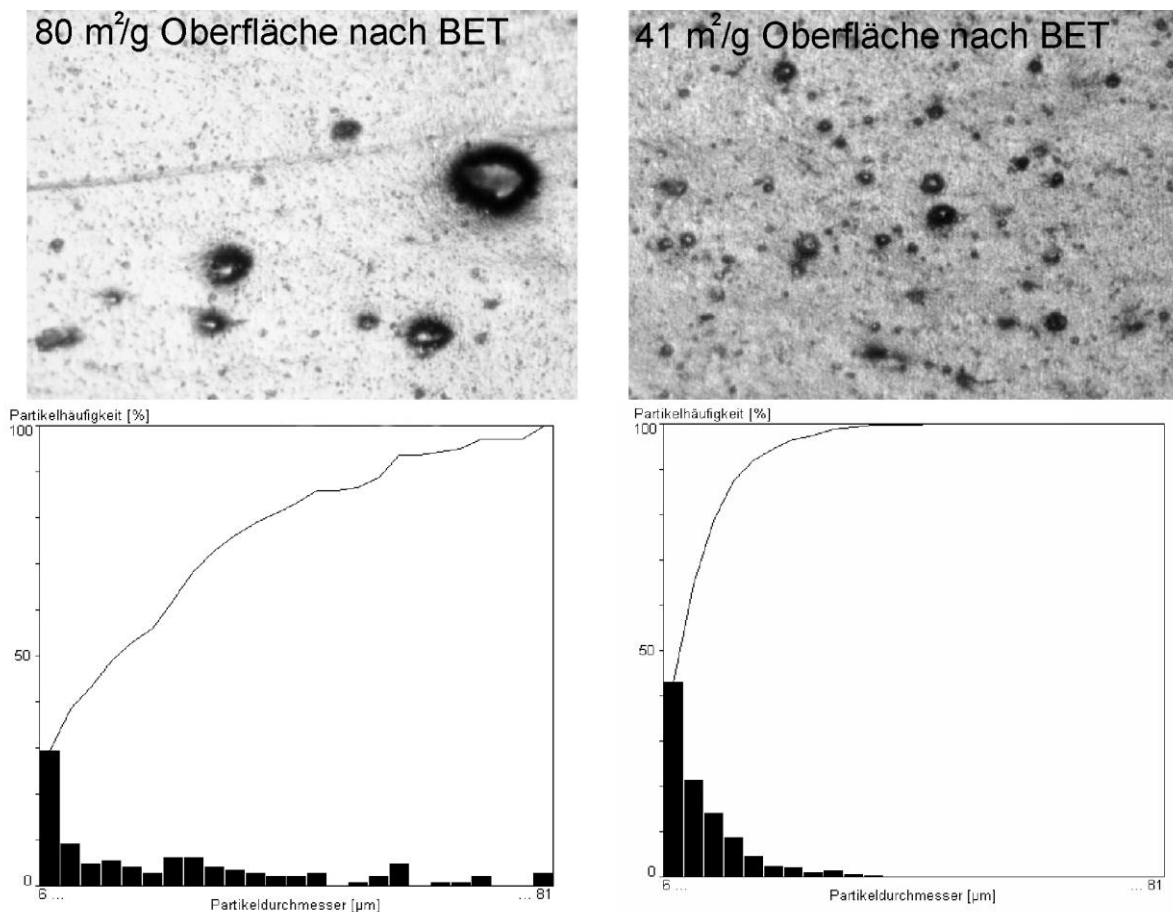


Abb. 26: Auflichtmikroskopische Rußdispersionsbestimmung mit Auswertung nach ISO 11345 der "M4"-Mischungen mit verschiedenen Rußoberflächen (Vergrößerung 1:120) und Histogramme der Partikelgrößenverteilung nicht dispergierten Anteile der Rußdispersionsbestimmung nach ISO 11345 mit n=10 Messungen

Die Quantifizierung der TDS-GC-MS-Analyse der Emissionen des VOC-Wertes als Toluol-Äquivalent, bzw. des FOG-Wertes als Hexadecan-Äquivalent ergeben Werte wie zuvor beim Fogging-Test. Als Referenz wurde die Analyse eines reinen Rußes durchgeführt. Theoretisch können die durch zunehmendes Lösen von an der Oberfläche des Rußes adsorbierten Verbindungen zur vermehrten Bildung von leichtflüchtigen Substanzen und somit zur Messwerterhöhung führen. Der reine Ruß zeigt beim VOC-Wert minimale, beim FOG-Wert keine Emissionen. Der Füllstoff selbst leistet keinen Beitrag zur Emission, obwohl in verschiedenen GC-MS-Analysen geringe Anteile an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) zu finden sind (s. Kap. 5.4 - Verarbeitungsparameter, GC-MS-Analyse Fogging-Eluate bei verschiedenen Vulkanisationstemperaturen Abb. 65). Ruße bestehen aus kondensierten Aromaten, wobei potentiell freisetzbare Anteile vom Herstellungsprozess und der Reinigung abhängen.

Der emissionserniedrigende Effekt von Rußen in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche und Dispersion in der Mischung aufgrund von Adsorption der potentiell emittierten Verbindungen an der Rußoberfläche nur gering. Verantwortlich ist hierfür u. a. die Benetzung der Füllstoffoberfläche mit dem Polymer.

### **5.3.3 Weichmacheröle**

#### **Fogging-Untersuchungen der Weichmacheröle**

Da die Herstellerangaben hinsichtlich des Dampfdrucks fehlen, wurden die Weichmacheröle zunächst in Abhängigkeit der Temperatur mittels Thermogravimetrie (TGA) charakterisiert. Als repräsentatives Beispiel einer Messkurve ist in der folgenden Abbildung 27 das Ergebnis der TGA-Analyse des paraffinischen Weichmachers A zu sehen. Abgebildet als Funktion sind der absolute Masseverlust und der prozentuale Masseverlust bei der jeweiligen Messtemperatur. Gekennzeichnet im Diagramm sind der Onset, was dem Siedebeginn entspricht, sowie der Temperatur bei 100 % Masseverlust.

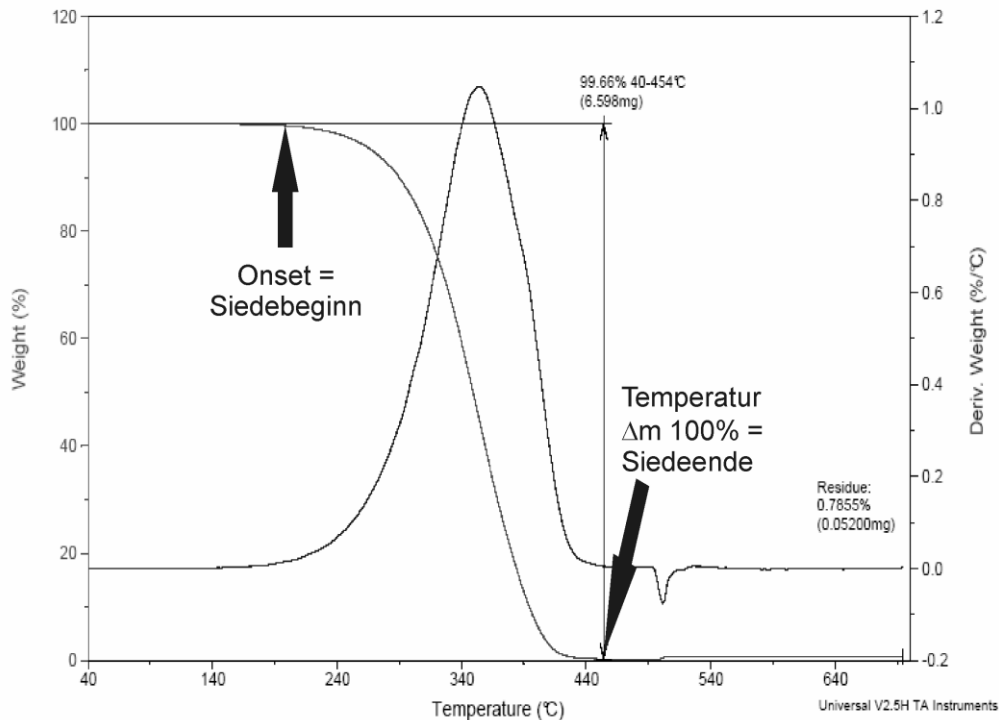


Abb. 27: Messkurven der TGA-Analyse des paraffinischen Weichmachers A

In der folgenden Tabelle 8 sind die Ergebnisse der FOG-Analyse (kond. Bestandteile) den Werten aus der TGA-Messung (Parameter s. Kap. 8.1) und den Siedebereichen gegenübergestellt. Zusammenfassend ergibt sich aus den Messwerten folgende Rangfolge der Flüchtigkeit der untersuchten Weichmacheröle:

**"WM E" > "WM F" > "Weißöl DAB" > "WM D" > "WM B" > "WM C" > "WM A"**

Tabelle 8: Ergebnisse der TGA-Analyse und kondensierbare Bestandteile in mg/g;

Typ	m 100% TGA [°C]	Siedebereiche [°C]	kond. Bestandt. [mg/g]
paraffinisch	454	426-537	0,13
paraffinisch	359	400-622	0,06
paraffinisch	371	365-589	0,26
paraffinisch	340	350-650	0,22
WÖ DAB (paraffinisch)	311	400-530	0,19
aromatisch	301	k. A.	1,35
naphthenisch	241	k. A.	8,59

Am flüchtigsten ist hierbei der naphthenische Weichmacher, der bei 241 °C Messtemperatur 100% seiner Masse abgegeben hat. Am schwerflüchtigsten ist der zumeist eingesetzte

paraffinische Weichmacher, der laut Datenblatt nicht den höchsten Siedeendbereich, aber den höchsten Siedebeginn hat. Dies lässt sich durch die Auftragung der kondensierbaren Emissionen gegenüber der Temperatur bei vollständigem Masseverlust in der TGA-Analyse in Abbildung 28 verdeutlichen.

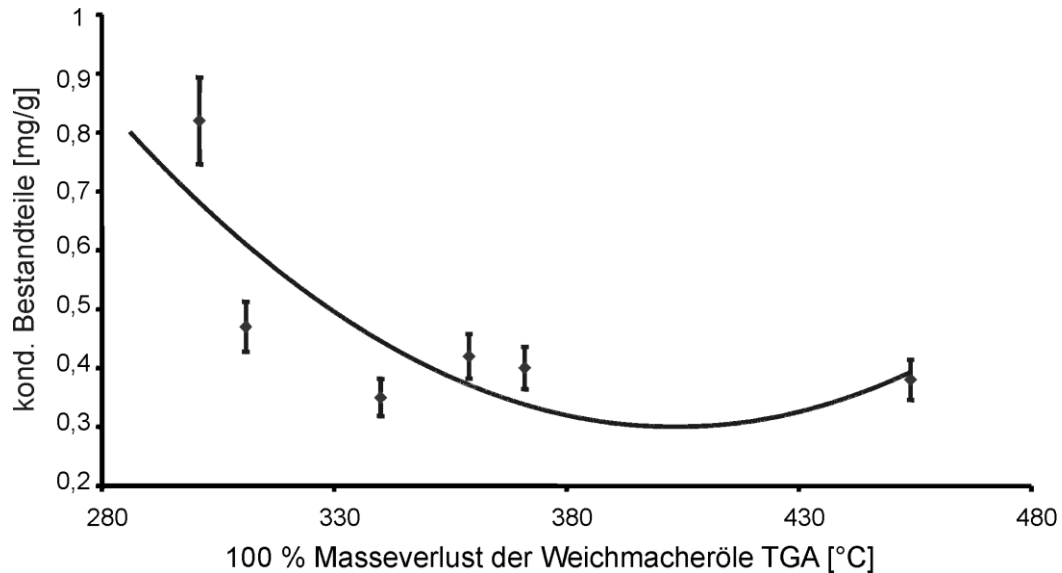


Abb. 28: kondensierbare Bestandteile in mg/g gegenüber der Flüchtigkeit der zugemischten Weichmacheröle

Analog zu den reinen Weichmachern, ergibt sich in den EPDM-Modellvulkanisaten "MR2" eine ähnliche Beziehung für das Emissionsverhalten der Weichmacheröle bei der Anwendung der verschiedenen Messmethoden. Ab dem Siedebeginn von ca. 350 °C ergeben sich bis zu doppelt so hohe Messwerte. Mit höheren Siedebereichen resultieren erwartungsgemäß geringere Messwerte.

Ab einem Siedebereich von ca. 350 °C ist eine Umkehr der Emissionserniedrigung durch Weichmacher feststellbar. Die Öle können dann nicht mehr überwiegend als Lösungsmittel für die emittierten Substanzen fungieren, sondern erhöhen zusätzlich die Emissionswerte durch eigene Beiträge (Kohlenwasserstoffe).

Abbildung 29 zeigt die Ergebnisse des Fogging-Tests für die EPDM-Vulkanisate „MR1“ mit Variation des Weichmachergehalts von 0 bis 100 phr. Die Messreihen wurden unter gleichen Bedingungen mit einer Temperaturvariation durchgeführt, um die Temperaturabhängigkeit der Emissionen zu ermitteln. Bei der Temperaturerhöhung von 100 °C auf 120 °C ergibt sich ein Anstieg des kondensierbaren Emissionsanteils um Faktor 4. Bei einer Temperaturerhöhung von 80 °C auf 100 °C resultiert eine Messwerterhöhung um Faktor 2. Dies lässt sich mit der Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur begründen, was letztlich zu einer erhöhten Abscheidung an Emissionen in der Testapparatur auf der Alufolie führt.

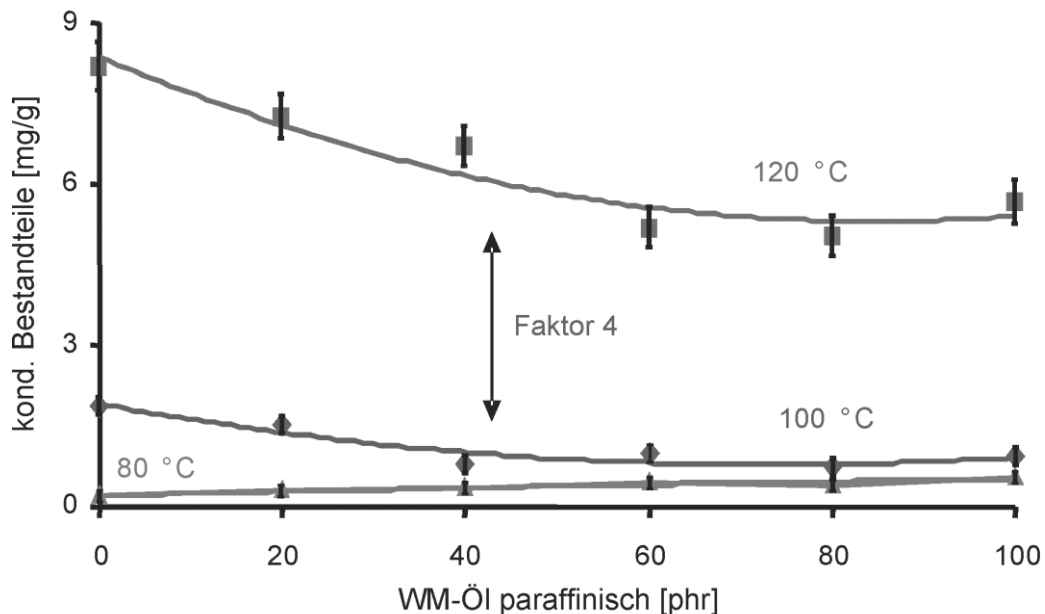


Abb. 29: Kondensierbare Bestandteile bei verschiedenen Ausdampftemperaturen der "MR1"-Vulkanisate mit Variation des Weichmachergehalts

Bei Definition des Systems, Polymer mit Weichmacher und die Summe einer größeren Anzahl enthaltener leichtflüchtiger Stoffe, vereinfacht als eine Zweikomponentenmischung, gilt nach Dalton, dass der Dampfdruck der Mischung sich aus den Partialdampfdrücken der Komponenten zusammensetzt. Weiterhin ist für eine Aussage über den Dampfdruck der Lösung bzw. Mischung, in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Mischung, das für ideale Mischungen bzw. Lösungen allgemein gültige Raoult'sche Gesetz anzuwenden. Dies besagt, dass der Dampfdruck einer Lösung gleich dem Produkt aus dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und dem Molenbruch des Lösungsmittels ist. Im Fall der Elastomere können sowohl die Polymermatrix, als auch Hauptkomponenten wie Weichmacheröle als Lösungsmittel für beispielsweise leichtflüchtige Komponenten des Elastomers angesehen werden. Der Dampfdruck des Lösungsmittels ist damit um den Molenbruch als Faktor erniedrigt. Wird das Raoult'sche Gesetz für die leichtflüchtigen Komponenten mit dem Partialdruck formuliert und in das Daltonsche Gesetz eingesetzt, so ergibt sich für das vorgeschlagene System ein Dampfdruck als Summe aus den Produkten der Komponentenstoffmengen und -partialdrücken. Abweichungen resultierend aus chemischen Wechselwirkungen repräsentieren damit ein nicht ideales Verhalten [77].

Das Weichmacheröl wirkt damit auf die im Elastomer enthaltenen Substanzen als Lösungsmittel, wodurch es potentielle Emissionen bindet und zurückhält.

Hinsichtlich der qualitativen Beschaffenheit der emittierten Verbindungen aus den Vulkanisaten mit unterschiedlichen Weichmacherölen lassen sich keine Unterschiede feststellen. Das wegen seiner Reinheit eingesetzte medizinische Weißöl erzeugt vergleichsweise keine veränderte Emissionscharakteristik. Da die thermische Stabilität der

Öle im angewandten Temperaturbereich der Vulkanisation sowie in den Analysemethoden gegeben ist, entstehen keine Spaltprodukte der Kohlenwasserstoffgemische. Dies zeigt sich beispielsweise bei FT-IR-Analysen von Eluaten der Kondensationsprodukte der reinen Weichmacher, gegenüber den Spektren der Vulkanisat-Kondensate mit den entsprechenden Weichmachern. Es sind keine zusätzlichen Banden bzw. Signale von z. B. oxidierten Kohlenwasserstoffen zu registrieren (Vgl. Anhang Abb. A6 und A7).

### 5.3.4 Synergismus Weichmacheröle und Ruße

Die Untersuchung eines synergistischen Effektes von Weichmacherölen und Ruß als Füllstoff wurden an den vulkanisierten Mischungen "M1" durch Anwendung des Fogging-Tests durchgeführt. Die folgende Abbildung 30 zeigt insgesamt den positiven Einfluss des Rußes auf die Emissionen. Ohne Ruß ist ein deutlicher Anstieg der Emissionswerte zu erkennen, was einerseits auf den im Kapitel 5.3.2 diskutierten Adsorptionseffekt, andererseits aber auch auf einen Verdünnungseffekt durch den Rußanteil in der Kautschukmischung zurückgeführt werden kann.

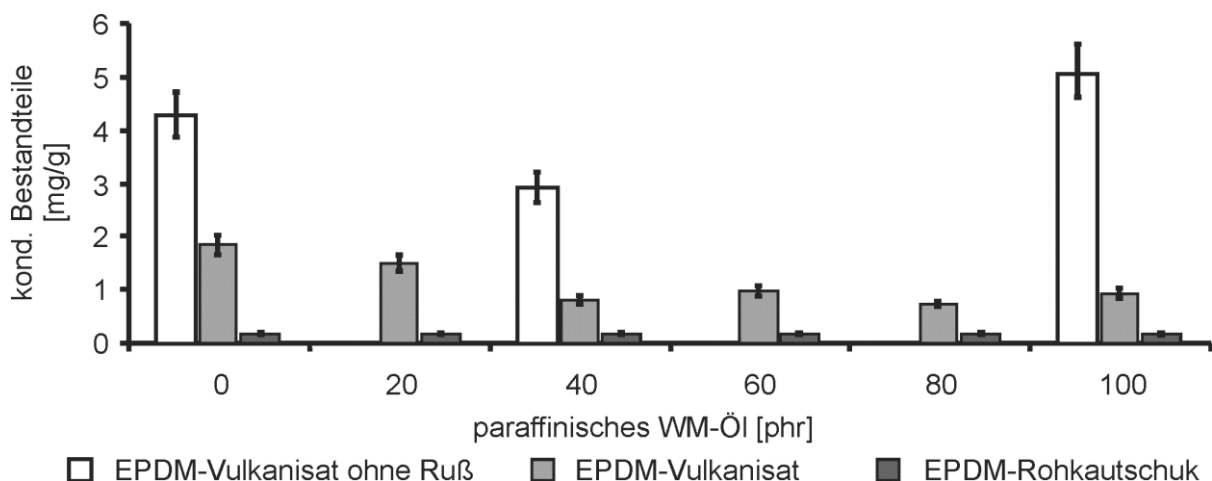


Abb. 30: Kondensierbare Bestandteile der M1-Vulkanisate in Abhängigkeit vom und Weichmacherölgehalt mit und ohne Ruß nach Fogging-Test gemäß DIN 75201/B bei 100 °C

Das Vulkanisat mit Weichmacheröl aber ohne Ruß zeigt eine höhere Emission als alle anderen Vulkanisate mit Öl und Ruß. Die reduzierende Wirkung der beiden Mischungsbestandteile Weichmacher und Füllstoff (Öl und Ruß) ist synergistisch am größten. Der Anstieg der Emissionen ist bei der Mischung mit 100 phr Öl und ohne Ruß gegenüber dem Vulkanisat mit Füllstoff am höchsten, d. h. die emissionsreduzierende Wirkung (durch Adsorption oder Verdünnung) des Füllstoffes nimmt mit steigendem Weichmacheranteil zu. Unter Beachtung der Ergebnisse aus den Untersuchungen zum Einfluss der Weichmacheröle, ist davon auszugehen, dass dieser Effekt nur bei ausreichend geringen flüchtigen Anteilen des eingesetzten Weichmacheröles und unter Beachtung der Löslichkeit gilt.

### 5.3.5 Vernetzungskemikalien

#### Beschleuniger der Schwefelvulkanisation: Sulphenamide und Thiurame (TBBS; TBzTD)

Die direkte Analyse flüchtiger Stoffe aus den mittels Thiuramen und Sulfenamiden beschleunigten, schwefelvernetzten Vulkanisaten erfolgte per Headspace-GC-MS. In Abbildung 31 ist das Ergebnis der Analyse des "M1"-Vulkanisats ohne Weichmacheranteil zu sehen. Zugleich wird eine Zuordnung der entstandenen Verbindungen auf die Rezeptur vorgenommen, und mit Ergebnissen von vorausgehenden Untersuchungen zur Analytik von Vulkanisationsdämpfen verglichen [41, 45, 47].

Die emittierten Anteile der einzelnen Spaltprodukte der Beschleuniger sind abhängig von der Flüchtigkeit und von der Löslichkeit in der Elastomermatrix. Zusätzlich zu den Reaktionsprodukten "Dibenzylamin", "Schwefelkohlenstoff", und "Benzaldehyd" aus TBzTD bzw. ZBEC, sind hier auch Reaktionsprodukte wie das "tert. Butylamin" und das "tert. Butylisothiocyanat" aus dem Beschleuniger "tert. Butylbenzthiazolsulfenamid (TBBS)" zu identifizieren.

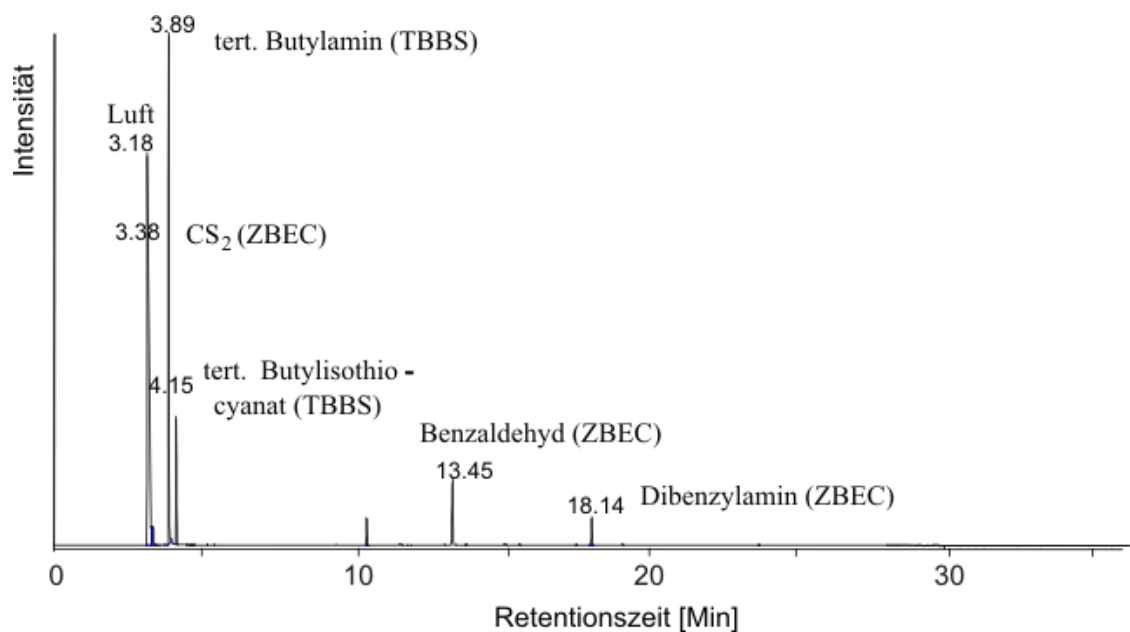


Abb. 31: HS-GC-MS-Analyse des M1-Vulkanisats ohne Weichmacher;

Mit Ausnahme des Spaltprodukts Benzonnitril aus ZBEC können alle aufgeführten Verbindungen als Emissions-Komponenten in der Gasphase identifiziert und damit gemäß vorherigen Untersuchungen bestätigt werden [47]. Die fehlende Detektion der Verbindung Benzonnitril ist vermutlich eine Frage der Konzentration, wobei auch ein vermehrtes Ausdampfen der Substanz bei der Vulkanisation aufgrund zu geringer Löslichkeit in der Elastomermatrix hierfür verantwortlich sein kann.

Zur quantitativen Bewertung der identifizierten Substanzen der HS-GC/MS-Analyse wurden die Peakflächen aus den einzelnen Analysen gegenüber den Mischungen mit verschiedenen



Weichmacheranteilen aufgetragen (s. Abb. 32). Eine Abnahme der emittierten Anteile der aufgeführten Reaktionsprodukte des Vernetzungssystems mit steigendem Ölgehalt der Mischungen ist erneut zu erkennen (Vgl. Kap. 5.3.3).

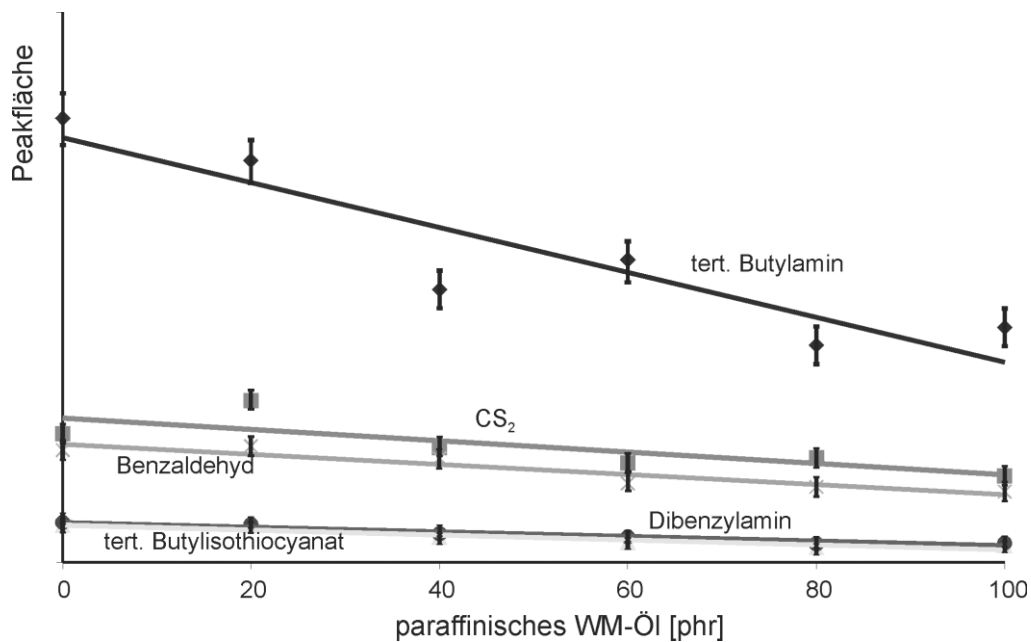


Abb. 32: Quantitative Abschätzung der HS-GC/MS- Analysen der M1-Vulkanisate mit variablem Weichmacheranteil

Bei den GC-MS-Analysen der Eluate des Fogging-Tests konnte eine hohe Verantwortlichkeit der Verbindung "Dibenzylamin" an den kondensierbaren Verbindungen festgestellt werden. Bei dieser Substanz handelt es sich um Reaktionsprodukt des Beschleunigers Tetrabenzylthiuramdisulfid (TBzTD), welches über das Zwischenprodukt Zinkdibenzylidithiocarbamat (ZBEC) in der Vulkanisation gebildet wird.

Die Quantifizierung des Dibenzylaminanteils erfolgte mittels GC-FID-Analyse aus dem Kondensat. Die Kalibrierung erfolgte nach der Methode des externen Standards. In der folgenden Abbildung 33 sind der Summenwert G als im Test kondensierbarer Anteil und die Masse des Dibenzylamins pro Eluat dargestellt. Zu erkennen ist der durchgehend hohe Anteil an Dibenzylamin, der mit zunehmendem Weichmacheranteil abnimmt (Vgl. Kap. 6.3.3).

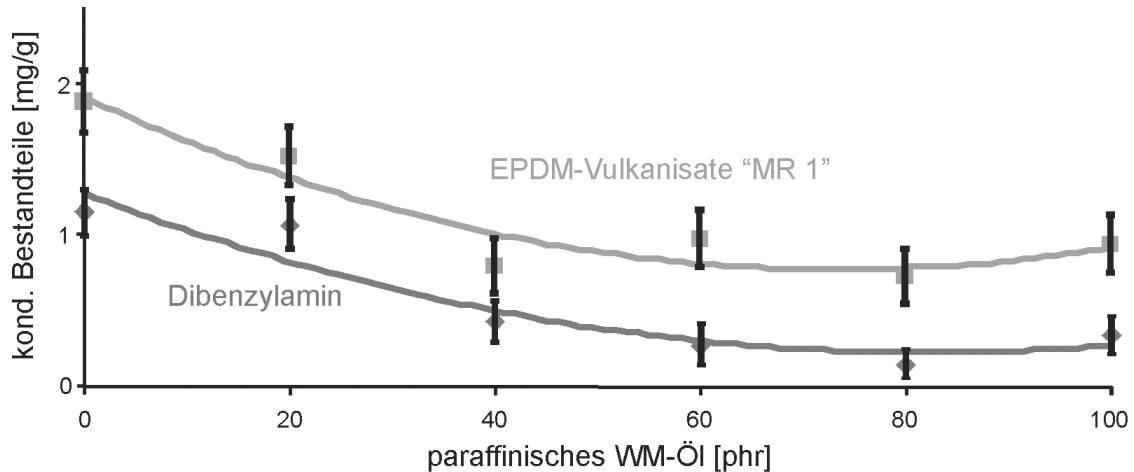


Abb. 33: Quantitative GC-FID-Analyse der eluierten kondensierbaren Emissionen aus "MR1"

### Ethylenthioharnstoff (ETU)

Die FT-IR-Spektroskopie-Analyse des Fogging-Kondensats des Praxis-EPDM-Profiles („IM1“) zeigt Hinweise eines hohen Beitrags des Beschleunigers Ethylenthioharnstoff (ETU) für die gemessenen Emissionen.

Im IR Spektrum des Kondensats aus dem DIN-Test des EPDM-Profiles mit ETU "IM1" sind neben den Kohlenwasserstoffbanden vor allem Amid-Banden aus dem Beschleuniger ETU zu finden. Neben den obligatorischen KW-Signalen aus dem Polymer und Weichmacher außerdem enthalten: phenolische OH-Schwingungen, aromatische Banden und Esterbanden des Blindwerts DOP. Im zu vergleichenden FT-IR-Spektrum des EPDM- Profils ohne ETU "IM2" sind die Amid-Banden und die spezifischen Banden des ETU nicht mehr zu registrieren (Abb. 34).

Vergleichsmessungen der Rezeptur unter Verzicht auf ETU (Mischung/Profil „IM2“) führen zu wesentlich niedrigeren Werten. Bei Temperaturvariation ergeben sich im unteren Messbereich ca. 10 %, bei Standardbedingungen weniger als 50 % und bei erhöhter Temperatur nur ca. 65 % der Emissions-Ausgangswerte.

Analog zum Test der kondensierbaren Bestandteile, zeigen die Messwerten der TDS-Analyse der Profilelastomere "IM1" und "IM2" wiederum eine Erniedrigung der Emissionen bei der Mischung ohne den Beschleuniger ETU. Beim VOC-Wert um mehr als 50 % beim FOG-Wert um mehr als 25 %, bezogen auf die jeweiligen Kalibriersubstanzen (VOC: Toluol, FOG: Hexadecan).

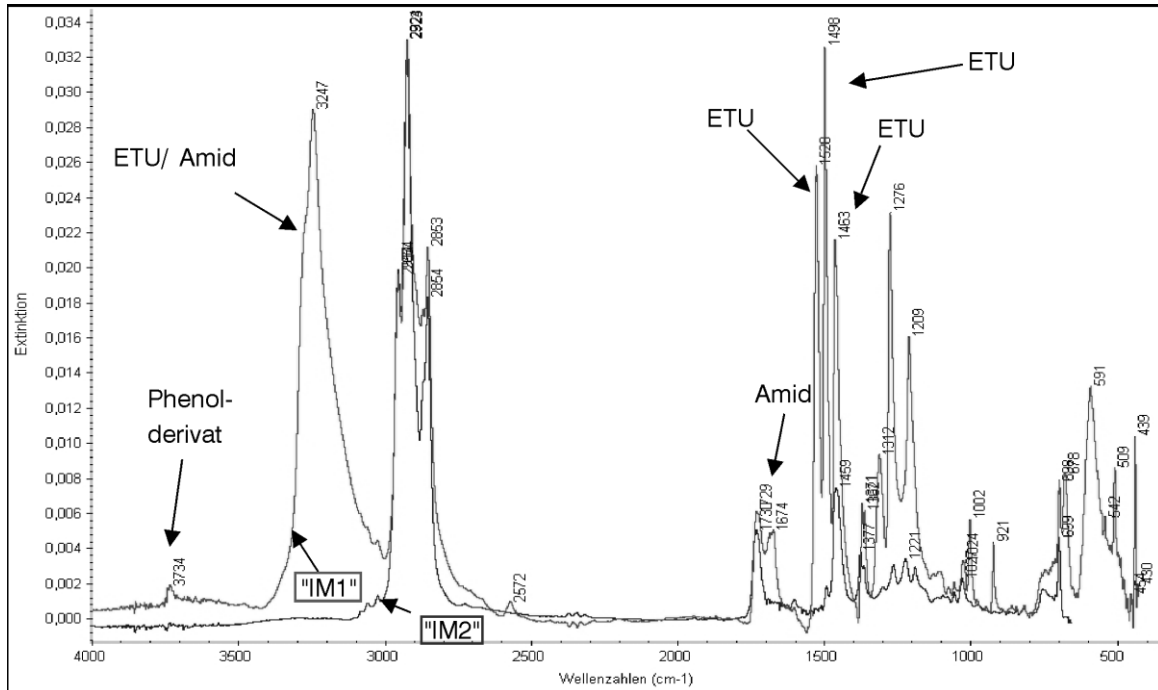


Abb. 34: FT-IR-Spektrum der kondensierbaren Bestandteile des EPDM-Profiles "IM1"

Der Rückgang des Messwerts in der Gesamt-Kohlenstoff-Bestimmung mittels HS-GC-FID-Analyse beläuft sich auf 24 µg/g bezogen auf den Kalibrierstandard Aceton, was 39% der Gesamtemission der Mischung mit ETU entspricht.

Trotz der durch FT-IR-Spektroskopie des FOG-Eluats nachgewiesenen Emissionserhöhung durch ETU können in den TDS-GC-MS-Analysen keine Reaktionsprodukte des Beschleunigers detektiert werden. Der Grund liegt einerseits in einer relativ hohen Polarität des ETU und seiner Reaktionsprodukte in Verbindung mit einer geringen Flüchtigkeit. Insgesamt ergibt sich, dass ETU bzw. seine Reaktionsprodukte eine starke Tendenz zur Sublimation und Kondensation aufweisen, was unter dem Aspekt "Fogging" im Sinne eines Schmierfilmbelags auf der Innenseite der Windschutzscheibe im Fahrzeug als ein wesentlicher Beitrag anzusehen ist.

Neben den üblicherweise aus der Elastomermatrix EPDM und dem Weichmacher zu identifizierenden Verbindungen wie die Dienkomponente Ethylidennorbornen, Kohlenwasserstoffe C<sub>14</sub>, C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub>, wurden vor allem weitere Substanzen aus dem Beschleunigersystem detektiert (s. Abb. 35 und Tab. 9).

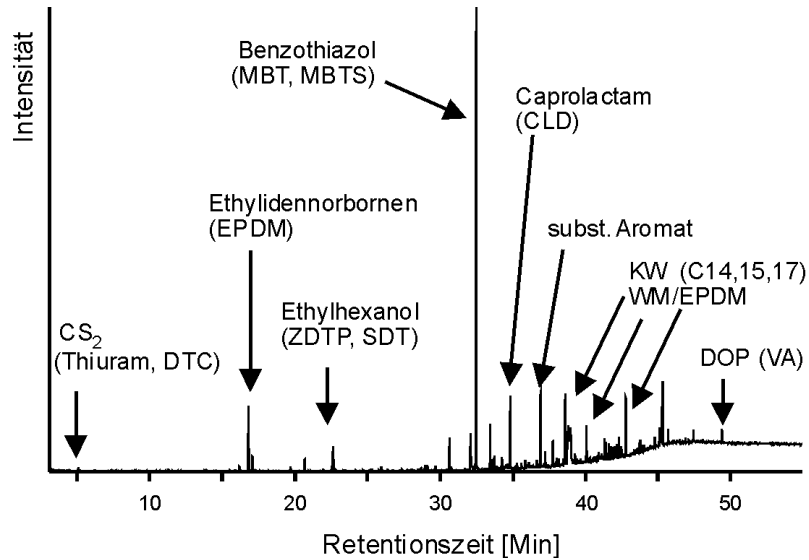


Abb. 35: GC-MS-Chromatogramm der TDS-VOC-Analyse des Praxisvulkanisats „IM1“

Tabelle 9: Komponenten der TDS-FOG-Analyse des Profilelastomers "IM1"

Retentionszeit [Min]	Komponente	Zuordnung
15,9	Benzothiazol	MBT/MBTS/ Sulphenamide
16,9	Caprolactam	CLD
17,9	subst. Aromat	-
18,9	KW C <sub>14</sub>	WM
19,3	KW C <sub>15</sub>	WM
19,9	KW C <sub>16</sub>	WM
20,3	KW	WM
20,9	KW C <sub>17</sub>	WM
21,4	subst. Aromat/KW	-/WM
22,5	Alkylbenzol	WM
23,2	Alkylbenzol	WM
24,2	subst. Aromat	-
24,6	Benzothiazol	-
26,4	Di-(2-Ethylhexyl)- adipat	VA (WM)

Die Bestimmung des Anteils des ETU und der weiteren Komponenten der kondensierbaren Emissionen, insbesondere bei Temperaturerhöhung, erfolgte durch GC-MS-Analysen zur Identifizierung der Hauptbestandteile der eluierten Kondensate. Zur Veranschaulichung der

verantwortlichen Substanzen sind in der folgenden Abbildung 36 beide Chromatogramme übereinander gelegt.

Ein deutlicher Anstieg der Emissionen der Bestimmung (Rt-Bereich 15-25 Minuten) resultiert infolge einer erhöhten Emission der Kohlenwasserstoffe aus dem Kautschuk bzw. aus dem zugemischtem Weichmacher. 2-Imidazoldithion, welches dem Beschleuniger Ethylenthioharnstoff ETU entspricht, dessen Spaltprodukt Imidazol und Dibenzylamin aus den korrespondierenden Dithiocarbamaten (ZBEC) oder Thiuramen (TBzTD) sind als verantwortliche Substanzen zu nennen. Als zusätzlich auftretende Verbindungen bei Temperaturerhöhung, ließen sich weitere Amine aus dem Vernetzungssystem und sowohl cyclische, als auch aromatische Kohlenwasserstoffe nachweisen.

Eine Berechnung der gestiegenen Emissionswerte der relevanten einzelnen Verbindungen anhand der Peakflächen ohne Responsefaktoren (s. Tabelle 10) zeigt die emittierten KW aus dem Kautschuk bzw. aus dem Weichmacheröl als hauptverantwortlich für die Emissionserhöhung.

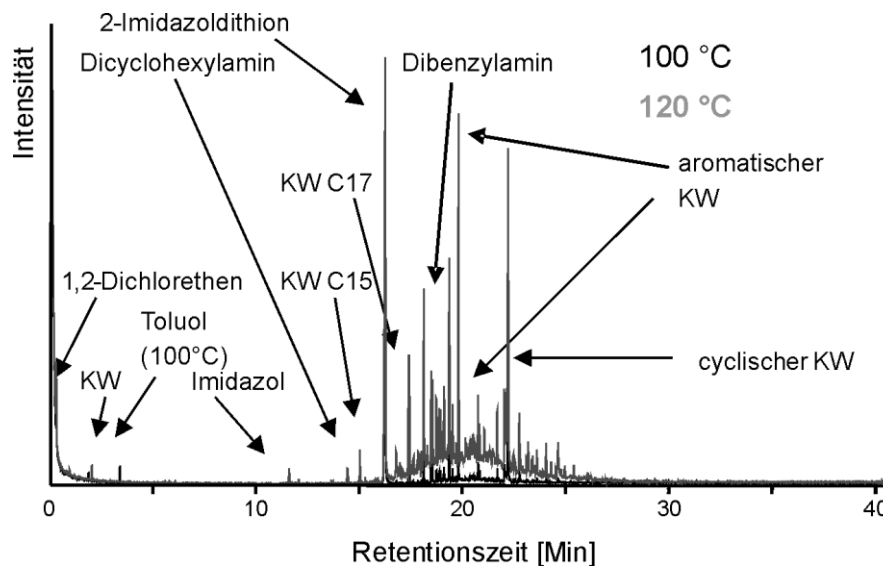


Abb. 36: Chromatogramme der GC-MS-Analyse der Fog-Eluate des Elastomerprofils „IM1“ bei 100 und 120 °C

In der praktischen Anwendung kommen Thioharnstoffderivate vorwiegend für technische Gummiartikel, Kabel, Folien, Gummierungen, Lösungen und ähnliche Artikel in Frage. Für Lebensmittelbedarfsgegenstände werden diese Chemikalien aus toxikologischen Gründen nicht eingesetzt [47]. Aus letztgenannten Gründen und dem nachgewiesenen erheblichen Einfluss auf das Emissionspotential ist ETU als kritisch einzustufen.

Tabelle 10: Faktoren für die Erhöhung kondensierbaren Bestandteile bei 120 °C der "IM1"-Praxismischung mit Ursprungszuordnung

Substanzen in beiden Eluat	Zuordnung	Erhöhungsfaktor (100 auf 120 °C)
2-Imidazoldithion	ETU	1,6
Dibenzylamin	ZBEC	7
cycl. KW's	EPDM/ WM	31,5
aromatische KW's	EPDM/ WM	4,1

### Dithiophosphate

Nachdem für die Beschleunigerklassen Sulphenamide, Thiurame und Thioharnstoffe zahlreiche Reaktionsprodukte als relevant für das Emissionsverhalten identifiziert wurden, ist es von Interesse eine weitere Beschleunigertypen, die Dithiophosphate, im Zusammenhang mit Emissionen systematisch zu untersuchen.

Unterschiedliche Typen (ZPDP, ZBDP, ZODP, Vgl. Kap. 6.1) wurden in Kombination mit dem Sulfenamid TBBS in der Modellrezeptur "MR5" eingesetzt. Es ist bekannt das DTP's speziell in Verbindung mit Mercaptobenzthiazol durch einen synergistischen Effekt eine gute Effizienz besitzen [35].

Aus diesem Sachverhalt ergibt sich, dass Reaktionen der Beschleuniger untereinander stattfinden müssen, wie sie von polysulfidischen Intermediaten bekannt sind. Die Existenz von Netzknottenvorstufen aus Beschleunigern konnte in spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden (Vgl. Kap. 4.4) [34].

Die Struktur der eingesetzten DTP-Beschleuniger entspricht weitgehend des im Kapitel 4.4 beschriebenen polysulfidischen Intermediats. Die Reaktion mit dem allylischen Proton der Polymerkette zu einer Netzknottenvorstufe, lässt sich analog zu der in der Literatur beschriebenen Bildung des Dibenzothiazolylpolysulfids ableiten [37-39, 44]. In Abbildung 37 ist dies schematisch dargestellt. Für einen experimentellen Nachweis der Netzknottenvorstufe sind weitere Untersuchungen wie in Kapitel 7.4 beschrieben erforderlich.

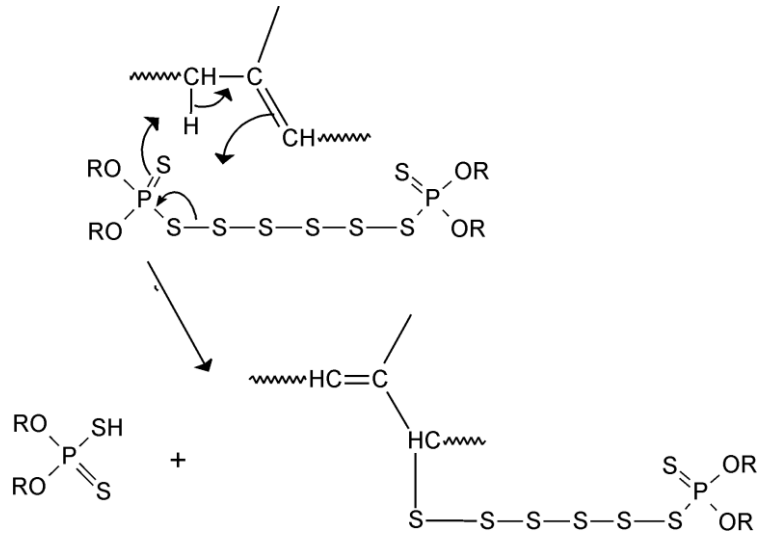


Abb. 37: Bildung einer Netzknotenvorstufe aus einem DTP-Beschleuniger [34-36, 41]

Die Wirkungsweise des positiven Synergismus der Sulphenamide und DTP während der Vernetzung ist über die Bildung eines polysulfidischen Intermediats aus dem 2-Mercaptobenzothiazol und dem DTP vorstellbar. Bei der Reaktion entstehen zusätzlich die elementaren nachweisbaren Spaltprodukte der eingesetzten Beschleunigerchemikalien (s. Abb. 38).

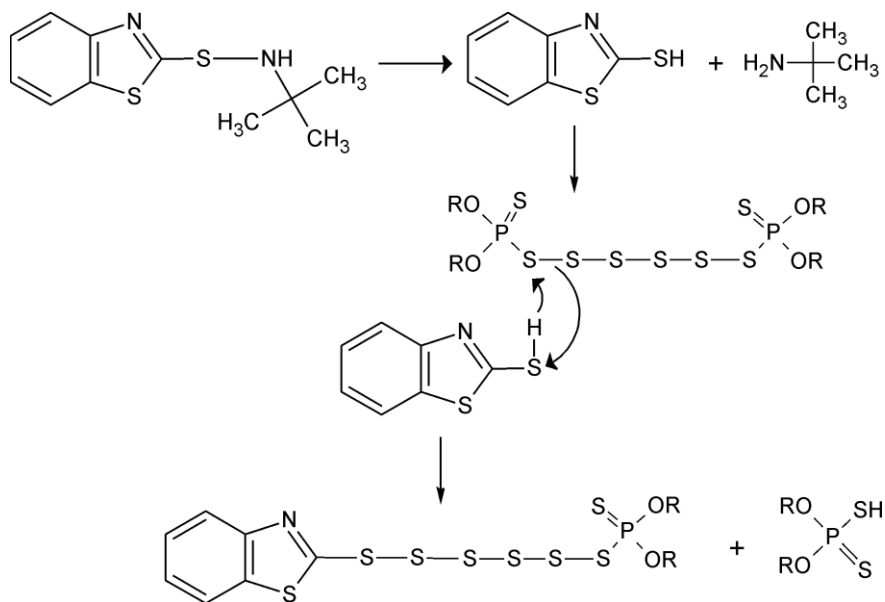


Abb. 38: Bildung eines polysulfidischen Beschleunigerintermediats aus einem DTP-Beschleuniger und dem Sulphenamid TBBS

Die Auswertung der FT-IR-Analyse der eluierten Kondensate ergibt Hinweise auf Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe und auf phosphorhaltige Etherderivate (Abb. 39) als verantwortliche Verbindungen für die kondensierbaren Bestandteile. Ein Vergleich mit dem Spektrum des Dithiobutylphosphorsäuretriester (siehe Anhang Abb. A11)

lässt auf ähnliche Thioalkylphosphorsäureester als Hauptbestandteil der kondensierbaren Emissionen schließen.

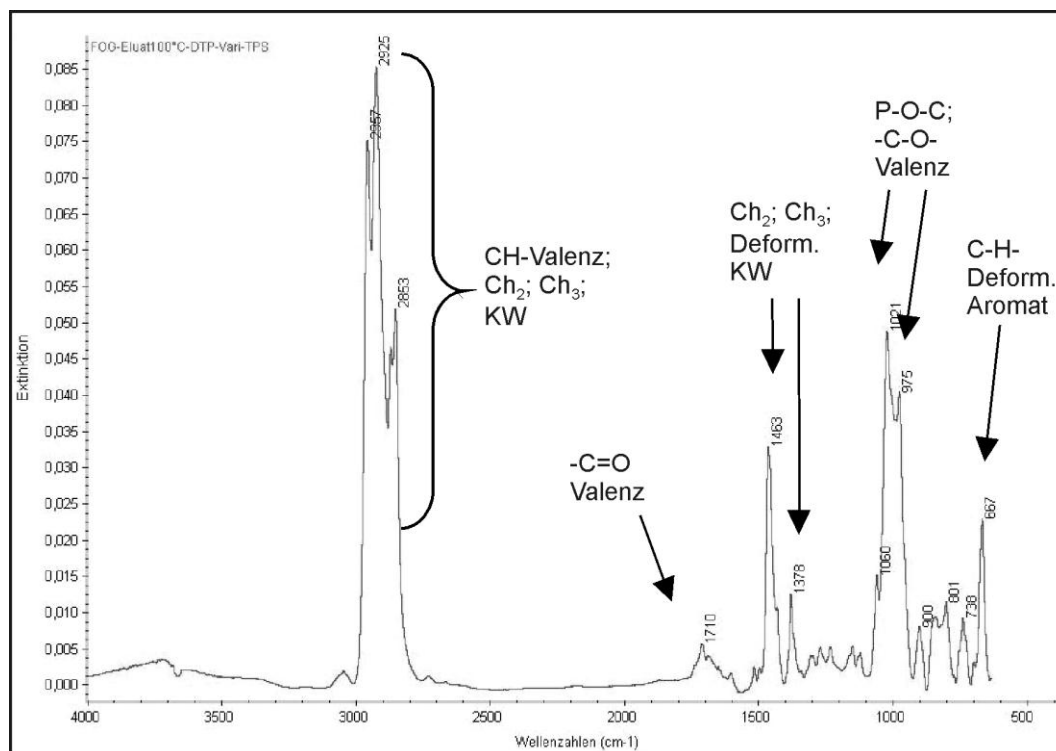


Abb. 39: FT-IR-Spektrum der eluierten kondensierbaren Bestandteile der "MR 6"-Mischung mit ZBPD (Butyl)

Neben den bekannten Reaktionsprodukten des Sulphenamids TBBS (tert. Butylamin, tert. Butylisothiocyanat, Benzothiazol, Methylthiobenzothiazol) sind zahlreiche Verbindungen aus den DTP durch die TDS-GC-MS-Analysen nachweisbar. Die Identifizierung der entstandenen Reaktionsprodukte aus den entsprechenden Dithiophosphatbeschleunigern, erfolgt durch Auswertung der MS-Spektren. Viele emittierte Verbindungen ergeben in den Spektren die gleichen Molekülmassen und ähnliche Massen/Ladungs-Verhältnisse, wobei eine Abwesenheit des Molekülions "M+" durch zu geringe Stabilität nicht auszuschließen ist. Für den Beleg der identifizierten DTP-Reaktions- und Spaltprodukte sind weitere Untersuchungen beispielsweise wie in Kapitel 7.4 beschrieben erforderlich. In den Analysen der Fogging-Kondensate sowie in Extrakten der Modellvulkanisate mit DTP-Variation sind die Reaktionsprodukte durch GC-MS-Analysen erwartungsgemäß ebenfalls nachweisbar.

Mittels GC-NPD-Analysen der Fogging-Kondensate ließ sich der Nachweis erbringen, dass es sich um Phosphoresterderivate handelt, da nur stickstoff- und phosphorhaltige Verbindungen bei diesem Analysesystem gut zu detektieren sind. Eine Überlagerung der Signale von im Kondensat enthaltenen Kohlenwasserstoffen konnte durch Gegenanalysen von im Elutionsmittel gelösten KW ausgeschlossen werden, da diese durch die fehlende Nachweisempfindlichkeit des Detektors kein Signal ergeben. Die entsprechenden unbekannt Reaktionsprodukte wurden gegenüber der GC-MS-Analyse bei sonst gleichen Geräteparametern und -bedingungen (Trennsäule, Temperaturprogramm, Säulenfluss) bei



gleichen Retentionszeiten detektiert, wodurch in allen Methoden definitiv von phosphorhaltigen Verbindungen auszugehen ist.

In der folgenden Abbildung 40 sind die Chromatogramme der GC-MS- und NPD-Analysen der Extrakte der Modellrezeptur mit dem DTP TPS zu sehen. Die identifizierten DTP-Reaktionsprodukte sind jeweils markiert. Die Signalstärke der Verbindungen ist aufgrund der unterschiedlichen Nachweisempfindlichkeit der unterschiedlichen Detektoren ungleich.

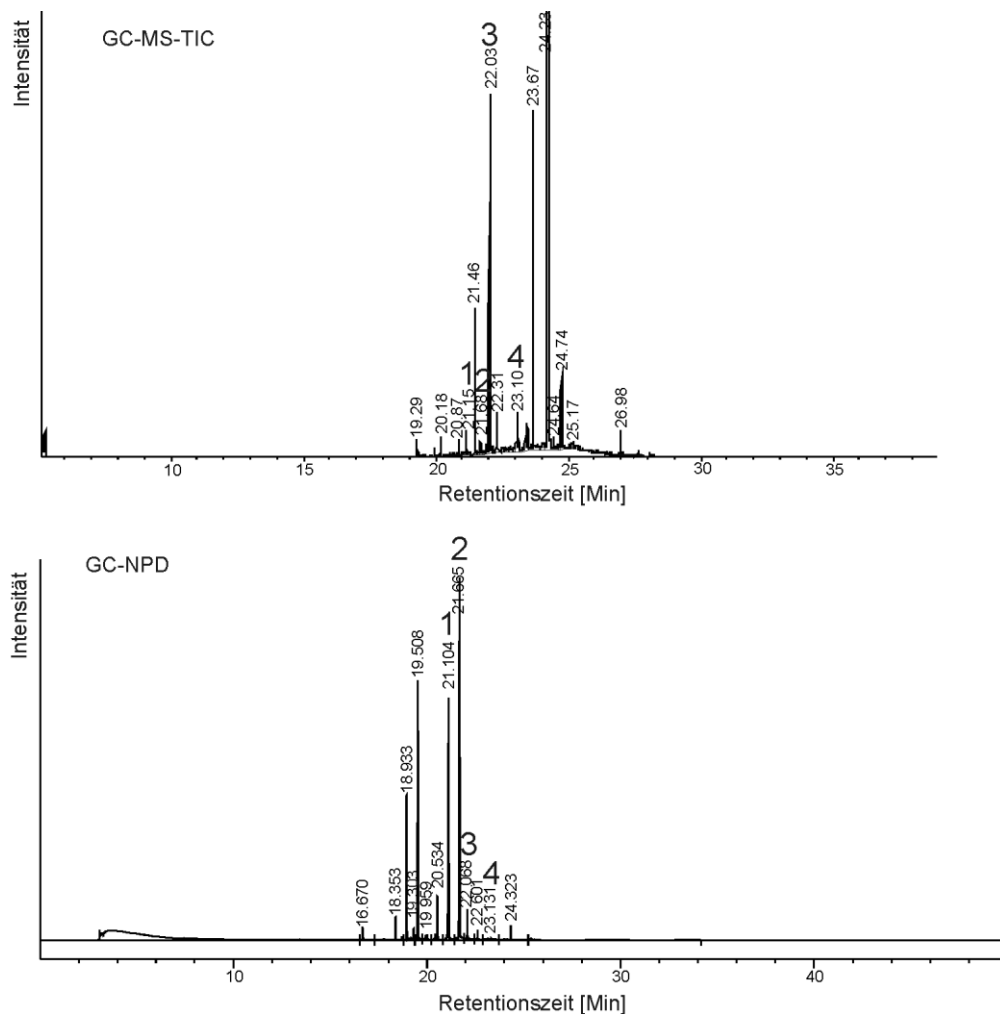


Abb. 40: GC-MS-TIC und GC-NPD-Chromatogramme der Analysen des EPDM-DTP-TPS-Extraktes

In den folgenden Abbildung 41 und 42 sind die Chromatogramme der TDS-GC-MS-Analysen des DTP-ZBDP-Vulkanisats zu sehen. Deklariert sind die identifizierten Reaktionsprodukte des ZBDP sowie die Zerfallsprodukte CS<sub>2</sub>, tert. Butylamin, Butanol und Benzothiazol des Beschleunigers TBBS.

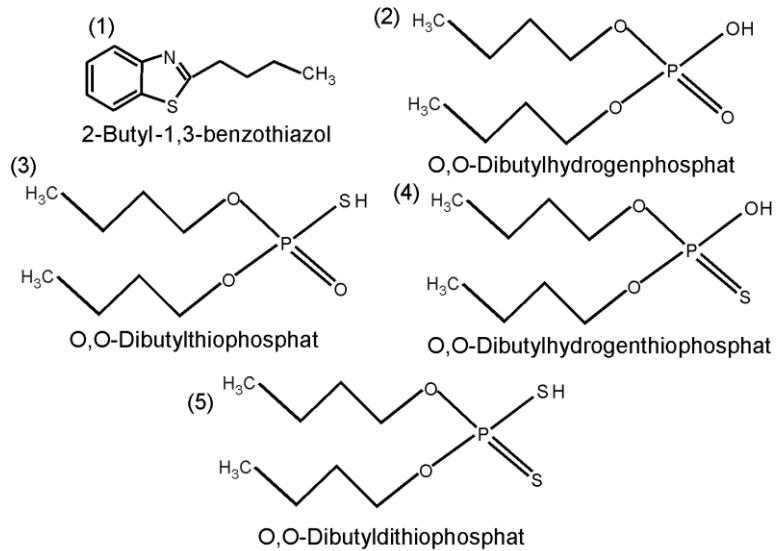
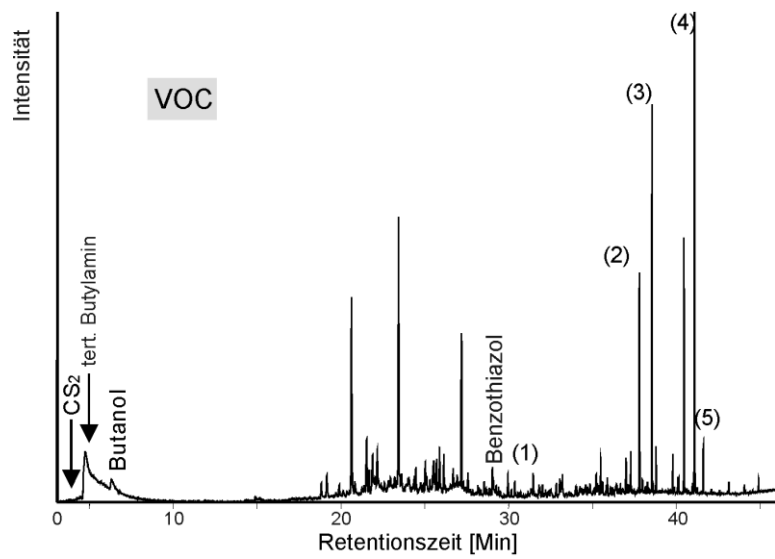


Abb. 41: TDS-VOC-GC-Chromatogramm (TIC) der TDS-GC-MS-Analyse des Modellvulkanisats mit ZBDP und den identifizierten Reaktionsprodukten

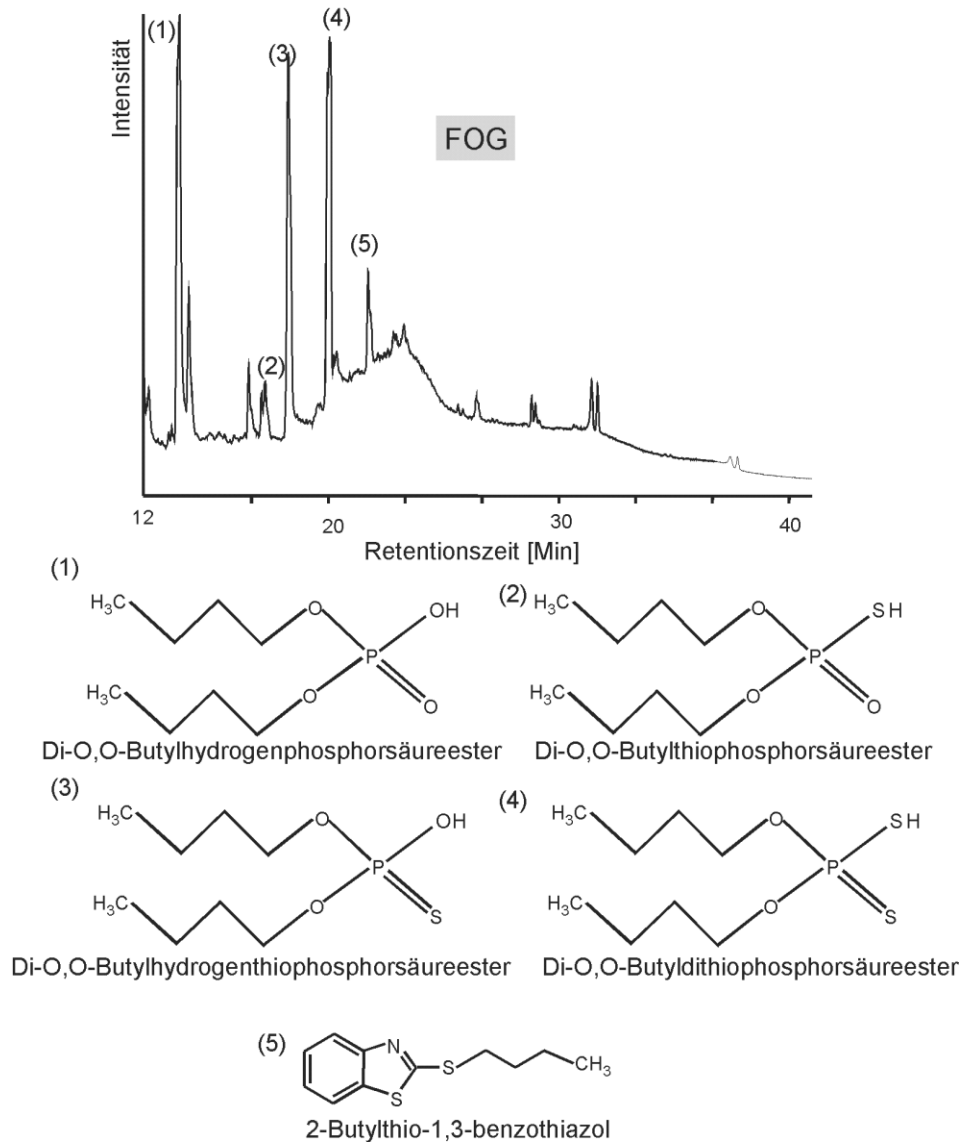


Abb. 42: TDS-FOG-GC-Chromatogramm (TIC) der TDS-GC-MS-Analyse des Modellvulkanisats mit ZBDP und den identifizierten Reaktionsprodukten

Abbildung 43 zeigt das Massenspektrum eines identifizierten Reaktionsprodukts der eingesetzten Beschleuniger (Abb. 39, VOC 1). Das Molekül-Ion mit dem Masse/Ladungsverhältnis von  $m/z = 191$  ist unter den Ionisationsbedingungen bedingt stabil und nur als geringe Massenspur zu detektieren. Es ergeben sich Fragment-Ionen von 176 u 162 u, 148 u entsprechend der Abspaltung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen aus der Kohlenwasserstoffkette und 134 u gemäß der gesamten n-Butyl-Gruppierung. Außerdem zu finden sind die typischen Spaltprodukte des Benzothiazols bei Masse/Ladungsverhältnissen von 122, 109, 92 und 77.

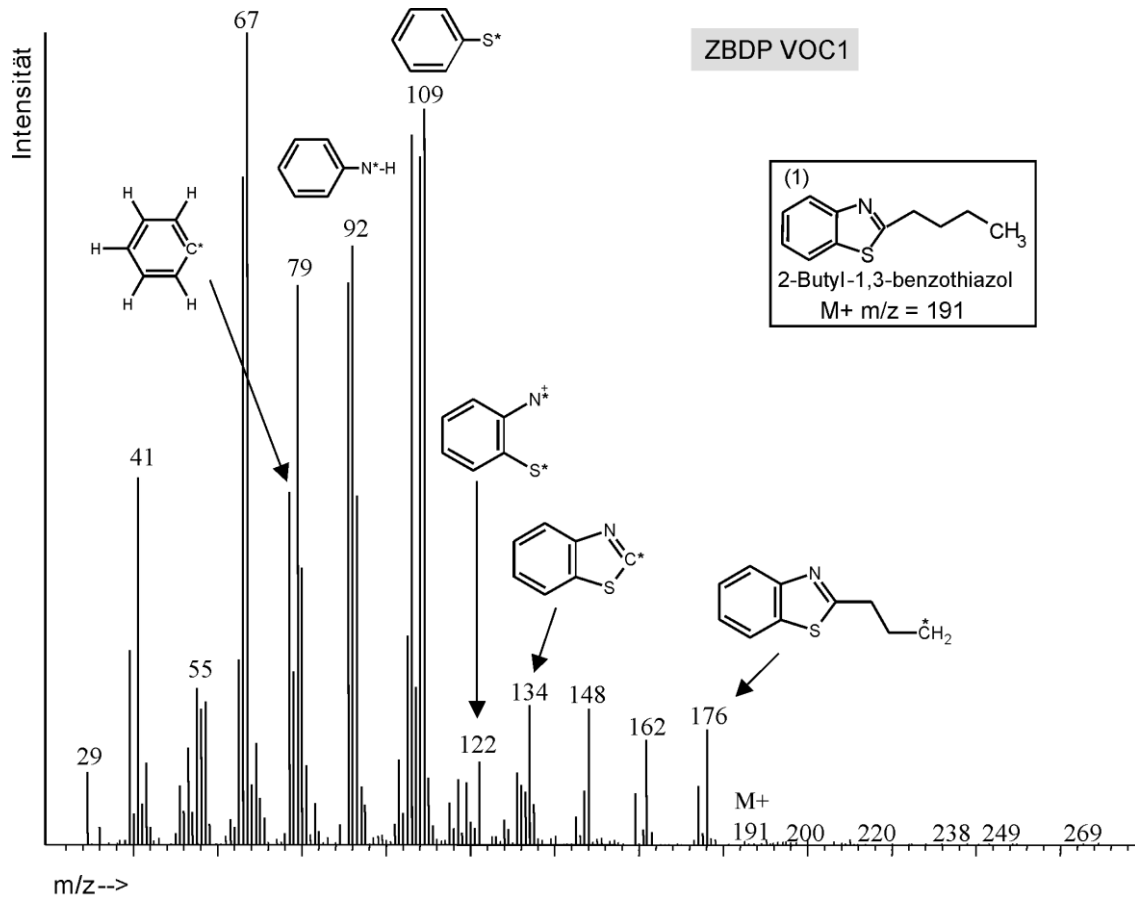


Abb. 43: MS-Spektrum des Reaktionsproduktes 2-Butyl-1,3-benzothiazol aus ZBDP-VOC-1

Anhand des Zerfallsproduktes ZBDP-VOC-5 in Abbildung 44 kann die Vorgehensweise der Diagnostik der bedingterweise gleichartigen Massenspektren der emittierenden Phosphoresterderivate erläutert werden. Das typische Fragmentation des Grundkörpers (Dihydrogendithiophosphat) der DTP hat das Masse/Ladungsverhältnis von  $m/z = 131$ .

Bei Existenz dieses Fragments ist die Grundstruktur der Dithiophosphorverbindungen mit zwei S-Atomen im Molekül erhalten geblieben. Bei den Verbindungen mit nur ein S-Atom ist nur die Massenspur  $m/z = 115$  zu finden. Die Klassifizierung der Stellung der Alkylgruppierungen ist durch genauere Betrachtung der ersten Fragmentationen im Massenspektrum möglich. Bei einem Masse/Ladungs-Unterschied von 16  $m/z$  wurde Sauerstoff aus einer =O-Bindung, bei 18  $m/z$   $H_2O$  aus einer OH-Gruppierung nach Umlagerung eines Protons abgespalten.

Hieraus erklärt sich das Vorliegen der entsprechenden Thiophosphorester- und Phosphoresterderivate. Die unterschiedlichen identifizierten Verbindungen weisen Gesamtmassen von 242 g/mol, und 226 g/mol auf.

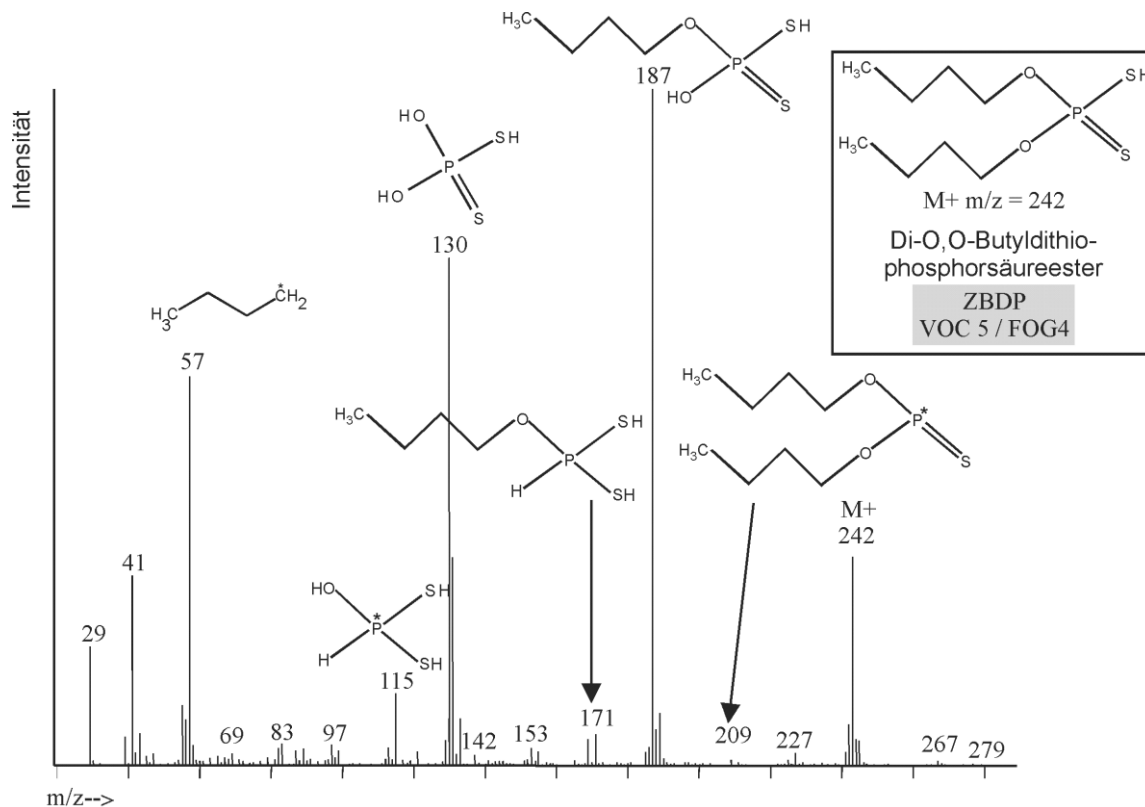


Abb. 44: MS-Spektrum des Reaktionsproduktes Di-O,O-Butylthiophosphorsäureester aus ZBDP-VOC-5

Durch die in den Massenspektren signifikanten Massen-Ladungsverhältnissen der Fragmentationen ist eine Zuordnung der Emittenten unter Berücksichtigung des diskutierten Mechanismus der Schwefelvernetzung möglich. Es entstehen Kombinationsprodukte aus den entstandenen Zerfallsprodukten der Dithiophosphate und Spaltprodukten des Sulphenamids TBBS, wie Benzthiazol.

Aus den identifizierten Verbindungen lassen sich Zerfallschemen der eingesetzten DTP erstellen. Der Bildungsmechanismus der emittierten Phosphorester ergibt sich durch den thermischen Zerfall der DTP während der Vernetzung. Nach Entstehung der entsprechenden Alkylthio- bzw. -dithiophosphate durch Wasserstoffanlagerung oder Schwefelwasserstoffabspaltung nach Reaktion mit H<sub>2</sub>O kommt es zu einer Rekombination der Moleküle mit den ebenfalls aus den DTP's gebildeten Alkoholen als Kondensationsreaktion unter H<sub>2</sub>O-Abspaltung. Diese Reaktionen führen zu Trialkylthiophosphaten und Trialkyldithiophosphaten (s. Abb. 45).

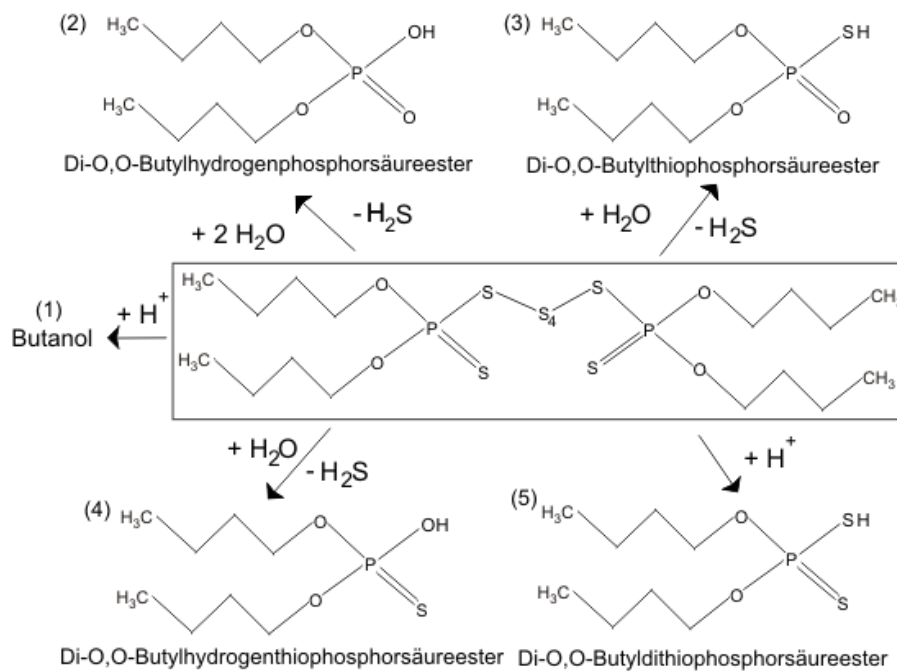


Abb. 45: Zerfallschema des Dithiophosphats ZBDP

Aus dem Vulkanisat mit ZPDP und TBBS werden als Hauptkomponenten zusätzlich zu den Zerfallsprodukten des TBBS ( $\text{CS}_2$ , Isopropanol, tert. Butylamin, Benzothiazol) die Reaktionsprodukte des DTP und die in der Beschleunigerpräparation (Handelsprodukt) enthaltenen Nebenkomponenten wie Cyclohexylamin emittiert. (s. Abb. 46 und 47).

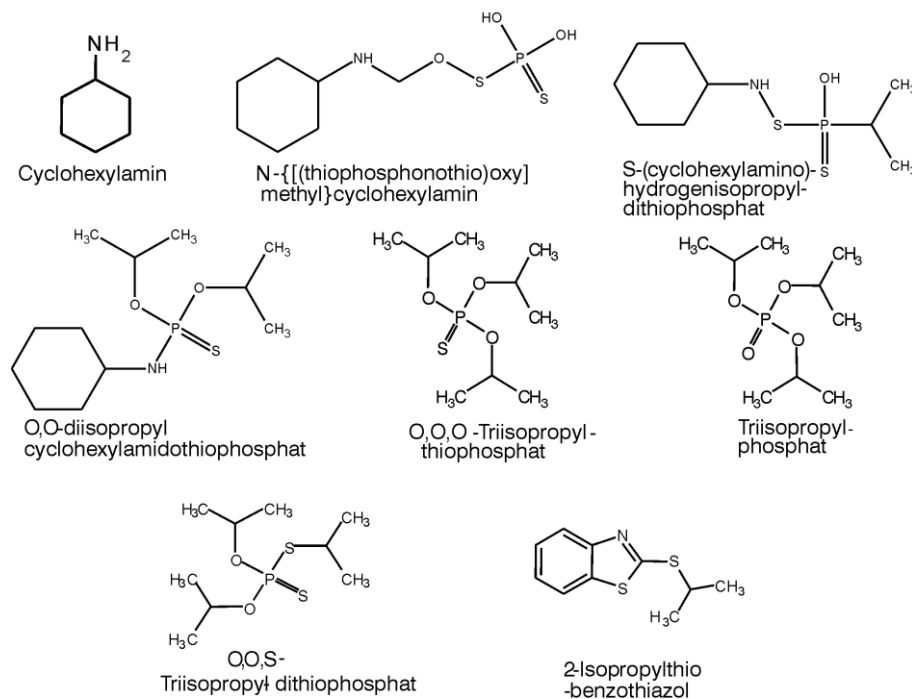


Abb. 46: Identifizierte Reaktionsprodukte der TDS-GC-MS-Analysen des Modellvulkanisats mit ZPDP (Isopropyl)

Für die Entstehung der Kombinationsprodukte der DTP-Spaltprodukte mit dem beigemischtem Cyclohexylamin sind folgende Mechanismen vorstellbar. Das O,O-Diisopropylcyclohexylamidophosphat (Produkt VOC 4 und FOG 5) ist durch eine H<sub>2</sub>S-Abspaltung aus dem Amin und dem abgespaltenen Thiophosphatrest möglich.

Für das N-[thiophosphonothio(oxymethyl)cyclohexylamin] (Produkt FOG 1) muss von einem Folgeprodukt des Cyclohexylamin ausgegangen werden, welches nach Zietlow [47] zu Cyclohexylformamid reagiert. Durch eine weitere Reaktion während der Vernetzung bzw. in der Gasphase nach Ausdampfen mit dem Dihydroxydithiophosphatrest entsteht die detektierte Verbindung.

Die Bildung des S-(Cyclohexylamino)-hydroxyisopropylidithiophosphat (Produkt FOG 4) kann theoretisch durch das Vorliegen der Beschleunigerkomponenten während der Vernetzungsreaktion als Radikale erfolgen.

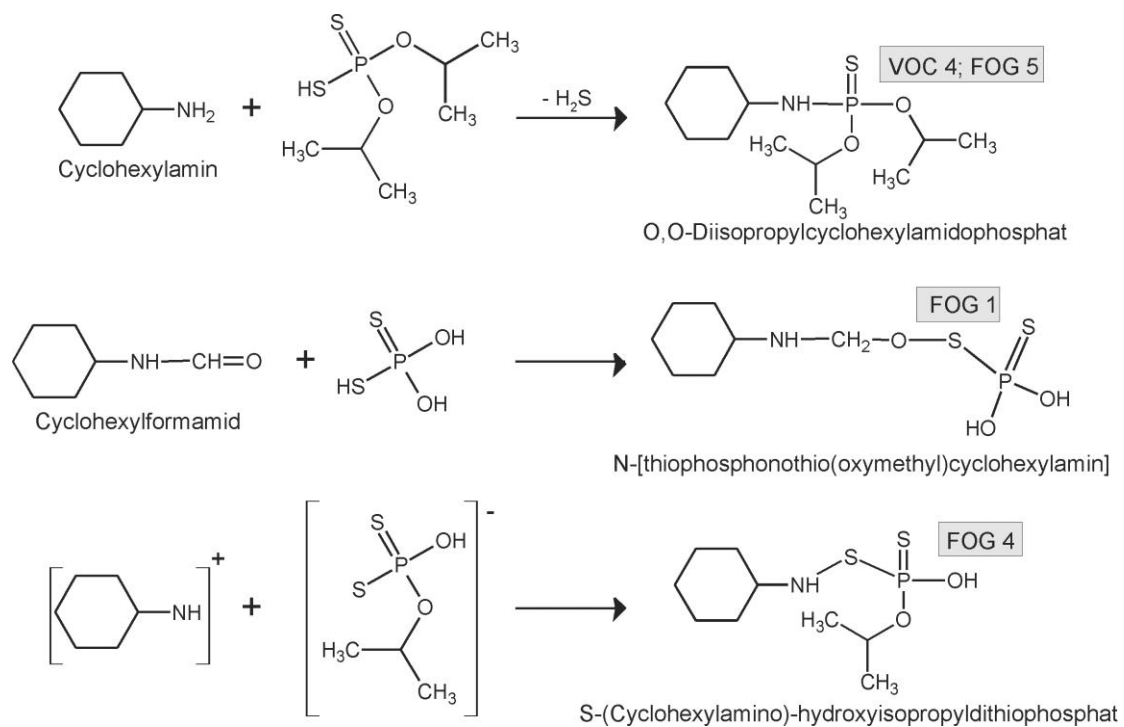


Abb. 47: Reaktionsmechanismen der detektierten Cyclohexylamin-Thiophosphorverbindungen

Aus dem Vulkanisat mit TBBS und ZODP entstehen neben CS<sub>2</sub> und tert. Butylamin aus dem Sulphenamid TBBS als Hauptkomponenten die Reaktionsprodukte des ZODP (Vgl. Abb. 48 und 49).

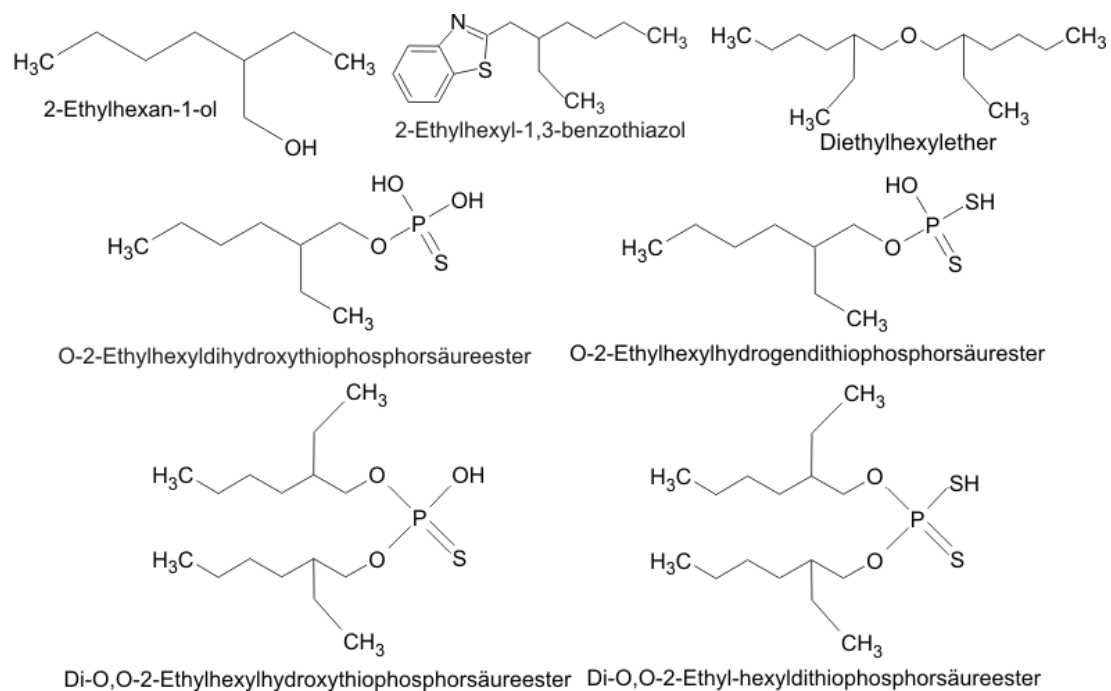


Abb. 48: Identifizierte Reaktionsprodukte der TDS-GC-MS-Analysen des Modellvulkanisats mit ZODP/TBBS

Der abgespaltene Alkohol aus dem DTP (2-Ethylhexan-1-ol) stellt einen großen Anteil der Emissionen dar. So entsteht bei beiden Ausdampftemperaturen der 2,2-Diethylhexylether als Folgeprodukt nach Zerfall des ZODP's durch Kondensation aus zwei Molekülen des Alkohols (siehe Zerfallschema in Abb. 49).



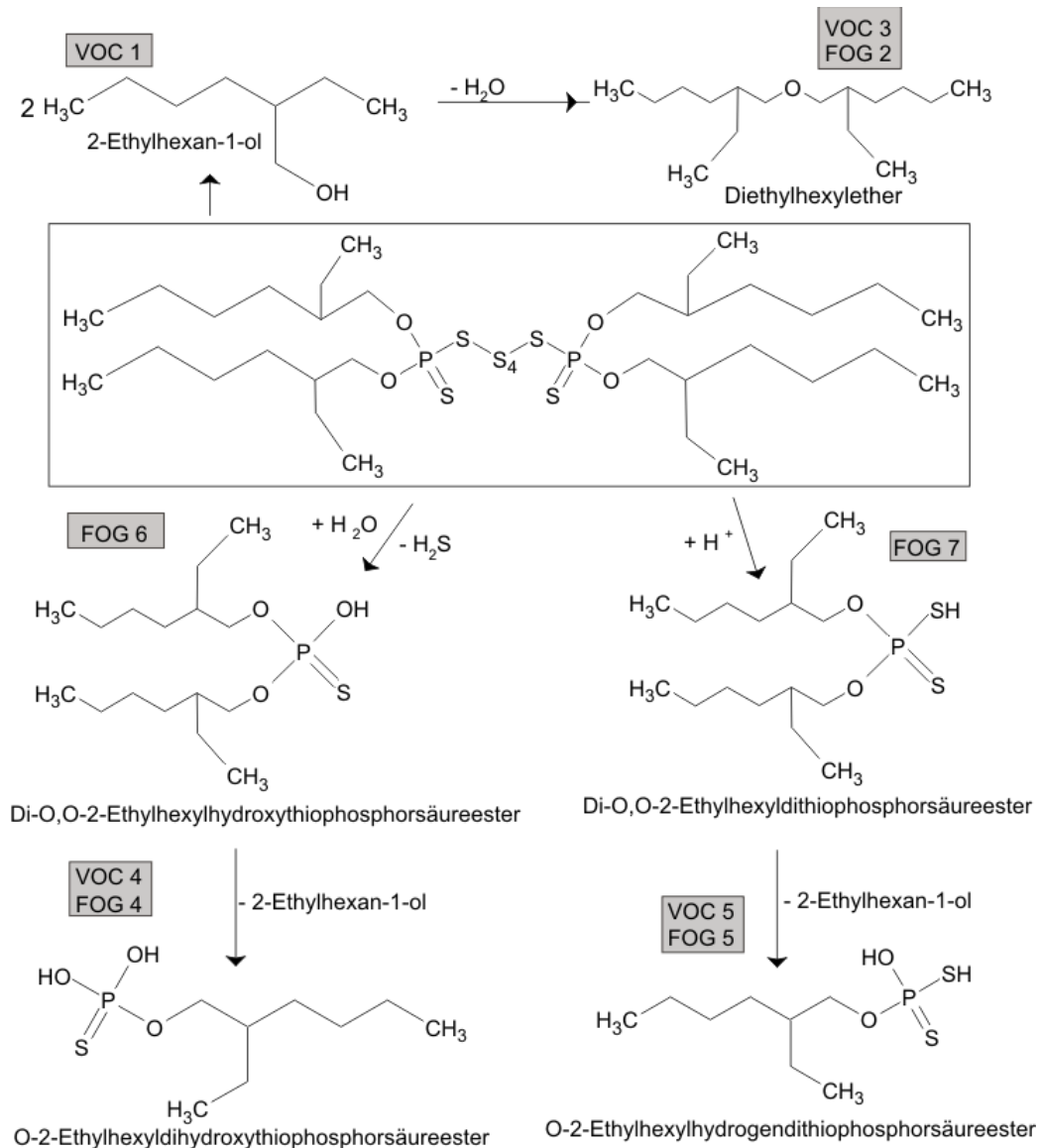


Abb. 49: Zerfallschema des DTP ZODP

Bei Gegenüberstellung der quantitativen Ergebnisse einzelner Messreihen in mg Emission pro mmol Dithiophosphat in Abbildung 50 ist unter Berücksichtigung der molekularen Struktur der DTP's ersichtlich, dass die Emission von der Alkylkettenlänge beeinflusst wird, wie auch schon der Vergleich der GC-Chromatogramme zeigt. Auch nach der halbquantitativen Auswertung der TDS-Analyse mittels externen Standards bestätigen sich die Ergebnisse der Emissionen in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge des entsprechenden DTP.

Nur das ZODP mit Ethylhexyl-Alkylgruppen im Molekül erreicht das Emissionsniveau der Vergleichsmischung mit der Vernetzer-Kombination Sulphenamid/Thiuram TBBS/TBzTD. Der hohe Messwert dieses Vulkanisats in der TDS-FOG-Analyse resultiert aus dem Spaltprodukt Ethylhexanol und dessen sekundären Reaktionsprodukten. Diese Verbindungen lassen sich unter den gegebenen Parametern der Analyse für schwerer flüchtige Emissionen vermehrt detektieren. Die Kondensationsaffinität ist aber gering, wie der Messwert der Fogging-Analyse zeigt. Aus der detektierten Abnahme der Emissionen mit

zunehmender Alkylkettenlänge lässt sich entsprechend der Siedepunkte der Spaltprodukte folgende Reihe erstellen.

**ZPDP > ZBDP >>> ZODP = "MR 2" (TBBS, TBzTD)**

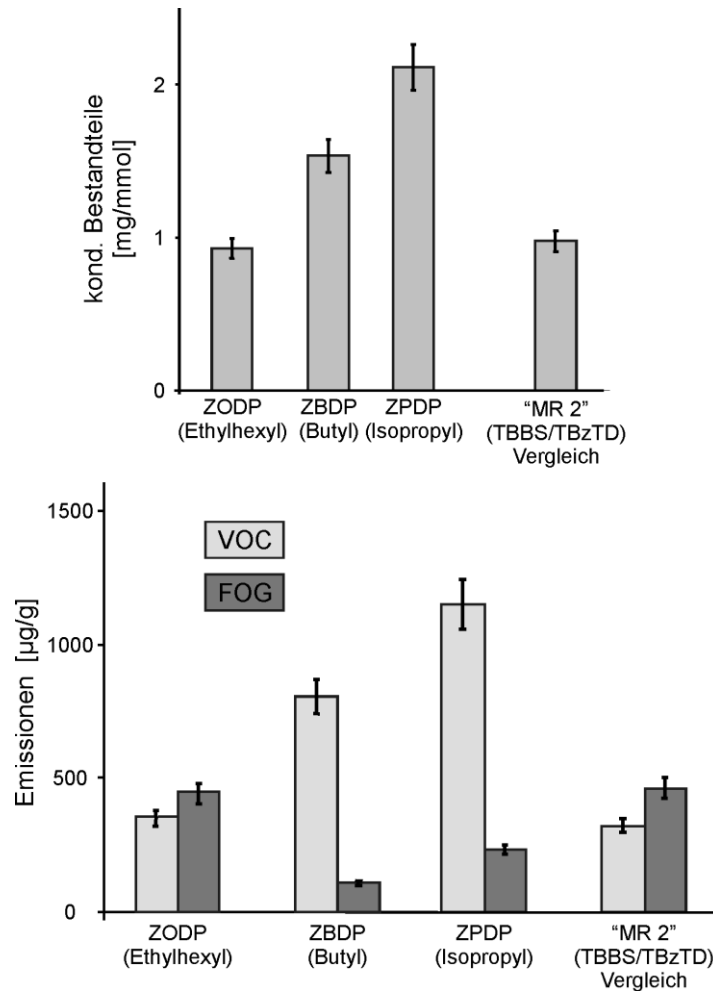


Abb. 50: kondensierbare Bestandteile und Emissionen nach TDS-GC-MS der "MR5"-Dithiophosphatvulkanisate

### Peroxide

Im Chromatogramm der TDS-FOG-Analyse (Abb. 51) für schwerer flüchtige Verbindungen der Mischung "M3" mit "DABT" sind außer dem in der VOC-Analyse identifizierten Zerfallsprodukt des Peroxids das 4,6-Bisallyloxy-3,3,5-triazin-2-ol, Reste des Peroxids selbst (2,4-Bis-(allyloxy)-(6-tert. butylperoxy)-1,3,5-triazin), die Nebenkomponente "TAC" und dessen Umlagerungsprodukt "TAIC" sowie einige Kohlenwasserstoffe zu detektieren.

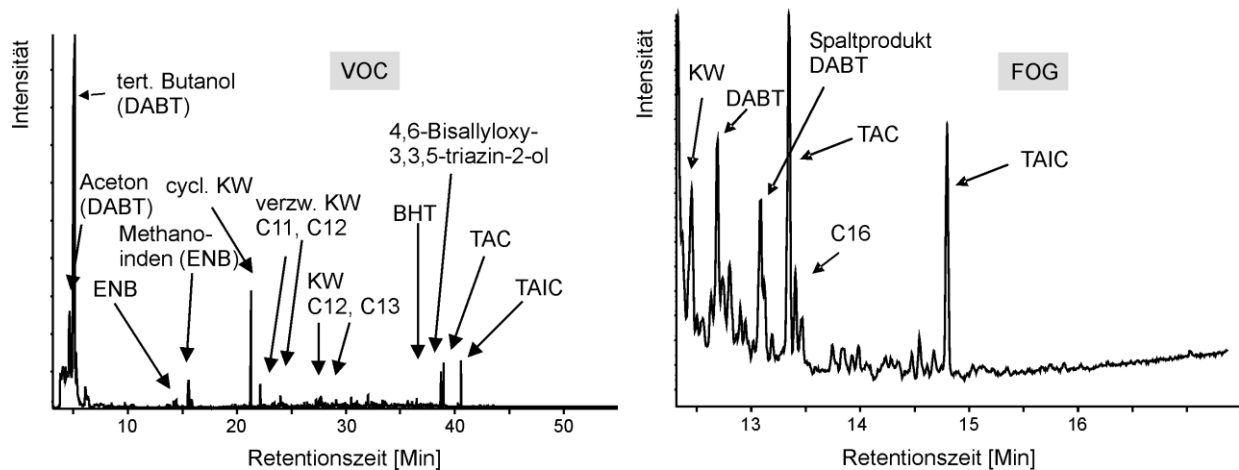


Abb. 51: TDS-VOC und TDS-FOG-Chromatogramm (TIC) der "MR3"-Mischung mit "DABT"

Nach Auswertung der MS-Spektren der TDS -Analyse des emissionsärmsten Vulkanisats mit DABT/TAC sind neben den Verbindungen aus dem Kautschuk Ethyldennorbornen und dessen Zersetzungsprodukte, BHT (Stabilisator) bzw. aus dem zugemischten Weichmacher verschiedene Kohlenwasserstoffe ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ) einige Verbindungen zu finden, die dem eingesetzten peroxidischen Vernetzer zuzuordnen sind. Neben dem für Peroxide typischen Spaltprodukt tert. Butanol sind weitere Reaktionsprodukte des Aktivators 4,6-Bisallyloxy-3,3,5-triazin-2-ol und 2,4-bis-(allyoxy)-(6-tert. butylperoxy)-1,3,5-triazin, der Aktivator TAC selbst und dessen Umlagerungsprodukt TAIC zu finden.

Der Nachweis der verschiedenen detektierten Verbindungen des Co-Agens (Aktivator) gelang durch eine TDS-GC-MS-Analyse der reinen Verbindungen TAC. Es lassen sich beide Verbindungen (TAC und TAIC) nebeneinander nachweisen (Abb. 52). Ausgehend vom Mechanismus der Peroxidvernetzung und den Ergebnissen der Thermodesorptionsanalysen wurde ein Zerfallschema der im technischen Produkt (DABT/TAC) enthaltenen Verbindungen erstellt.

Die einzelnen Massendifferenzen ergeben sich aus der Fragmentierung mit  $m/z$  194 durch die Abspaltung einer Methyl-,  $m/z$  168 einer Propyl- und  $m/z$  154 einer Allyloxygruppierung. Im unteren Massenbereich sind die Massen  $m/z$  29 für 2 Ethyl,  $m/z$  41 für  $C_3H_8$  und  $m/z$  56 für die Allyloxyfunktion zu finden. Die Massenspektren der Verbindungen TAC und TAIC aus den TDS-GC-MS-Analysen des Vulkanisats mit DABT sind im Anhang (Abb. A11) zu finden.

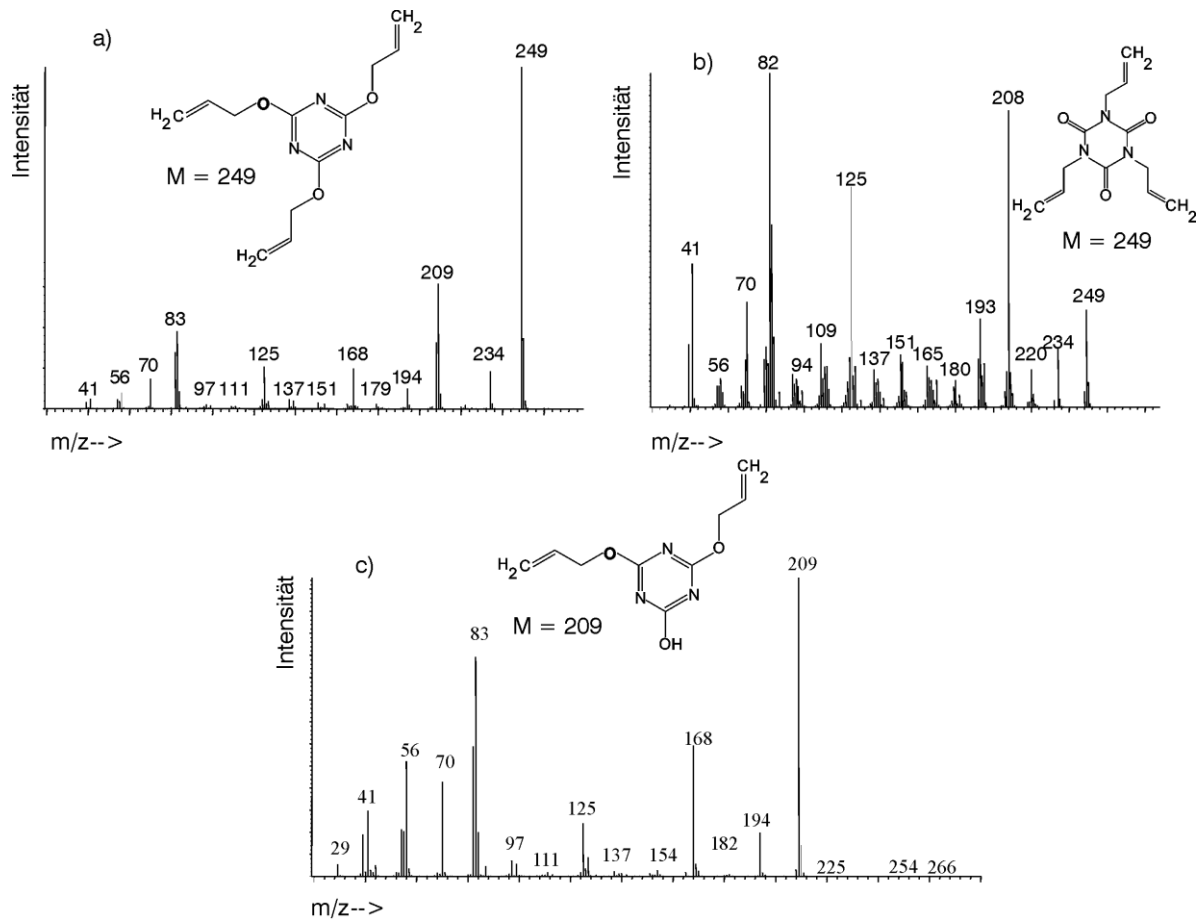


Abb. 52: a) MS-Spektrum des Moleküls TAC aus der GC-MS-VOC-Analyse des reinen TAC  
 b) MS-Spektrum des Moleküls TAIC aus der GC-MS-VOC-Analyse des reinen TAC  
 c) Spektrum des Zerfallprodukts 2,4-Bisallyloxy-1,3,5-triazin-2-ol der GC-MS-VOC-Analyse des Vulkanisats mit DABT

Neben diesen genannten Reaktionen bei der Vernetzung mit Coagenzien ergibt sich im Fall des Triallylcyanurats TAC noch eine weitere. Bei erhöhten Temperaturen, wie während der Vernetzung, lagert sich das TAC zum TAIC Triallylisocyanurat um. Auch das TAIC wird als Coagens für die peroxidische Vernetzung verwendet, und reagiert analog zum TAC. Die Umlagerung ist detailliert in der Abbildung 53 zu sehen, und verläuft sinngemäß zum ersten Reaktionsschritt der Claisen-Umlagerung. Die zwei weiteren nötigen intramolekularen Reaktionen zum TAIC erfolgen analog zum abgebildeten Reaktionsschema.

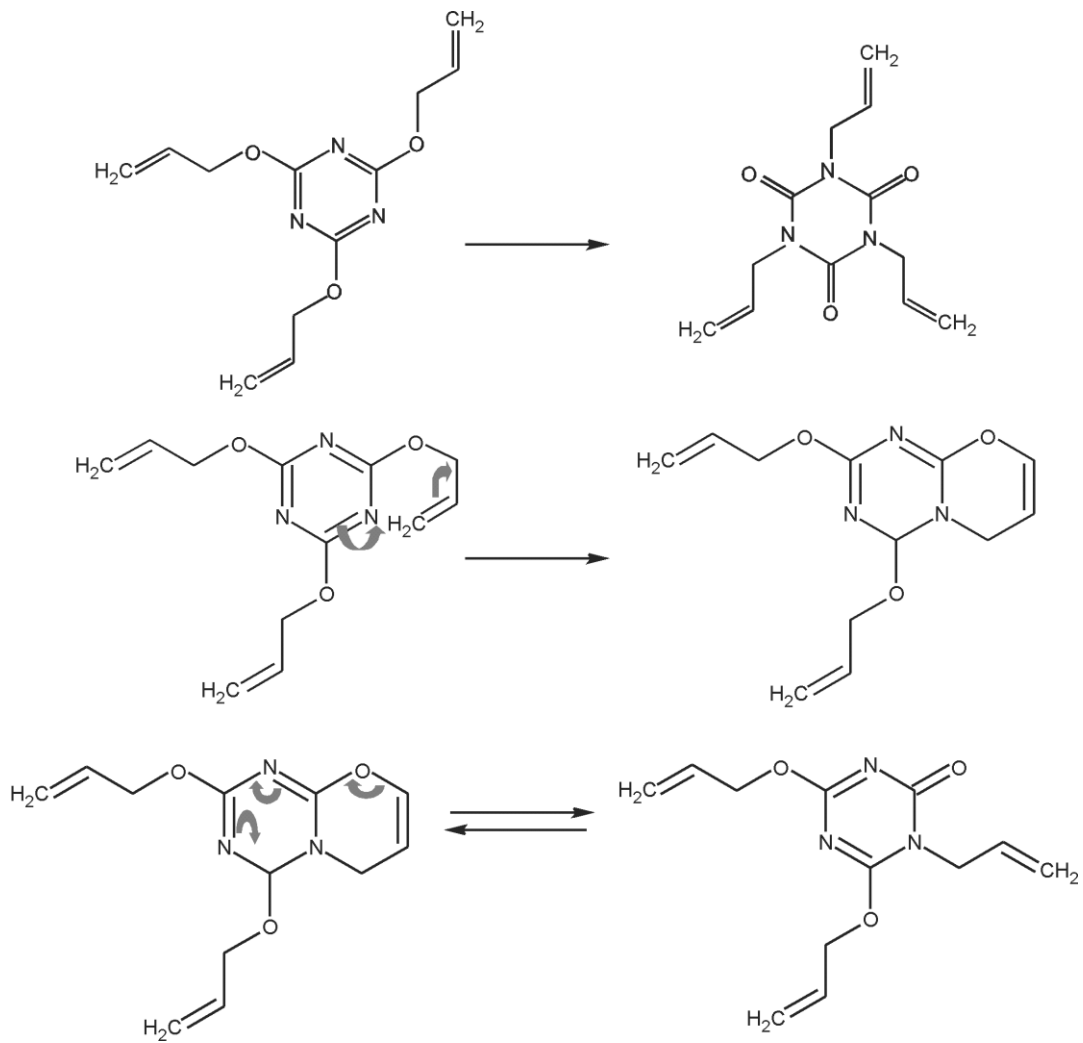


Abb. 53: Reaktionsschema der Umlagerung des Coaktivators TAC zu TAIC (Die Umlagerung verläuft insgesamt 3-fach, für jede Allyloxyfunktion)

Ausgehend von den im Kapitel 4.1.4 beschriebenen Mechanismen der Peroxidvernetzung und den Ergebnissen der Thermodesorptionsanalysen ergibt sich insgesamt das Zerfallschema für 2,4-Bisallyloxy-6-tert.butylperoxy-1,3,5-triazin, welches die Hauptkomponente des "DABT" darstellt, gemäß Abbildung 54.

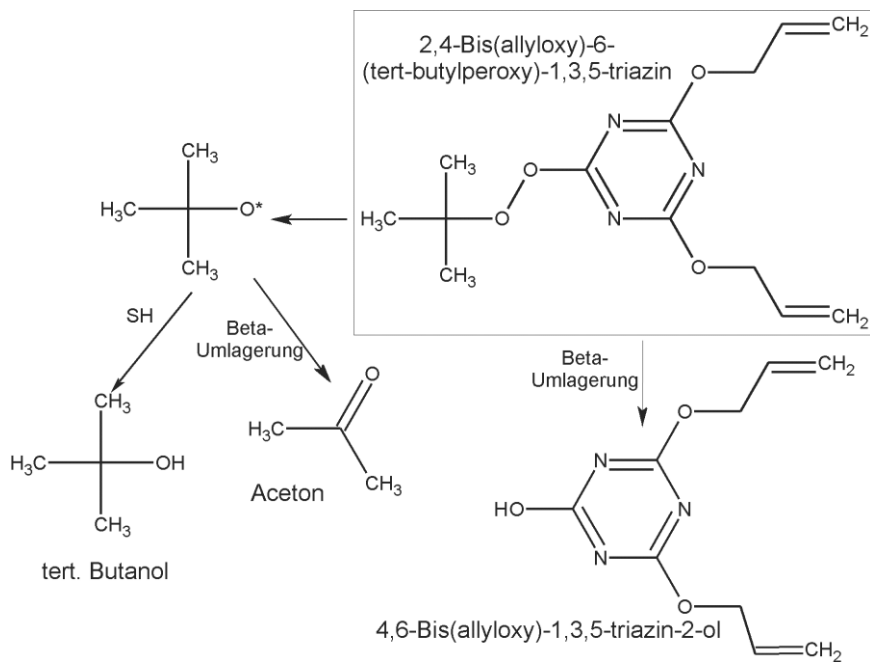


Abb. 54: Zerfallschema der Verbindung 2,4-Bisallyloxy-6-tert.butylperoxy-1,3,5-triazin aus DABT/TAC

Der multifunktionale Peroxidvernetzer "TBPC" führt in der VOC-TDS-GC-MS Analyse des EPDM-Vulkanisats "M3" zu einem Chromatogramm (Abb. 53) mit zahlreichen Signalen, die zu einem großen Teil dem enthaltenen Nebenprodukt 1,4-Bis (tert. butylperoxyisopropylbenzol) (DIPP) und der Hauptkomponente tert. Butyl-3-isopropenylcumylperoxid (TBPC) zuzuordnen sind, wie die Zerfallsmechanismen zeigen. Neben den Spaltprodukten aus der Vernetzungsreaktion sind die Komponenten 1,3 Diisopropenylbenzol und 1,3 Diisopropylbenzol zu erwähnen, die dem Zerfall der beiden Peroxidkomponenten nicht zugeordnet werden können, die aber vermutlich als Restgehalt aus der Herstellung des Entwicklungsproduktes "TBPC" stammen.

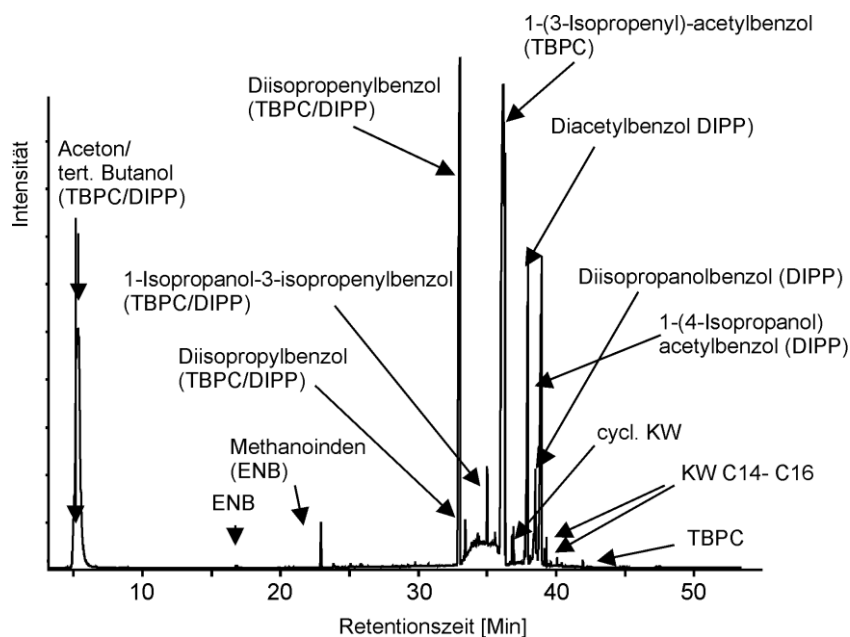


Abb. 55: TDS-VOC-Chromatogramm der EPDM-Mischung "M3" mit "TBPC"

Der größte Teil der detektierten Verbindungen aus "TBPC" sind der Verunreinigung "DIPP" zuzuordnen, sodass eine entsprechende Aufreinigung des hier als Versuchprodukt eingesetzten "TBPC" eine Verbesserung des Emissionspotentials erwarten lässt. Die Zerfallschemen der Komponenten des Vernetzers "TBPC" sind in den folgenden Abbildungen 56 und 57 zu sehen.

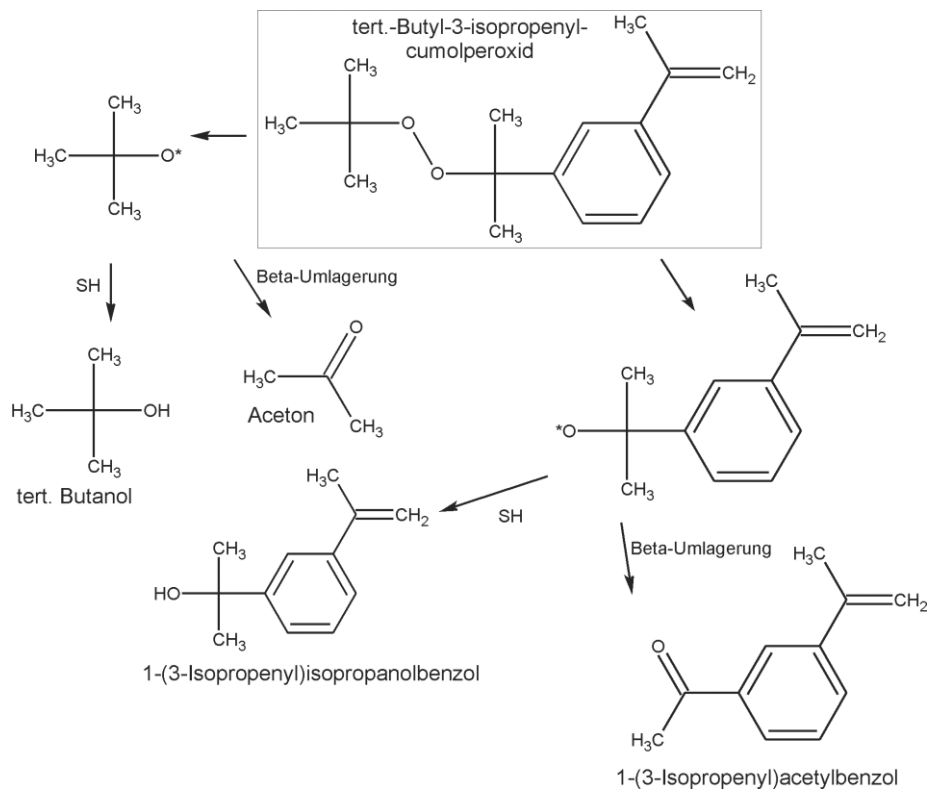


Abb. 56: Zerfallschema der Hauptkomponente tert. Butyl-3-isopropenylcumylperoxid aus dem Peroxid "TBPC"

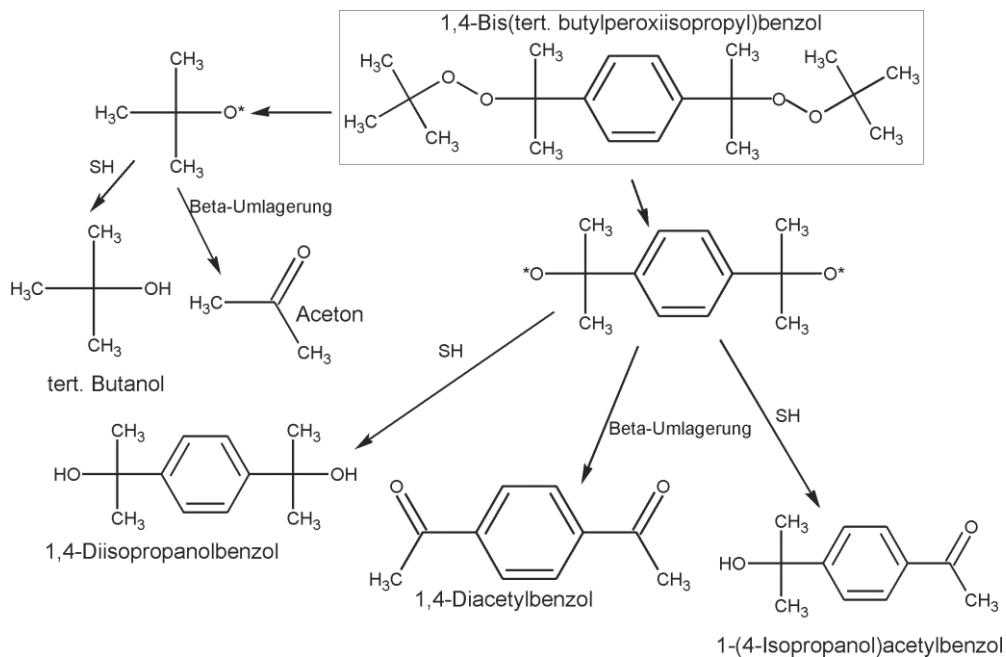


Abb. 57: Zerfallschema der Nebenkomponente Di-(tert. Butylperoxyisopropyl)benzol aus dem Peroxid "TBPC"

Die Analyse der "MR3"-Mischung mit "TBPCH" ergibt zahlreiche Signale der Polymermatrix. Aus dem Peroxid wurden die typischen Spaltprodukte Aceton, tert. Butanol und 3,3,5-Cyclohexanon identifiziert.

Mit Hilfe der Ergebnisse der TDS-GC-MS Analysen lässt sich der in Abb. 58 dargestellte Zerfallmechanismus des 1,1-Bis-tert.butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan ("TBPCH") partiell bestätigen. Die restlichen Spaltprodukte des Peroxids lassen sich auf Grund minimalen Vorkommens oder zu geringer Nachweisempfindlichkeit nicht registrieren.

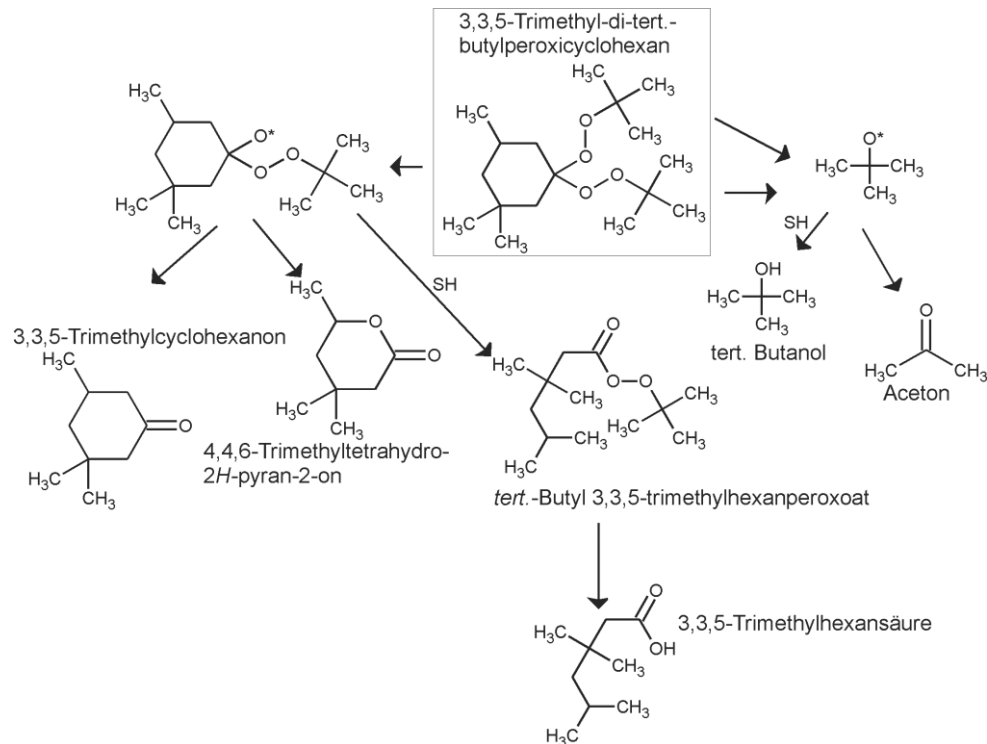


Abb. 58: Zerfallschema des Peroxids "TBPCH" [79]

Die Analysen der "MR3"-Mischung mit dem bifunktionellen Peroxid 2,5-Dimethylhexan-2,5-di-tert. butylperoxid "DBPH" zeigt neben den bereits o. a. flüchtigen Bestandteilen der Polymermatrix zahlreiche Spaltprodukte des Peroxids in Form von Ketonen und Alkoholen (Abb. 59). Im Einzelnen handelt es sich um Aceton, tert. Butanol, tert. Amylalkohol, 2,2-Dimethylbutanol und 2,2-Dimethylhexandiol.



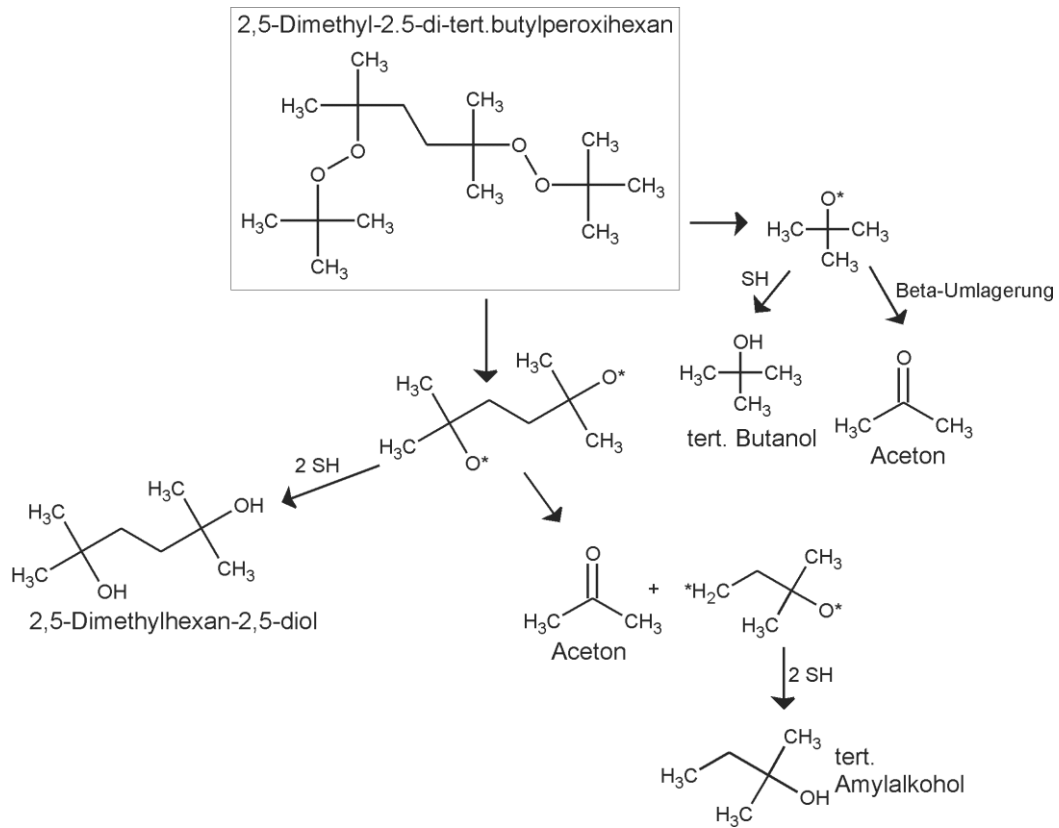


Abb. 59: Zerfallschema des Peroxids "DBPH" [79]

Die qualitative Auswertung der VOC-Analyse des "MR3"-Vulkanisats mit Dicumylperoxid "DCP" ergibt zahlreiche Reaktionsprodukte des Peroxids. Hervorzuheben sind die in hohen Intensitäten auftretenden Verbindungen Acetophenon, Phenylpropanol (Cumylalkohol) und Methylstyrol (Abb. 60).

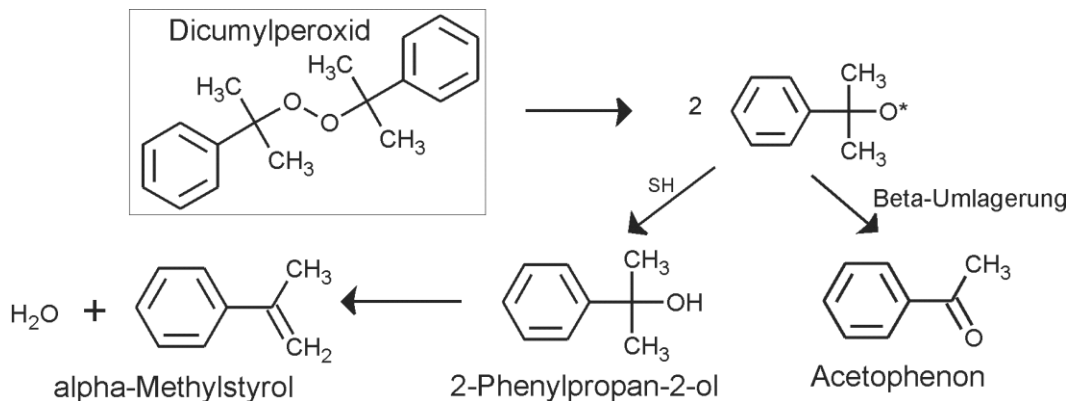


Abb. 60: Zerfallschema des Peroxids "DCP" [79]

Folgerichtig aus der qualitativen Auswertung der GC-MS-Analysen liegen die quantitativen Ergebnisse der Vulkanisate des monofunktionalen Peroxids und auch des formal bifunktionalen Peroxids TBPTC weit über der Masse an kondensierbaren Emissionen der Referenzmischung, während die Proben des bifunktionalen Peroxids DHBP und des DABT/TAC mit Aktivator bereits das Niveau des Vergleichsvulkanisats erreichen (Abb. 61).

Bei erhöhter Messtemperatur von 120 °C ergeben sich sogar Werte unterhalb des Schwefelvulkanisats.

Wird der Gehalt an reinem Peroxid gegenüber den kondensierbaren Emissionen aufgetragen lässt sich eine Tendenz der Emissionssteigerung pro eingesetzte molare Menge an Peroxid erkennen. Die Vernetzungschemikalie DABT/TAC erzielt ein sehr gutes Ergebnis von 0,35 mg Emission pro g eingesetztem Vulkanisat bei 23,7 mmol enthaltenem Peroxid.

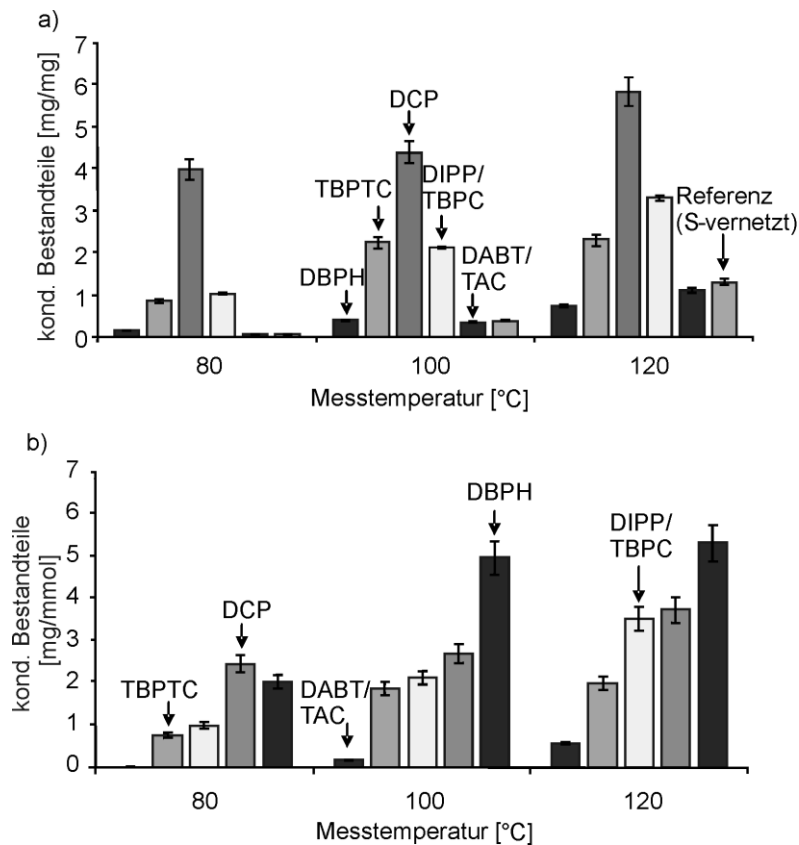


Abbildung 61: a) kond. Bestandteile in mg/g der optimierten Vulkanisate mit Peroxidvernetzervariation

b) kond. Bestandteile in mg/mmol der optimierten Vulkanisate mit Peroxidvernetzervariation in Abhängigkeit des Peroxydgehalts

Bei Betrachtung der Ergebnisse fällt weiterhin auf, dass das multifunktionale Peroxid "TBPC" gegenüber den bifunktionellen Peroxiden wie z.B. "TBPC" und "DBPH" keine Vorteile im Fogging-Test aufweist. Dies gilt insbesondere bei Messtemperaturerhöhung. Die Mischungen mit dem monofunktionalen "DCP" ergeben insgesamt die höchsten Werte. Den von der Industrie im Allgemeinen geforderten Grenzwert von 1mg Emissionen pro g Probe bei 100 °C Messtemperatur halten in den ausgewählten Mischungen nur die Peroxide "DBPH" und "DABT" ein. Dieses Verhalten resultiert einerseits aus der pro mmol freigesetzten Masse an Emissionen und andererseits aus der unterschiedlichen Vernetzungseffizienz. Peroxide mit einer hohen Vernetzungseffizienz profitieren von einer vergleichsweise geringen notwendigen Konzentration für das Erreichen einer entsprechenden Vernetzungsdichte.

Das quantitative Ergebnis der TDS-Analyse von allen nach Drehmoment der Rheometermessung normierten peroxidisch vernetzten Vulkanisaten, zeigt ein gemäß den FOG- und VOC-Werten ähnliches Emissionsverhalten wie im Test der kondensierbaren Bestandteile. Der VOC-Wert, der hier bei 90 °C Ausdampftemperatur und als Toluoläquivalent aus den Peakflächen der registrierten Einzelkomponenten ermittelt wird, liegt für alle Peroxydsysteme über dem Schwefelvulkanisat. Dies Ergebnis korreliert methodenbedingt insbesondere für die Systeme mit "DABT" und "DBPH" nicht mit den Ergebnissen der Fogging-Messungen bei 100 °C Ausdampftemperatur, da sich durch ungleiche Responsefaktoren eine unterschiedliche Wiederfindung ergibt.

Der FOG-Wert, welcher dem Hexadecanäquivalent aus den Peakflächen der einzelnen detektierten Komponenten bei einer Ausdampftemperatur von 120 °C entspricht, korreliert besser mit den Ergebnissen des Fogging-Tests, da es sich bei den bestimmten Komponenten um schwerer flüchtigere Komponenten handelt.

Aus den normierten Werten und auch aus den Werten der absoluten emittierten Anteile bei nach Drehmoment normierten Vernetzungsdichten der Modellvulkanisate ergibt sich für das Emissionsverhalten insgesamt die Reihenfolge:

**"DABT" < "DBPH" < "TBPCH" < "TBPC" < "DCP"**

Zur Übersicht ist die quantitative Auswertung der VOC-Analysen unter Berücksichtigung der Hauptreaktionsprodukte bzw. emittierten Verbindungen mit Ursprung der Peroxide bezogen auf die EPDM-Mischung "MR3" bei nach Drehmoment normierter Vernetzungsdichte in Tabelle 11 zusammengestellt. Die Quantifizierungen entsprechen den Toluoläquivalenten gemäß VDA 278.

Tabelle 11: Quantitative Abschätzung der emittierten Verbindungen mit Ursprung der Peroxide als Toluoläquivalente aus der VOC-Analyse der EPDM-Vulkanisate "M3".

Peroxid	Substanz	Konzentration in ( $\mu\text{g}/\text{mmol}$ )	Anteil an Gesamtemission in %
TBPTC	Aceton	49.8	1.2
	tert. Butanol	779.0	19.0
	3,3,5-Trimethylcyclohexanon	52.1	1.3
DHBP	Aceton	72.9	0.8
	tert. Butanol	1228.2	14.1
	tert. Amylalkohol	313.7	3.6
DCP	$\alpha$ -Methylstyrol	78.3	1.4
	2-Phenylpropanol	439.0	8.0
	Acetophenon	1699.9	30.9
TBPC <sup>1)</sup>	Aceton	n. q.	n.q.
	tert. Butanol	1079.4	22.2
	Diisopropenylbenzol	791.3	16.3
	Diisopropylbenzol	28.4	2.2
	Diacetylbenzol (DIPP)	293.7	6.0
	Diisopropanolbenzol (DIPP)	113.1	2.3
	Isopropenylbenzol	876.8	18.0
	1-(4-Isopropenyl)acetylbenzol	1110.6	22.8
	1-(4-Isopropanol)acetylbenzol	462.2	9.5
DABT <sup>2)</sup>	Aceton	45,5	3.1
	tert. Butanol	153.4	10.5
	4,6-Bis-(allyloxy)-1,3,5-triazin-2-ol	17.5	1.2
	TAC	11.3	0.8
	TAIC	11.1	0.8

n.q.: nicht quantifiziert - zu geringe analytische Auflösung

<sup>1)</sup>enthält DIPP als Nebenprodukt <sup>2)</sup>enthält TAC als Nebenprodukt

### 5.3.6 Verarbeitungshilfsmittel

Aus der Gruppe von Verarbeitungshilfsmitteln wurde ein Polyether aus langkettigen Alkoholen bezüglich seiner Auswirkung auf das Emissionsverhalten von Elastomeren untersucht. Der polymerisierte Ether aus langkettigen Alkoholen ist in Wasser, und somit in polaren Systemen wie die Elastomermatrix praktisch unlöslich. Aus diesem Grund ist ein vermehrtes Ausdampfen und eine erhöhte Emission aus dem Vulkanisat mit VH zu erwarten.

Die Zusammensetzung des untersuchten Vulkanisats entspricht der Modellrezeptur "MR7" mit einem schwerflüchtigen paraffinischen Weichmacheröl, und 2 phr der Verarbeitungshilfe. Sowohl in der Messreihe des Fogging-Tests der kondensierbaren Bestandteile, als auch in der quantitativen TDS-GC-MS-Analyse wurde eine Erhöhung der Messwerte gegenüber der Modellrezeptur festgestellt. Die verantwortlichen Verbindungen konnten allerdings nicht in den GC-Chromatogrammen detektiert werden. Eine Analyse der reinen Chemikalie mittels TDS-GC-MS ergab vor allem Reaktionsprodukte wie langkettige Alkohole, Ketone und Aldehyde. Da die verantwortlichen Substanzen im schwerflüchtigen Bereich liegen, wurde das Kondensat des DIN-Tests mittels FT-IR und GC-MS untersucht. Schon im FT-IR-Spektrum sind Schwingungen der Molekülgruppierungen von Alkoholen und Ketonen zu

sehen (siehe Anhang Abb. A12). Die GC-MS-Analyse erbrachte dann durch eine Überlagerung der entsprechenden Chromatogramme mit der Analyse der Modellrezeptur die Erkenntnis der verantwortlichen Substanzen. Neben Hexadecanol als Hauptkomponente sind langkettige gesättigte, sowie langkettige ungesättigte Alkohole als auch aromatische Alkohole zu finden. Das Ergebnis der quantitativen Analyse kondensierbaren Bestandteile sowie die überlagerten Chromatogramme mit Zuordnung der Reaktionsprodukte ist in der folgenden Abbildung 62 dargestellt.

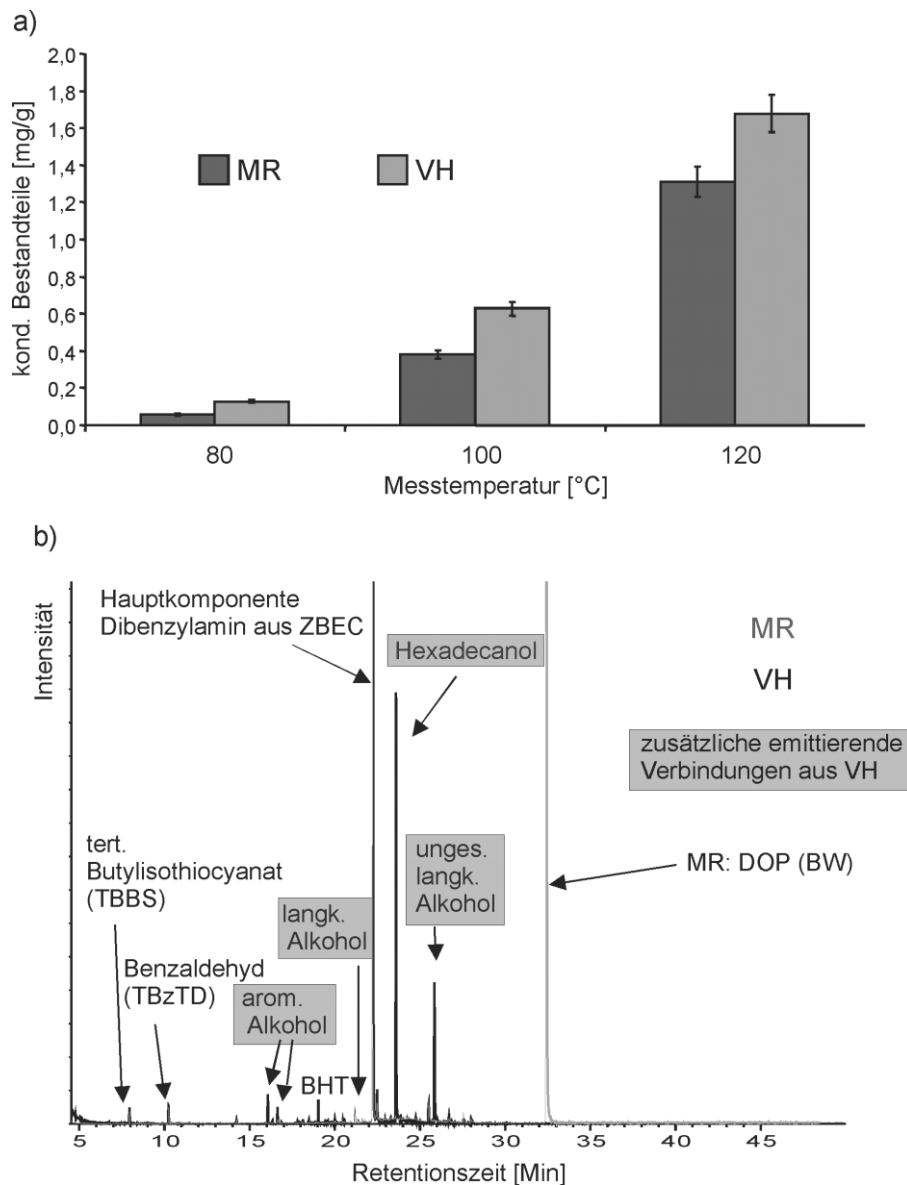


Abb. 62: a) Emissionserhöhung der kondensierbaren Emissionen durch VH;  
 b) GC-MS-Analysen der eluierten Kondensate mit Zuordnung der identifizierten Emissionsbestandteile

## 5.4 Einfluss von Umgebungsbedingungen und Verarbeitungsparametern auf das Emissionsverhalten

### Umgebungsbedingungen

#### Ausdampfzeit

Der Faktor der Messzeit im Fogging-Test ist unter dem Aspekt der maximalen Menge an ausdampfenden und kondensierbaren Bestandteilen von Vulkanisaten interessant, da mit leichtflüchtigen Bestandteilen wie dem untersuchten naphthenischen Weichmacheröl eine Auslastung (8,75 mg/g) des Anwendungsbereichs der Methode erreicht wurde. Hierfür wurde die Messreihe unter sonst gleichen Standardbedingungen (100 °C Ausdampftemperatur, 21 °C Kondensationstemperatur) mit Vulkanisaten der Modellrezeptur "MR2" durchgeführt. Wie aus der folgenden Abbildung 61 ersichtlich, wird nach 48 h ein Maximum als Grenze erreicht. Somit ist die längere Verweildauer, in diesem Fall länger als 50 Stunden, einer Elastomerprobe im Test nicht ausschlaggebend für eine maximale Emission, da im Vergleich mit anderen Vulkanisaten und Rohstoffproben weitaus höhere Messwerte erreicht wurden (Vgl. Kap. 5.3.3). Wird die Erhöhung der Emissionen in Abhängigkeit der Messzeit aufgetragen wird ersichtlich das bereits nach 56 Stunden keine Substanzen mehr aus der Elastomer emittiert werden. Die chemischen Eigenschaften der Probe, bzw. der enthaltenen Mischungskomponenten im Hinblick auf die Flüchtigkeit hat erwartungsgemäß die größte Bedeutung für die emittierten Verbindungen.

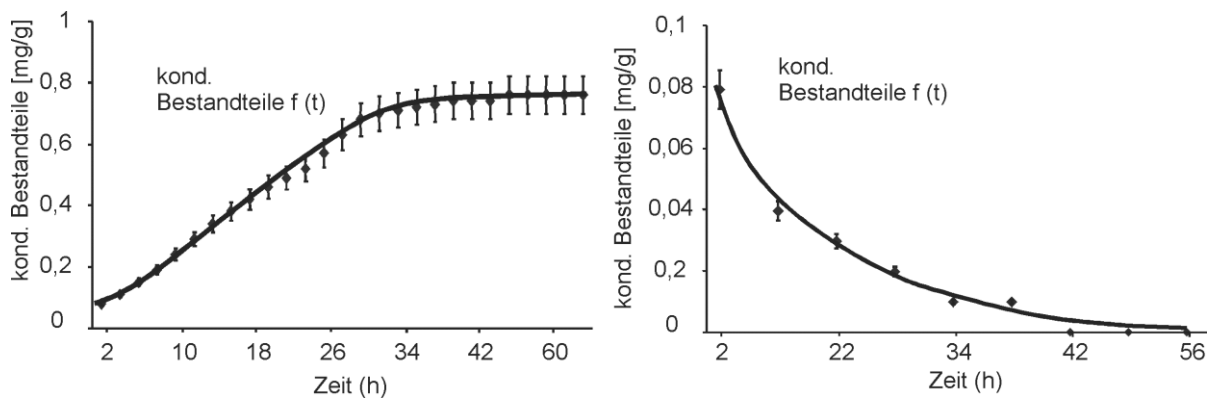


Abb. 63: Kondensierbare Bestandteile in Abhängigkeit der Ausdampfzeit (n = 2)

#### Ausdampftemperatur

Ein großer Einfluss der Messtemperatur ist anhand der Emissionserhöhung zwischen 100 und 120 °C bei zahlreichen Analysen ersichtlich. Die Messreihe von den untersuchten Vulkanisaten mit unterschiedlichen Weichmacherölen in Abhängigkeit der Heiztemperatur zeigt in Abbildung 64 einen geringen Messwert kondensierbaren Emissionen bei einer Ausdampftemperatur von 80 °C. Bei Erhöhung der Heiztemperatur von 80 auf 100 °C ergibt sich eine vermehrte Abscheidung der Emissionen von über 100 %, die Erhöhung von 100 auf 120 °C wiederum von über 100 %. Je nach Flüchtigkeit der zugemischten Weichmacheröle ist der Anstieg größer und der Kurvenverlauf dementsprechend steiler.

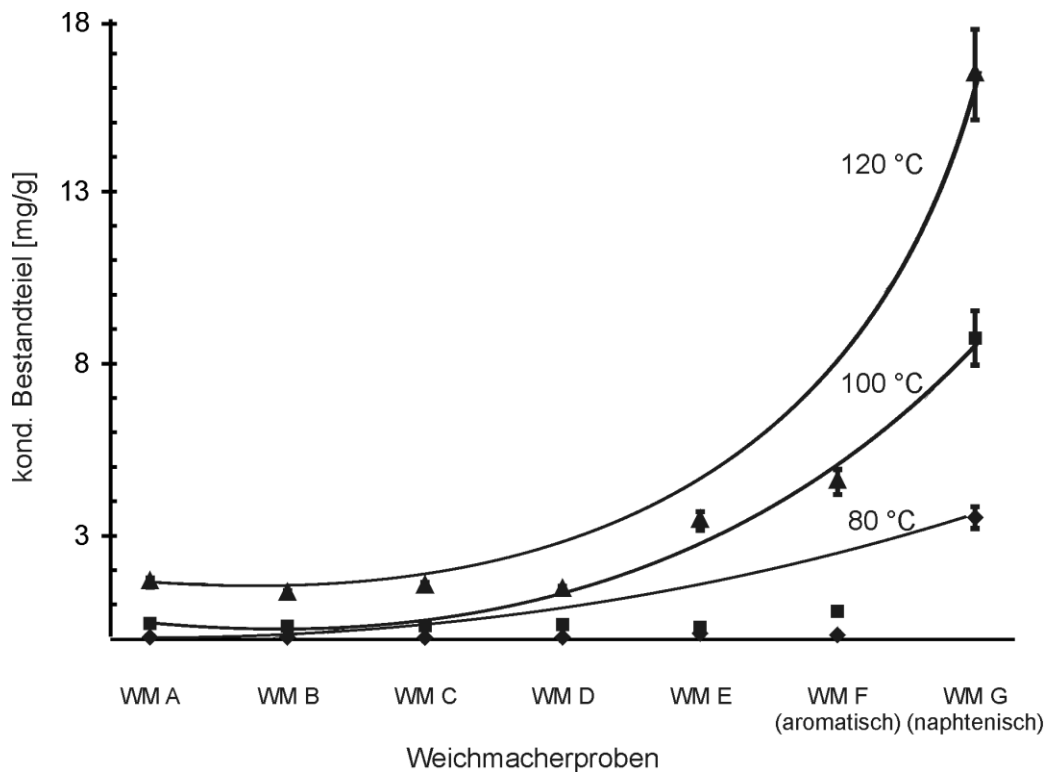


Abb. 64: Kondensierbare Bestandteile der Vulkanisate mit Weichmachervariation (WM A-E paraffinisch) in Abhängigkeit der Ausdampftemperatur (n = 4)

### Kondensationstemperatur

Die Kondensationstemperatur zur Abscheidung der Emissionen ist in der Methode auf 21 °C festgelegt, was etwa Raumtemperatur entspricht. In der heutigen industrialisierten Welt sind äußerst unterschiedliche Temperaturbereiche möglich. Mit der Wasserkühlung gemäß der Methode nach DIN 75201 ist bei sonstigen eingehaltenen Standardbedingungen (100 °C Ölbad, 16 h Laufzeit), durch Abkühlung auf 2 °C, eine minimale Kondensationstemperatur von 16 °C realisierbar. Eine gravimetrische Analyse der kondensierbaren Verbindungen bei geringerer Abscheidungstemperatur durch Wechsel des Kühlsystems war aufgrund von extrem hohen Mengen an Kondenswasser nicht durchführbar.

Die Kondensation der emittierten Verbindungen erhöht sich bei 16 °C bereits um 42 % auf 0,54 mg/g gegenüber 0,38 mg/g Probenmaterial bei Standardbedingungen. Damit bestätigt sich der große Einfluss der thermischen Eigenschaften der Mischungskomponenten im Elastomer erneut.

### Verarbeitungsparameter

#### Vulkanisationstemperatur und -zeit

In vorangehenden Arbeiten waren bezüglich des Einflusses der Vulkanisationstemperatur auf die Emissionen aus Elastomerwerkstoffen vor allem die Art und Konzentration der Zerfallsprodukte von Beschleunigern in der Gasphase von Interesse. Hierfür kamen Verbindungen wie Thiurame [41, 47] oder Sulphenamide [37] zum Einsatz. Dabei wurden die

Einflüsse der Temperatur und der Kettenlänge des aliphatischen Restes von Thiuramen auf die Konzentrationen des Dialkylamins und Schwefelkohlenstoff ansatzweise charakterisiert. Ein allgemeines Resultat war die Zunahme von Emissionen mit steigender Temperatur und abnehmender Kettenlänge des Alkylrestes der Beschleuniger [45].

Als Rahmenbedingungen der Untersuchung wurden hierfür einerseits bezüglich der Mindesttemperatur der Vulkanisation und des S-Beschleuniger-Verhältnisses gewählt.

Für Verhältnisse des Beschleunigersystems werden Begriffe wie "efficient vulcanization" (EV) angewandt. Hierbei wird auf die Anteile von Beschleunigern zu Schwefel Bezug genommen. Bei der Untersuchung eines EV-Systems mit einem S/Beschleuniger-Verhältnis von 10:1 wurde ein linearer Anstieg der Zerfallsprodukte des Thiuram-Beschleunigers TMTD in der Gasphase festgestellt.

Zur Überprüfung dieser Sachverhalte wurde die Modellrezepturen "MR1" mit dem Sulfenamid TBBS und dem Thiuram TBzTD bei Temperaturen von 160 - 200 °C bis zum  $T_{90}$ -Wert vulkanisiert. Die Messwerte der Vulkanisate der Modellrezeptur "MR1" der kondensierbaren Emissionen in Abhängigkeit der Vulkanisationstemperatur ergeben zunehmende Emissionswerte mit steigender Vernetzungstemperatur. Somit wird die Erklärung für dieses Verhalten aus den vorhergehenden Untersuchungen, dass ein längerer Zeitraum in der Presse, auch bei geringerer Temperatur, eine höhere Ausdünstung von flüchtigen Bestandteilen, bzw. Reaktionsprodukten während der Vernetzung bedeutet, auch für ein Emittieren nach der Vulkanisation bestätigt.

Daraufhin wurden weitere Mischungen hergestellt, die ebenfalls bei unterschiedlichen Temperaturen vernetzt wurden. Als Grundlage wurde die Modellrezeptur "MR2" herangezogen wobei für alle Temperaturen der gleiche Endpunkt der Vernetzungsreaktion gewählt wurde. Dieser entspricht dem 90%igen Vernetzungsgrad der Mischung bei 160°C, und liegt bei 14,9 Minuten. Während im ersten Fall die Proben vor der vollständigen Ausbildung des Netzwerkes entnommen wurden, ergibt sich hier für die Mischung bei 180 °C eine leichte, und bei 200 °C eine starke Reversion des Vulkanisationsverlaufs.

In den Analysen der kondensierbaren Emissionen ist wiederum ein Anstieg der Emissionen mit steigender Vulkanisationstemperatur zu beobachten. Die Überprüfung der Messungen mittels TDS-GC-MS-Analyse führt wiederholt zu einer Erhöhung der Emissionen mit steigender Vulkanisationstemperatur, wobei der größere Anstieg in der FOG-Methode (Ausdampftemperatur 120 °C) zu erkennen ist.

Um die Ursache der Emissionserhöhung bei höheren Vulkanisationstemperaturen zu klären, wurde von den Eluaten (siehe Kap. 10.1 Probenpräparation) der kondensierten Bestandteile des Fogging-Tests eine GC-MS-Analyse durchgeführt. Zur Veranschaulichung sind die Chromatogramme der GC-MS-Analysen übereinander gelegt. Dadurch sind zusätzliche Verbindungen in den kondensierten Emissionen der Mischung mit Vulkanisationstemperatur von 200 °C festzustellen (Vgl. Abb. 65).

Im Chromatogramm der Analyse des Fogging-Kondensats der bei 200 °C vulkanisierten Mischung sind nur wenige zusätzliche Komponenten zu erkennen. Diese sind in der Abbildung gesondert gekennzeichnet. Es handelt sich um tert.-Butylisothiocyanat aus dem Beschleuniger TBBS, Benzaldehyd als sekundäres Reaktionsprodukt durch Oxidation des Dibenzylamins aus dem Beschleuniger TBzTD, einem langkettigen Kohlenwasserstoff ( $C_{16}$ )



aus dem Kautschuk bzw. dem Weichmacheröl und möglicherweise einem polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoff (PAK) aus dem Füllstoff Ruß.

Die Zunahme der emittierten Substanzen liegt im Bereich der schwerer flüchtigen Bestandteile, wie die bei der Kondensatanalyse identifizierten zusätzlichen Substanzen ergeben. Eine Erhöhung der Vernetzungstemperatur führt somit zu einer vermehrten Zersetzung und Bildung von flüchtigen Verbindungen und zwar nicht nur aus dem Beschleunigersystem. Die Tatsache der geringeren Flüchtigkeit der erhöhten Emissionen spricht für den Sachverhalt der zuvor während der Vulkanisation ausgedampften leichter flüchtigen Verbindungen.

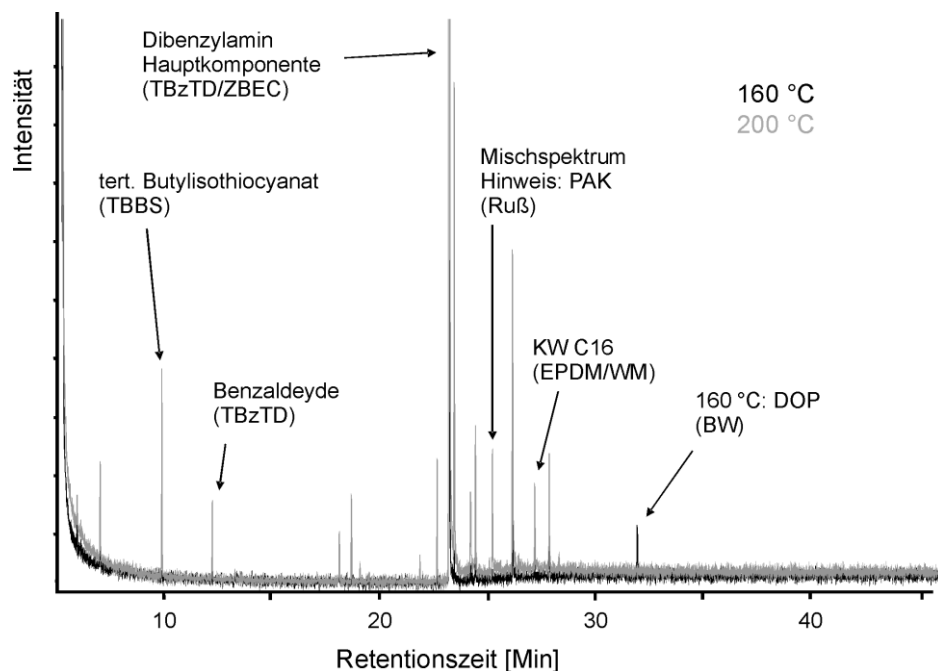


Abb. 65: GC-MS-Chromatogramme der Fogging-Kondensate der "M2"-Mischungen mit variabler Vulkanisationstemperatur bei 160 und 200°C

Es gilt in Zukunft diesen Tatbestand mittels Untersuchungen an Vulkanisaten mit anderen Schwefelbeschleuniger-Verhältnissen (z.B. einem EV- oder CV-System) zu überprüfen und ein optimales Vernetzungseffizienz-Emissions-Verhältnis zu realisieren. Nach dem jetzigen Stand des Wissens ist dem Anwender eine möglichst kurze Vulkanisation bei geringen Temperaturen zu raten, was zu einer Erniedrigung der schwerflüchtigen Emissionsprodukte führt. Für S-Systeme gilt ohnehin im Zusammenhang Vulkanisationstemperatur und Vernetzungsdichte, dass sich bei höheren Temperaturen niedrigere Vernetzungsgrade ergeben.

### Temperung

Temperungsvorgänge sind in der Praxis ein bewährtes Mittel um Gerüche und Emissionen zu reduzieren. Andererseits kann es ein Vorgang der Nachvernetzung und somit einen notwendigen Arbeitsschritt darstellen. Auch ist zu bedenken, dass eine Temperung eine thermisch-oxidative Belastung darstellt, was zu Alterungsprozessen führt. Für den Anwender kann hier insgesamt keine allgemein gültige Faustregel für die Wirkkraft und Anwendung von Temperungsvorgängen angegeben werden. Diese Untersuchung soll jedoch einen Einblick

in die Zweckdienlichkeit und die Effizienz der Temperung hinsichtlich Minimierung des Emissionspotentials von Elastomerprodukten geben.

Schon bei den Analysen der peroxidisch vernetzten EPDM-Modellvulkanisate konnte eine hohe Emissionserniedrigung durch eine Temperung von 2 h bei 120 °C erreicht werden. Um den Einfluss dieses Tempervorgangs von der Zeit darzustellen, wurden die EPDM-Modellvulkanisate mit dem emissionsreichsten Peroxid DCP über einen Zeitraum von 1 - 16 Stunden getempert, und im Fogging-Test nach Standardbedingungen untersucht. Wie in der folgenden Abbildung 66 dargestellt reduzieren sich die Emissionen nach 1 h bereits auf ca. 30 %, nach 2 Stunden auf 20 % und nach 4 Stunden auf 5 % des Ausgangswerts. Dadurch erhält die Erweiterung der Temperzeit weniger Effektivität. Nach 16 Stunden sind die kondensierbaren Bestandteile schließlich nicht mehr zu detektieren. Für den Anwender ergibt sich eine sinnvolle Zeitspanne der Temperung von ca. 2 Stunden bis ca. 4 Stunden.

Am Beispiel von Praxis-Elastomeren wurde der Einfluss von spezifischen Rezepturbestandteilen und deren Variation auf die Emissionen untersucht. Bei den Elastomeren handelt es sich um Werkstoffe auf Basis von EPDM (Profilmischungen), von IR, NR, Verschnitt von EPDM und BIIR. Alle Elastomere sind schwefelvernetzt (Vgl. Tab. 4). Für den Effekt der Rezepturänderungen und die Effizienz des Temperns unter dem Aspekt der Emissionen wurden die Industriemischungen einem Temperungsvorgang unterzogen und jeweils beide Vulkanisate mit den Analysemethoden DIN-Test und TDS-GC-MS untersucht. Es ist ein großer Einfluss des Temperungsvorgangs zu erkennen. Aus Abbildung 67 wird ersichtlich, dass bis zu 80 % der Emissionen durch eine Temperung verringert werden können. Vor allem die Industriemischung "IM6" zeigt durch den verwendeten emissionssteigernden Isoprenkautschuk die höchste Emissionsreduzierung (Vgl. Kap. 6.3.1). Die Effizienz der Temperung nimmt nach Rezepturänderung ab, da die zu vergleichenden Vulkanisate bereits einen verminderten Emissionsausgangswert zeigen, und der Effekt reduziert wird.

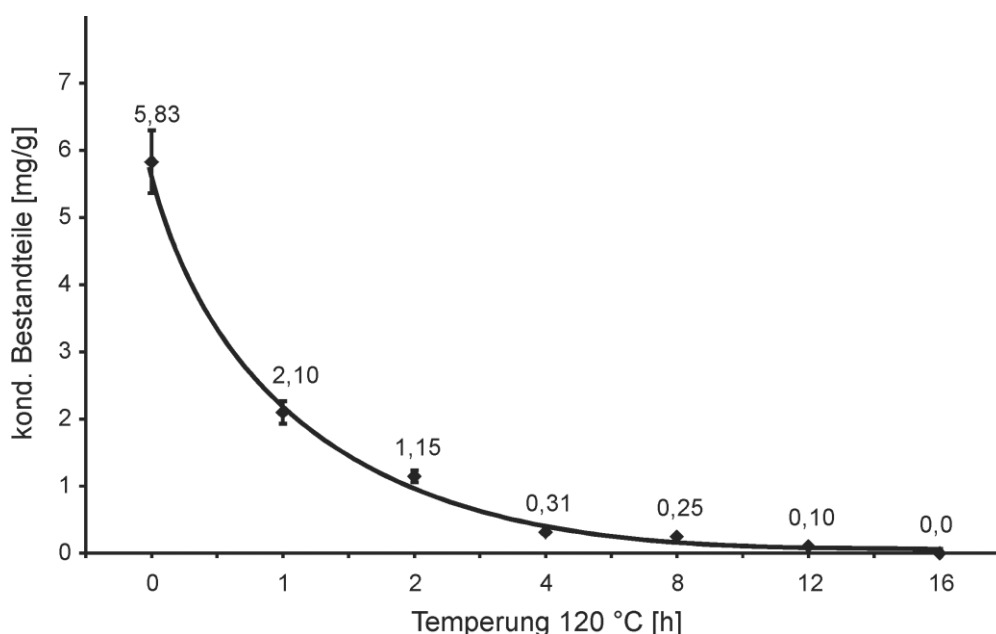


Abb. 66: Emissionen aus Modellvulkanisaten „MR2“ in Abhängigkeit der Tempereffizienz (t)

Die unterschiedlichen Durchschnittswerte der Emissionsreduzierung nach Rezepturänderung ergeben sich aus einer Methodenabhängigkeit bei der Quantifizierung der emittierten Verbindungen bzw. der speziellen Reaktionsprodukte der eingesetzten Mischungskomponenten. Die Auswertung der Messungen der emittierten Hauptkomponenten aus den getemperten Praxisvulkanisaten verdeutlicht dies.

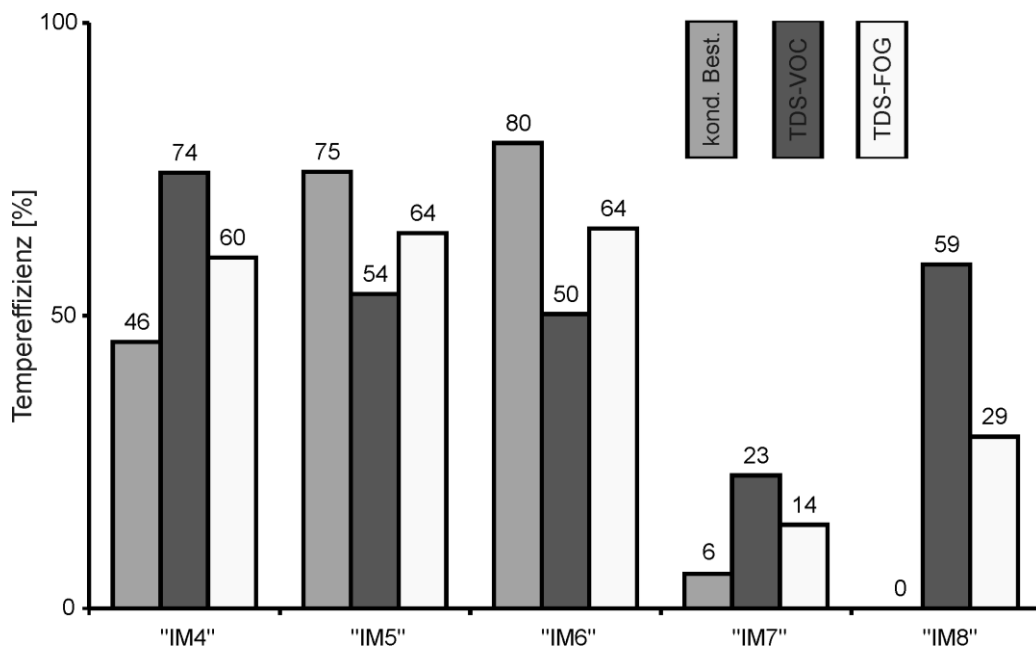


Abb. 67: Durchschnittlicher emissionserniedrigender Effekt in % der untersuchten Praxiselastomere (Temperung T=120°C; t= 2h)

Die qualitative Auswertung der Chromatogramme der TDS-GC-MS-Analysen zeigen sowohl vor als auch nach dem Tempern zahlreiche Komponenten, die vor allem auf das Vernetzungssystem zurückzuführen sind. Neben zahlreichen Produkten der Vernetzer finden sich hauptsächlich schwerflüchtige Verbindungen der Alterungsschutzmittel und Verarbeitungshilfen, aber auch Komponenten aus den Polymerketten bzw. Rückstände aus der Polymerisation (Vgl. Tab. 12).

Tabelle 12: Emissions-Hauptkomponenten der Industrievulkanisate vor und nach der Temperung mit Zuordnung der verantwortlichen Mischungsbestandteile

Substanzklasse	identifizierte Verbindungen	Zuordnung
Beschleuniger	Cyclohexylamin Cyclohexanon N-Dimethylpropyl- cyclohexylamin	CBS
	Benzothiazol Methylthiobenzothiazol Trimethylbenzothiazol	CBS TBBS MBT/MBTS
	Benzylidenbenzylamin Dibenzylamin	ZBEC
	Dithioester	DTP
Alterungsschutzmittel	6-PPD TMQ BHT	6-PPD TMQ BHT
Kautschuk/WM	ENB	EPDM
	Diphenylether	IR
	KW	IR/NRBIIR/EPDM WM
	Dihexansäure- ethylhexylester	WM
Verarbeitungshilfen/ Additive	Glycolderivat	PEG

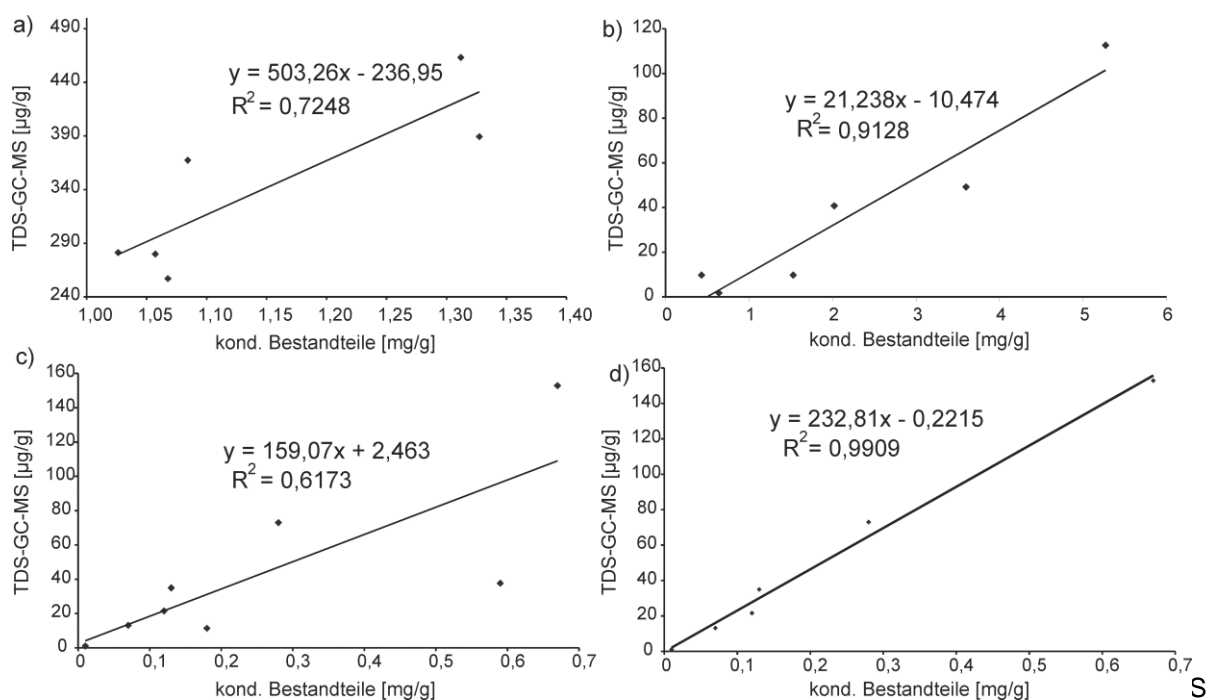
Neben den klassischen Reaktionsprodukten der Beschleuniger finden sich auch die originären Verbindungen bzw. Reaktionsprodukte der Präparationskomponente Cyclohexylamin. Folgerichtig sind die Verbindungen der Elastomermatrix und die schwerflüchtigen Substanzen der Alterungsschutzmittel oder aus Weichmachern noch in den Proben enthalten. Die Temperatur und die Dauer des Tempervorgangs ist für ein gänzlich Verdampfen der aus dem Vernetzungsvorgang stammenden flüchtigen Verbindungen oder der Rückstände aus der Polymerisation nicht ausreichend.

## 6 Charakterisierung der Messmethoden

### 6.1. Bewertung der erhaltenen Messergebnisse

Bei Gegenüberstellung der Analyseergebnisse der unterschiedlichen angewandten Messmethoden (Analyt = „MR2“) werden Korrelationskoeffizienten erhalten wie in Abb. 68 angegeben. Nach Standardbedingungen der jeweiligen Methoden, mit unterschiedlichen Ausdampftemperaturen, ergeben sich nur bedingt formale Zusammenhänge. Im Fall der Methoden nach DIN 75201 (kondensierbare Bestandteile) und PV 3341 (HS-GC-FID) nähert sich  $r$  Null, was eine stochastische Unabhängigkeit bedeutet.

Bei Vergleich der Messwerte bei entsprechenden Ausdampftemperaturen (120° C) erlangt man bessere Korrelationskoeffizienten für die Methoden DIN 75201/B - VDA 278 und DIN 75201/B - PV 3341. Im ersten Fall sind die Messwerte fast vollständig korreliert, da beide Tests dem schwerflüchtigen Teil der Emissionen entsprechen. Die Wechselbeziehung der Methoden VDA 278 - PV 3341 wird geringer, da bei höherer Erwärmung der Anteil an leicht flüchtigen Verbindungen im HS-Test steigt und die Detektion der Fog-Methode VDA 278 für schwerflüchtige Substanzen ausgelegt ist. Hier zeigt sich erneut die signifikanten Unterschiede aber auch Gemeinsamkeiten in den Analyseergebnissen der emittierten Substanzen.



(Ausdampftemperatur 120 °C)

- Messreihe der Modellrezeptur "MR1" mit Variation des Weichmachergehalts
- Messreihe der Industriemischungen "IM6", "IM7" und "IM8"
- Messreihe der EPDM-Rohkautschuke
- Messreihe der EPDM-Rohkautschuke unter Nichtberücksichtigung der Abweichungen

Deutlich wird die Methodenabhängigkeit an der Messreihe der EPDM-Rohkautschuke, da sich durch nachgewiesene Einflüsse von zugemischten Weichmacherölen und Stabilisatoren partiell Abweichungen einzelner Messwerte von der allgemeinen Tendenz ergeben. Eine

Nichtberücksichtigung dieser Werte führt zu einer Verbesserung der Korrelation (s. Abb. 68 c und d).

Für die Beschreibung der stochastischen Zusammenhänge durch funktionale Zusammenhänge werden einige Resultate gegeneinander aufgetragen, um einen weiteren Vergleich zwischen den verschiedenen angewandten Analysemethoden zu schaffen und um allgemeine Tendenzen der Messwerte zu belegen. Da die Ausdampf- bzw. Messtemperaturen zum Teil gleich sind, lassen sich die erhaltenen Werte überprüfen und bereits aufgezeigte Abhängigkeiten von der chemischen Beschaffenheit der untersuchten Stoffsysteme sichtbar machen.

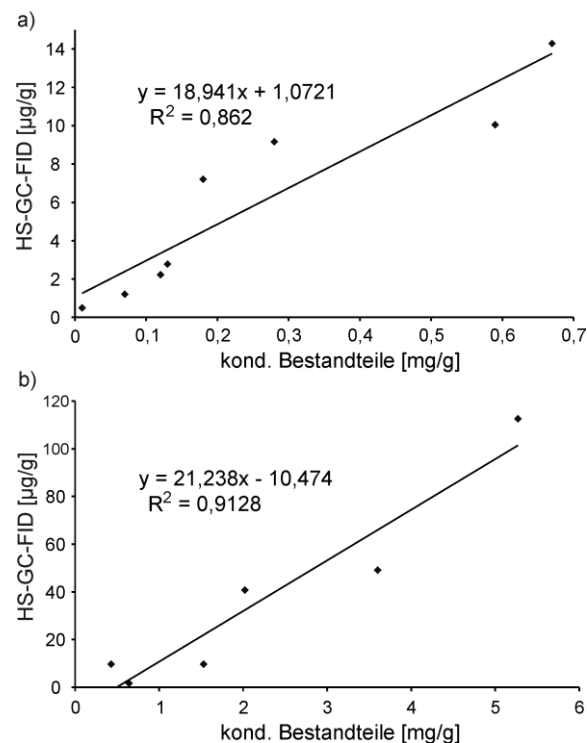


Abb. 69: Korrelation der kondensierbaren Bestandteile und Emissionen nach HS-GC-FID (Ausdampftemperatur 120 °C)

- a) Messreihe der EPDM-Rohkautschuke
- b) Messreihe der Industriemischungen "IM1", "IM2", "IM3", "IM4" und "IM5"

Grundsätzlich ergeben sich keine guten Korrelationen innerhalb der Messreihen wie die Diagramme 69 und 70 zeigen.

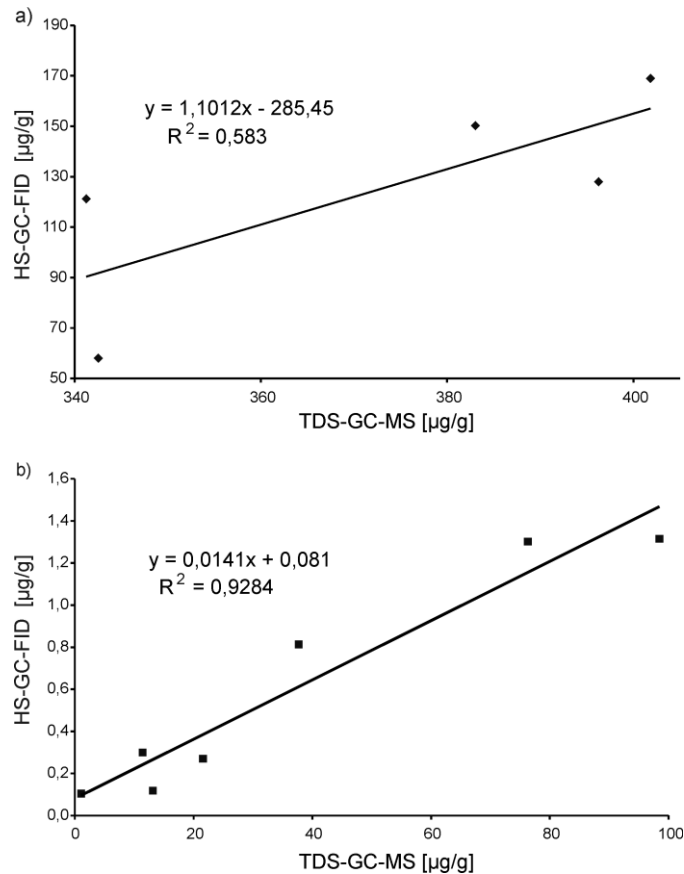


Abb. 70: Korrelation der Emissionen nach TDS-GC-MS und HS-GC-FID (Ausdampftemperatur 120 °C)

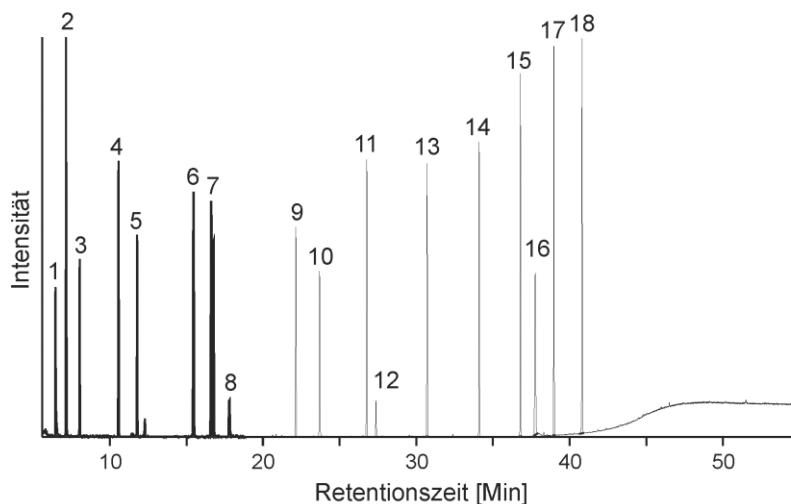
- a) Messreihe der Modellrezeptur "MR2" mit Variation des Weichmachergehalts
- b) Messreihe der EPDM-Rohkautschuke

## 6.2 Qualitative Reproduzierbarkeit

Eine qualitative Funktionsüberprüfung des Gerätesystems der TDS-GC-MS-Methoden nach VDA 278 erfolgt durch Analyse einer Kontrollstandardlösung. Die Kontrollstandardlösung enthält unpolare, polare basische und saure Komponenten, die bei unerwünschten Adsorptionseffekten ein merkliches Peak tailing aufweisen. Eng aufeinander folgende Peaks, wie z. B. o-Xylol und n-Nonan, dienen zur Überprüfung der Trennleistung der Chromatographiesäule. Bei den gewählten chromatographischen Bedingungen müssen diese beiden Substanzen nahezu basisliniengetrennt sein. Alle Substanzen dieser Kontrollmischung müssen während des Suchlaufs in der Massenspektrenbibliothek eindeutig identifiziert werden. Die Leistungsfähigkeit des massenspektrometrischen Detektors wird durch ein Massen- und Empfindlichkeits-Tuning sichergestellt, wobei die vom Hersteller geforderten Spezifikationen erreicht wurden. Wie im nachfolgenden Chromatogramm (Abb. 71) zu sehen, wurden alle enthaltenen Substanzen des Kontrollgemisches aufgetrennt und detektiert.

Durch Mehrfachbestimmung ( $n=2$ ) wurde eine gute Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten der in der Kontrollstandardlösung enthaltenen Verbindungen erreicht. Die relative

Retentionszeit ist mit Schwankungsbereich in Minuten in der Abbildung ebenfalls angegeben.



Komponente	rel. Rt [Min]	Komponente	rel. Rt [Min]
1 Benzol	6,46 +/- 0,01	10 n-Undecan	23,70 +/- 0,02
2 n-Heptan	7,15 +/- 0,01	11 2,6-Dimethylphenol	26,78 +/- 0,01
3 Toluol	8,04 +/- 0,02	12 n-Dodecan	27,38 +/- 0,03
4 n-Octan	10,57 +/- 0,01	13 n-Tridecan	30,71 +/- 0,01
5 p-Xylol	11,78 +/- 0,03	14 n-Tetradecan	34,11 +/- 0,02
6 o-Xylol	15,47 +/- 0,01	15 Dicyclohexylamin	36,79 +/- 0,03
7 n-Nonan	16,63 +/- 0,03	16 n-Pentadecan	37,76 +/- 0,02
8 n-Decan	17,80 +/- 0,02	17 n-Hexadecan	38,40 +/- 0,01
9 2-Ethylhexanol	22,15 +/- 0,01	18 Di-(2-ethylhexyl)-adipat	40,81 +/- 0,01

Abb. 71: TDSGC-MS-Chromatogramm (TIC) der Analyse der Kontrolllösung zur Systemüberprüfung nach VDA 278 mit Zuordnung der enthaltenen Komponenten und Angabe der relativen Retentionszeit (n=2)

### 6.3 Quantitative Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenzen

Für die Methode der kondensierbaren Bestandteile (Fogging-Test) lässt sich eine relative Standardabweichung bei mehr als zwei Wiederholungen angeben:

$$s_{\%} = \frac{s_G}{G} * 100$$

G = Kondensat in mg  
 $s_G$  = Standardabweichung der Kondensatwerte G, wenn  $m > 2$   
 $s_{\%}$  = Streumaß bei Verfahren DIN 75201/B

Zur Bestimmung der Standardabweichung wurden Vulkanisate der Mischung "MR2" wiederholt gemessen. Um etwaige Fehler der Mischungsherstellung (Einwaage, Mischvorgang, Vulkanisation) mit zu berücksichtigen wurden Proben aus unterschiedlichen



Chargen untersucht. Aus den erhaltenen Werten wurde die Standardabweichung  $s$  und die relative Standardabweichung  $s_{rel} = \bar{x}/s$  für 5 Freiheitsgrade  $f$  bestimmt. Wie in Tabelle 13 zu sehen, wird mit der vorliegenden Versuchsanordnung eine sehr gute Standardabweichung von 5 %, und ein sehr gutes durchschnittliches Streumaß von 1,2 % erreicht.

Tabelle 13: Ermittlung der Standardabweichung und des Streumaßes der kondensierbaren Bestandteile für  $N=6$ ,  $f=5$

Versuch	Charge	kond.Best. [mg]	$v_{\%}$
1	A	4,39	1,1
2	A	3,97	1,3
3	A	4,17	1,2
4	B	4,04	1,2
5	B	4,02	1,2
6	B	4,31	1,2
$\bar{x}$		4,17	
$s_G$		0,05	

Die Messwertstreuung und Wiederholbarkeit der TDS-GC-MS-Bestimmung nach VDA 278 ist u. a. von der Beschaffenheit und der Zusammensetzung der Probenmatrix, der Polarität und der Flüchtigkeit der Emittenten abhängig. Die Erzeugung reproduzierbarer Probenoberflächen bei der Präparation beeinträchtigt weiterhin das Ergebnis. Erfahrungen mit zahlreichen Messungen von unterschiedlichen Materialien haben gezeigt, dass in der Regel eine laborinterne Messwertabweichung von  $< 15 \%$  erzielt wird. Da in dieser Arbeit die Matrix hauptsächlich aus Kautschuk, also Kohlenwasserstoffen besteht, wurden Messwertabweichungen kleiner dem o. a. Wert erreicht. Für den Arbeitsbereich (Vertrauensbereich,  $VB = 95 \%$ ) ergibt sich eine Nachweisgrenze von  $0,005 \mu\text{g}$  (Toluol auf Tenax) und eine Bestimmungsgrenze von  $0,2 \mu\text{g}$  (Toluol auf Tenax). Die Grafiken des Toluol-Response in den unterschiedlichen Konzentrationsbereichen sind im Anhang (Abb. A13) zu finden.

Eine allgemein gültige Präzision der Thermodesorptionsanalyse nach der VDA Empfehlung 278 als Summenparameter kann nicht angegeben werden. Sie ist jeweils für die untersuchte Matrix zu bestimmen. Dazu wurden Wiederholungsmessungen an Vulkanisaten der Mischung "MR2" aus unterschiedlichen Chargen durchgeführt. Zusätzlich lässt sich die Messwertstreuung der Toluoläquivalente von identifizierten Emissionskomponenten der Probe in verschiedenen Konzentrations- und Flüchtigkeitsbereichen berechnen. Hierfür wurden die Verbindungen tert. Butylamin, Benzaldehyd, Benzothiazol und Dibenzylamin ausgewählt (s. Tab. 14). Für die Vergleichbarkeit ist sicherzustellen, dass die automatische Integration der Peaks durch Basislinienanstiege oder ungenügende Trennung nicht fehlerhaft ist. Durch Kontrolle und gegebenenfalls manuelle Korrektur kann diese bei komplexen Chromatogrammen relevante Fehlerquelle ausgeschlossen werden.

Tabelle 14: Ermittlung der Standardabweichung der Emissionen nach TDS-GC-MS als Summenparameter, und an vier Emissionskomponenten für N=6, f=5

Analyse	Charge	Summenparameter VOC [ $\mu\text{g/g}$ ]	Summenparameter FOG [ $\mu\text{g/g}$ ]	tert. Butylamin [ $\mu\text{g/g}$ ]	Benzaldehyd [ $\mu\text{g/g}$ ]	Benzothiazol [ $\mu\text{g/g}$ ]	Dibenzylamin [ $\mu\text{g/g}$ ]
1	A	359	423	72,9	20,1	5,6	46,5
2	A	327	411	65,1	22,7	7,2	43,2
3	B	351	463	75,6	18,8	6,7	41,9
4	B	410	388	69,7	23,1	5,8	48,1
5	C	387	454	81,5	19,8	7,6	51,3
6	C	356	412	74,9	20,7	6,5	50,2
$\bar{x}$		365	425	73,3	20,9	6,6	46,9
s		29,2	28,4	5,6	1,7	0,8	3,8
$s_{\text{rel}}$		0,08	0,06	0,08	0,08	0,12	0,08

Aus den erhaltenen Werten wurde die Standardabweichung s und die relative Standardabweichung  $s_{\text{rel}} = \bar{x} / s$  für 5 Freiheitsgrade f bestimmt. Wie in Tabelle 15 zu sehen, wird mit der vorliegenden Versuchsanordnung eine sehr gute Standardabweichung von 5 %, und ein sehr gutes durchschnittliches Streumaß von 1,2 % erreicht.

Tabelle 15: Ermittlung der Standardabweichung der Emissionen nach HS-GC-FID für N=3, f=2

Bestimmung	Peakfläche	HS-GC-FID [ $\mu\text{g/g}$ ]
1	9669428	130
2	9384779	126
3	9603686	129
$\bar{x}$		128
s		1,7
$s_{\text{rel}}$		0,01

#### 6.4 Vergleich und Bewertung der angewandten Messmethoden

Ungleichheiten der Ergebnisse der verschiedenen Analysemethoden resultieren vor allem aus den unterschiedlichen Mess- und Kalibrierverfahren. Die Systemüberprüfung des Tests der kondensierbaren Bestandteile erfolgt durch einen Kontrollversuch mit der Substanz Diisooctylphthalat (DOP), da das Siedeverhalten dieser Verbindung im relevanten Messbereich liegt.

Bedingt durch die Systematik der Methoden, d. h. durch verschiedenartige Mess- und Geräteparameter, sowie durch die komplexe Emissionsmatrix bezüglich ungleicher chemischer Eigenschaften wie thermische Stabilität oder Polarität, ergeben sich signifikante Differenzen in der Analytik der emittierten Substanzen. Dies führt wie bereits aufgezeigt zu

schlechten Korrelationen zwischen den verschiedenen Messmethoden und zu Unterschieden der Detektion von Emissionskomponenten mit charakteristischen Eigenschaften der chemischen Beschaffenheit, bezüglich Stabilität und Flüchtigkeit. Partiiell lassen sich bei Emissionserhöhungen durch bei Raumtemperatur kondensierbare Bestandteile die hauptverantwortlichen Verbindungen in der Gasphase nicht ohne weiteres nachweisen.

Ein Beispiel ist der Beschleuniger ETU aus der Schwefelvernetzung. Durch diese Verbindung ergibt sich eine deutliche Emissionserhöhung, sowohl im Test der kondensierbaren Bestandteile, nachweisbar durch die charakteristischen Banden der FT-IR-Analyse des eluierten Kondensats, als auch in der VOC-TDS-GC-MS-Bestimmung als Summenparameter. Bei der qualitativen Auswertung der Chromatogramme der Doppelbestimmung ist allerdings kein originäres ETU bzw. direkte Reaktionsprodukte nachweisbar (Vgl. Kap. 3.2.5). Der Grund liegt einerseits in einer relativ hohen Polarität des ETU und seiner Reaktionsprodukte in Verbindung mit einer geringen Flüchtigkeit. ETU bzw. seine Spaltprodukte wie Imidazol oder Ethylendiamin weisen eine starke Tendenz zur Sublimation und Kondensation auf und sind nicht für die Anwendung der GC-Methode geeignet.

Auch das untersuchte Verarbeitungshilfsmittel Armowax W 440 (polymerisierter Ether aus langkettigen Alkoholen) zeigt sowohl in der Messreihe des Fogging-Tests der kondensierbaren Bestandteile, als auch in der quantitativen TDS-GC-MS-Analyse eine Erhöhung der Messwerte gegenüber der Modellrezeptur. Die verantwortlichen Verbindungen konnten nicht in den GC-Chromatogrammen detektiert werden. Die Analyse der reinen Chemikalie ergibt Reaktionsprodukte wie Alkohole, Ketone und Aldehyde welche in der FT-IR- Analyse des Eluats nachweisbar sind. Die GC-MS-Analyse erbrachte dann durch eine Überlagerung der entsprechenden Chromatogramme mit der Analyse der Modellrezeptur die Erkenntnis der verantwortlichen Substanzen. Neben Hexadecanol als Hauptkomponente sind langkettige gesättigte, sowie langkettige ungesättigte Alkohole als auch aromatische Alkohole zu finden.

Die entstehenden Verbindungen aus dem ETU und dem Verarbeitungshilfsmittel sind mit dem GC-MS-System nicht auftrennbar und äußern sich im Chromatogramm als ein in der Empfehlung VDA 278 beschriebener "Öl-Berg"-Peak. Die "Öl-Berge", bestehend aus zusammenhängenden chemisch gleichartigen Isomergemischen, werden in der Methode summarisch integriert und führen so zur Erhöhung des Summenmesswerts ohne Substanzidentifikation.

Andererseits gibt es Systemkomponenten, die in den Analysen für die VOC ungleich besser detektiert werden, im Kondensationstest aber keinen wahrnehmbaren Effekt zeigen. Ein Exempel hierfür sind EPDM-Kautschuke mit der Dienkomponente Dicyclopentadien als Terpolymer. Das Polymer mit DCPD setzt in der VOC-TDS-GC-MS-Methode weitaus höhere Mengen an Emissionen frei als die Typen mit Ethylidennorbornen (ENB), obwohl der Messwert der kondensierbaren Bestandteile ähnlich ist. Bei der qualitativen Auswertung der Chromatogramme wird ersichtlich das aus der Dienkomponente DCPD eine Vielzahl

Verbindungen entstehen, die durch ihre geringe Flüchtigkeit sich nicht bei Raumtemperatur im Fogging-Test abscheiden.

Bei unterschiedlichen Tendenzen der Messwerte der angewandten Analysemethoden muss auf die Möglichkeit dieser Abhängigkeit von enthaltenen Substanzen in den Proben eingegangen werden. Dieser Sachverhalt liefert somit Erklärungen für zunächst unklare Schwankungen der Emissionen und für nicht korrelierende Messreihen bei Vergleich der Messmethoden.

Die diagnostizierten Abweichungen der analytischen Methoden bei unterschiedlicher Flüchtigkeit der emittierten Verbindungen haben Auswirkungen auf die quantitativen Ergebnisse und insbesondere bei der Betrachtung der Verhältnisse der detektierten Emissionen in der Gasphase und im Kondensat. Die Unterschiede sind bereits bei den Summenparametern mit halbquantitativer Auswertung bemerkbar. Eine Quantifizierung von Emissionskomponenten mit unterschiedlichen Flüchtigkeiten, sowohl im Kondensat als auch in der Gasphase, verdeutlicht diesen Sachverhalt.

Für diese Vorgehensweise wurden die Spaltprodukte des Beschleunigers TBzTD (Schwefelkohlenstoff, Benzaldehyd, Benzonitril, Benzylisothiocyanat und Dibenzylamin) ausgewählt, da ungleiche chemische Beständigkeiten vorliegen und die Verfügbarkeit der chemisch reinen Standardbezugssubstanzen gegeben ist. Eine hohe Affinität des Dibenzylamins zur Kondensation bei Raumtemperatur, im Gegensatz zum CS<sub>2</sub>, welches im Kondensat nicht nachzuweisen war, sind Beispiele für die beschriebenen Unterschiede innerhalb der Emissionsmatrix. Im Kondensat der Analyse der kondensierbaren Bestandteile und in der Gasphase (HS-GC-MS) lassen sich die Emissionskomponenten mittels externen Standards quantifizieren und mit den halbquantitativen Ergebnissen der Summenparameter der TDS-GC-MS und HS-GC-FID vergleichen. Der prozentuale Anteil an der detektierten Gesamtemission in Abhängigkeit der einzelnen Methoden zeigt Tabelle 16. Die Methoden zeigen eine ungleiche Selektivität für Substanzen oder Stoffgruppen mit unterschiedlichen Eigenschaften.

Tabelle 16: Ergebnisse der quantitativen Verhältnisse (µg/g & prozentualer Anteil an der Gesamtemission) der TBzTD-Spaltprodukte im Kondensat und in der Gasphase bei 90 °C (VOC) sowie bei 120 °C (FOG, HS-GC-FID, HS-GC-MS)

Emissions- produkte TBzTD	kond. Bestandteile		TDS-GC-MS (VOC)		TDS-GC-MS (FOG)		HS-GC-FID		HS-GC-MS	
	[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]	[µg/g]	[%]
CS <sub>2</sub>	-	-	23,9	3,7	-	-	2,78	2,1	969,3	41,0
Benzaldehyd	0,6	0,2	20,1	5,6	-	-	0,05	0,2	232,8	9,8
Benzonitril	-	-	28,5	4,5	-	-	-	-	-	-
Benzyliso- thiocyanat	2,7	0,7	23,4	3,6	-	-	0,6	0,2	4,4	0,2
Dibenzylamin	309,7	81,5	46,5	13,0	270,0	82,3	111,9	80,5	333,5	14,1

Für die Interpretation ist eine substanzspezifische Diskussion erforderlich.

- **CS<sub>2</sub>:** Die leichtflüchtigen Substanz Schwefelkohlenstoff ist im Kondensat sowie in der FOG-Methode der TDS-GC-MS nicht nachweisbar. In den Untersuchungen für die leichtflüchtigen Bestandteile ist sie dagegen in Spuren bzw. als Hauptkomponente zu finden. Der geringe Anteil in den Prüfungen nach VDA 278 und PV 3341 gegenüber der Quantifizierung in der Gasphase liegt am geringen Response gegenüber den als Kalibriersubstanzen angewandten Toluol und Aceton. CS<sub>2</sub> hat eine zu geringe Molekülmasse zur störungsfreien Detektion über diese Methoden. Der hohe Anteil an der Gesamtemission in der Gasphase bezieht sich hier auf die Gesamtfläche aller, auch nicht qualifizierter Peaks, und entspricht somit einer Abschätzung und nicht einem absoluten Ergebnis.
- **Benzaldehyd:** Die Substanz Benzaldehyd ist mit Ausnahme der FOG-Methode der TDS-GC-MS-Analyse in allen Untersuchungen deutlich detektierbar. Der Anteil an den kondensierbaren Emissionen ist dagegen gering. In der Gasphase bzw. im leichtflüchtigen Bereich sind die Verhältnisse relativ ähnlich. Nur in der HS-GC-FID-Untersuchung (PV 3341) ist der quantifizierte Anteil wesentlich geringer.
- **Benzonitril:** Das Spaltprodukt Benzonitril welches in vorangehenden Arbeiten als Emission bei der Vulkanisation identifiziert wurde, ist nur in der VOC-Methode der leichtflüchtigen Bestandteile mit Kryofokussierung bei -150 °C in geringen Mengen detektierbar, bzw. in den restlichen Untersuchungen nicht nachweisbar. Eine denkbare Ursache ist der komplexe Reaktionsmechanismus des thermischen Zerfalls des TBzTD bzw. des ZBEC der zur Bildung des Benzonitrils führt.
- **Benzylisothiocyanat:** Die Verbindung Benzylisothiocyanat ist mit Ausnahme der FOG-Methode der TDS-GC-MS-Analyse in allen Untersuchungen detektierbar. Auch die Anteile an schwer- bzw. leichtflüchtigen Bestandteilen sind relativ ähnlich. Da die Flüchtigkeit der Substanz im mittleren Temperaturbereich liegt ist eine Tendenz der Affinität zu bestimmten Temperaturen nicht ersichtlich. Somit ist die Detektion für alle Methoden gleich gut.
- **Dibenzylamin:** Die bereits als Hauptkomponente identifizierte Verbindung Dibenzylamin ist mit allen Methoden nachweisbar. Der Anteil an den Gesamtemissionen ist mehrheitlich mit über 80 % gut reproduzierbar. Nur in der für leichtflüchtige Substanzen ausgelegten VOC-Methode der TDS-GC-MS-Analyse und in der Gasphase ist der Anteil geringer. Die Berechnung des Gasphasenanteils obliegt allerdings einer Abschätzung. Der Umstand des Vorliegens als Emissionshauptkomponente ist der Grund für die gute Detektierbarkeit und Wiederfindung.

Aus der Untersuchung wird ersichtlich, dass eine Klassifikation der Emissionskomponenten unter Berücksichtigung der chemischen Eigenschaften oder mittels Kombination von mehreren Analysemethoden bei unterschiedlichen Ausdampf- und Anreicherungsparameter erleichtert wird. In der Analytischen Chemie ist eine Mehrfachbestimmung in einer bzw. in verschiedenen Methoden zur Minimierung von zufälligen und systematischen Fehlern unerlässlich. Gerade bei solch signifikanten Unterschieden von Analyten in ihren chemischen Eigenschaften ist eine Untersuchung bei verschiedenen Parametern zu deren Einfluss auf das Emissionsverhalten notwendig.

Aufgrund dieser Problematik der Analytik von Emissionen aus Elastomeren muss auf alternative Analysemethoden eingegangen werden. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Trennung und Detektion von chemisch unterschiedlichen Verbindungen ist die Kopplung von GC-Systemen bzw. die multidimensionale GC. Darunter werden Systeme verstanden, die mit zwei oder mehreren, parallel oder in Serie geschalteten Detektoren und solche mit zwei parallelen Säulen unterschiedlicher Polarität, die mit dem gleichen Detektor verbunden sind. In beiden Fällen liegen Methoden mit multidimensionalem Charakter vor, da in der gleichen chromatographischen Trennung und teilweise auch zur gleichen Zeit Information über die gleichen Komponenten mit verschiedenen Polaritäten bzw. Retentionen und mit verschiedener Spezifität des Responses erhalten werden [80].

Die angewandte Analysemethode nach VDA 278 (TDS-GC-MS) wird wegen der unterschiedlichen Ausdampftemperaturen nach dem Stand der Technik als universell und umfassend angesehen, da Substanzen im Siede- bzw. Elutionsbereich der n-Alkane von Hexan (C<sub>6</sub>) bis "C<sub>32</sub>" erfasst werden.

Die Trennung der emittierten Verbindungen ist weiterhin abhängig von der verwendeten Trennsäule. Gepackte Säulen haben eine höhere Probenbelastbarkeit, Kapillarsäulen dagegen eine höhere Effizienz bzw. Auflösung und liefern steilere Peakprofile für die empfindliche Detektion von Spuren. Eine Parallelschaltung von Kapillarsäulen mit unterschiedlichen unpolaren Anteilen in der stationären Phase könnte eine verbesserte Trennung von polaren und unpolaren Emittenten führen. Die Anwendung von verschiedenen Ionisationsarten bzw. Massenspektrometer-Typen zur verbesserten Detektion von instabilen Molekülen wie sie bei den Reaktionsprodukten der DTP-Beschleuniger vorkommen, ist ein anderes Beispiel für eine Optimierung der Analytik von Emissionen aus Elastomeren. Der Einsatz von weiteren Analysesystemen wie die LC-MS (liquid chromatography = Flüssigkeitschromatographie) ist für die Identifizierung hochmolekularer emittierter Verbindungen, speziell für Produkte aus schwerflüchtigen Alterungsschutzmitteln, ratsam.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1 Zusammenfassung

Nichtmetallische Werkstoffe, auf Basis von Polymeren bzw. Elastomeren, besitzen in Abhängigkeit ihrer chemischen Zusammensetzung und Umgebungsparametern wie erhöhte Temperaturen gewisse Nachteile durch einen Gehalt an emittierbaren organischen Stoffen. Aus diesem Zusammenhang ergab sich die Intention dieser Arbeit hinsichtlich analytischer Strategien unter Anwendung vorhandener Analysemethoden zur Charakterisierung von Emissionen aus Elastomeren.

Die durchgeführten Untersuchungen liefern Grundlagen der Beiträge der einzelnen Kautschukmischungsbestandteile zum Emissionsverhalten. Die emittierten identifizierten Substanzen wurden im Hinblick auf die Wirkungsweisen der Mischungskomponenten und die Reaktionsmechanismen der Vernetzung auf die Rezepturbestandteile zurückgeführt.

Es wurden für weiterführende Arbeiten Grundlagen geschaffen, die eine Fortsetzung erleichtern und ein Ansatz für bisher nicht analysierte Elastomerbestandteile geben. Durch die gewonnenen Erkenntnisse zum "Fogging"-, Emissions- bzw. Geruchsverhalten der untersuchten Elastomere, sowie der experimentell nachgewiesenen Einflüsse von Rohstoffen und Prozessparametern, lassen sich Werkstoffentwicklungen verkürzen, Zulassungsverfahren vereinfachen und somit insgesamt Kosten einsparen.

Die Anwendung direkter Analysemethoden vermeidet die entstehende Problematik der Analytik von Emissionskomponenten mittels langwieriger Probenahme während der Vulkanisation oder durch Extraktion der Kautschukproben und ermöglicht eine Vereinfachung der Bestimmung von Mischungsbestandteilen und kürzere Analysezeiten.

Elastomerrezepturen wurden auf Grund erzielter Ergebnisse optimiert und Prozessführungsparameter untersucht, und somit die leichtflüchtigen organischen Substanzen und das "Fogging"-Verhalten auf ein möglichst niedriges Wertenniveau reduziert.

Im Rahmen der systematischen Untersuchungen wurden Rohstoffe wie Polymere, Weichmacher und Vernetzungssysteme sowie Praxiselastomere berücksichtigt. Bei den Vernetzungssystemen wurden systematische Messungen an Peroxiden (mono-, bi- und multifunktionale Typen) sowie an praxisorientierten Schwefelbeschleunigertypen durchgeführt.

Für die ausgewählten Polymere ergibt sich folgende Reihenfolge bezüglich der Anteile an emittierbaren Verbindungen bei Temperaturen von bis zu 120 °C (Summenwerte):

IR >> EPDM > SBR > NR

Unter qualitativen Aspekten bestimmen bei den Synthesekautschuken die eingesetzten Stabilisatoren wie BHT, Kohlenwasserstoffe und Restmonomere (z. B. Dienkomponenten bei EPDM), sowie Substanzen aus der Polymerisation der jeweiligen Herstellungsart die Zusammensetzung der Emissionen.

Weichmacheröle (paraffinisch, naphthenisch, aromatisch, medizinisches Weißöl) zeigen bei Einsatz zu gleichen Anteilen in einer schwefelvernetzten EPDM-Rezeptur sowie bei konzentrationsabhängigen Messungen in Abhängigkeit des Siedebereichs, dass Weichmachertypen mit einem Siedepunkt von mehr als 365°C auf Grund eines Löslichkeits-effektes für andere flüchtige Bestandteile, z. B. aus dem Beschleunigungssystem, eine Erniedrigung der Emissionen bewirken. Unter Beachtung der Temperaturabhängigkeit der Emissionen, ist für Systeme mit schwerflüchtigen paraffinischen Weichmachern bis ca. 100 °C sehr niedrige Werte, bei Temperaturen von 120 °C eine massive Erhöhung feststellbar. Die systematische Variation der Rußtype bzw. der BET-Oberfläche der Ruße in einer schwefelvernetzten EPDM-Mischung ergibt einen geringen, aber systematischen, Einfluss auf die Gesamtemission. Ruße mit mittlerer BET-Oberfläche im Bereich von 40 bis 60 m<sup>2</sup>/g wirken emissionsreduzierend in der EPDM-Matrix, was auf die Polymer-Füllstoffwechselwirkung und auf die Dispergierbarkeit der jeweiligen Ruße zurückgeführt werden konnte. Die Kombination von mittelaktiven Rußen mit schwerflüchtigen paraffinischen Mineralölweichmachern zeigt synergistisch eine emissionserniedrigende Wirkung.

Betrachtet man für schwefelvernetzte EPDM-Vulkanisate (Modellmischungen und Praxisrezepturen) verschiedene Beschleunigertypen wie Mercaptobenzthiazole, Zinkdibenzylthiocarbamate, Sulfenamids, Tetrabenzylthiuramdisulfid, Caprolactamdisulfid, Ethylenthioharnstoff und Dithiophosphate, so ergeben sich vor allem für die Reaktionsprodukte sowie durch die Vernetzungskemikalien selbst bedeutende Beiträge zum Fogging und zu den VOC-Werten. Die systematische Variation von Dithiophosphaten als Beschleuniger in Kombination mit TBBS führte zu dem Ergebnis, dass die Emission mit zunehmender Alkylkettenlänge des Beschleunigermoleküls abnimmt. Als flüchtige direkte Reaktionsprodukte wurden Alkylphosphorsäureester und -thioester sowie die Alkohole der Alkylgruppen identifiziert. Des Weiteren ließen sich zahlreiche Kombinationsprodukte aus den DTP und den Zerfallverbindungen des mit eingesetzten Sulphenamid TBBS und beigemischten Komponenten wie das Cyclohexylamin nachweisen. Die Suche nach Ersatzprodukten und der Austausch durch analoge Vernetzungskemikalien sind für die Werkstoffklasse Elastomere sinnvoll und führen zu einer maßgeblichen Emissions-Erniedrigung. Aufgrund der erzielten Ergebnisse lässt sich diese Maßnahme beispielsweise für den Beschleuniger Ethylenthioharnstoff erfolgreich in der Praxis umsetzen.

Systematische Untersuchungen zum Emissionsverhalten von mono, di und multifunktionalen Peroxiden vernetzten EPDM-Vulkanisaten unter dem Aspekt geringer Emissionen bei gleichzeitig guten mechanischen Daten in Reißdehnung und Reißfestigkeit ergaben, dass das der multifunktionale Vernetzer TBPCD und das bifunktionelle DBPH gute Ergebnisse liefern, auch wenn die physikalischen Werte des Schwefel-Referenzvulkanisats nicht erreicht werden. Anzumerken ist hier, dass eine weitere Verbesserung des Emissionsverhaltens für das Entwicklungsprodukt TBPCD durch eine weitere Aufreinigung zu erreichen ist, da ein erheblicher Teil der emittierten Verbindungen auf die Nebenkomponente TIBB aus der Herstellung zurückzuführen sind. Bei einer Normierung der Vulkanisate auf eine näherungsweise einheitliche Vernetzungsdichte profitiert das DBPH von seiner hohen Vernetzungseffizienz. Das multifunktionale System auf Basis des DABT, welches geringe



Anteile von TAC aus der Herstellung enthält, besitzt trotz geringer Vernetzungseffizienz auf Grund seines komplexen Reaktionsmechanismus mit wenig Spaltprodukten ein gutes Emissionsverhalten. Auch hier ist auf einen Teil des Niveaus der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zum Schwefelvulkanisat zu verzichten. Das monofunktionale DCP zeigt unter Anwendung der verschiedenen Messmethoden durchgängig hohe Emissionswerte, die aber auf Grund der hohen Flüchtigkeit der Spaltprodukte durch einen Temperprozess sehr effektiv auf ca. 20 % des Ausgangsniveaus erniedrigt werden können. Verarbeitungshilfsmittel auf Basis polymerisierter Ester langkettiger Alkohole weisen einen erheblichen Anstieg der Emissionen durch langkettige und aromatische Alkohole auf.

Eine Untersuchung von Umgebungsbedingungen ergab die Ausbildung eines Maximums an kondensierbaren Emissionen bei längeren Ausdampfzeiten. Dieses Höchstmaß ist abhängig von den chemischen Eigenschaften der Probe, da auch bei gesteigerten Versuchszeiten keine Emissionserhöhung eintritt und die Auslastung des Analysesystems nicht überschritten wurde. Durch die Variation der Ausdampftemperatur konnte ein beträchtlicher Emissionseinfluss bei hohen Messtemperaturen diagnostiziert werden (je 10 °C - Faktor 2). Bei Raumtemperatur sind nur begrenzt kondensierbare Emissionen nachzuweisen. Eine Verminderung der Kondensationstemperatur um 5 °C (Standardbedingung 21 °C) führt zu einer Steigerung der Emissionen um 42 %.

Die Untersuchung von Verarbeitungsparametern durch Variation der Vulkanisationstemperatur ergab sowohl bei Normierung auf gleichen Vernetzungsgrad (nach Drehmomentdifferenz) als auch auf gleiche Vulkanisationszeit, eine Erhöhung der Emissionen mit steigender Vernetzungstemperatur. Mittels der GC-MS-Analyse der Kondensate des Fogging-Tests stellten sich neben einer allgemeinen Emissionserhöhung, zusätzliche Verbindungen aus dem Beschleunigungssystem, Kautschuken oder Weichmachern als verantwortlich dar.

Am Beispiel von Praxisvulkanisaten wurde die Effizienz von Temperprozessen mit einer durchschnittlichen Emissionserniedrigung von 50 % ermittelt. Durch gezielte Rezepturänderungen konnte eine erhebliche Erniedrigung der Emissionswerte erzielt werden. Dies gilt insbesondere für ETU-haltige Mischungen.

Die Modifikation der Probengeometrie ergab eine Reduzierung durch Erhöhung der Vulkanisatplattenstärke bzw. eine geringe Steigerung der kondensierbaren Emissionen durch die Erhöhung der ausdampfbaren Vulkanisatoberfläche.

Die Gegenüberstellung der angewandten Messmethoden liefert einen charakteristischen Vergleich durch die Überprüfung bzw. Optimierung der Korrelation der Messwerte sowie durch die Darlegung von systematischen und probenabhängigen Abweichungen. Die Divergenzen der Detektion in den verschiedenen Analysesystemen von chemisch unterschiedlichen Emittenten konnte durch Quantifizierungen begründet und somit Abweichungen der Korrelation innerhalb gleicher Messreihen erläutert werden.

Anhand der erzielten Ergebnisse ließ sich eine Rangordnung der untersuchten Mischungskomponenten bezüglich des Einflusses auf das Emissionsverhalten erstellen. Schlussfolgernd wurde eine "optimale Elastomerrezeptur" als Empfehlung für den Anwender angegeben. Es konnten 160 organische Verbindungen als Hauptbestandteile der zum

"Fogging", Geruch und zum VOC-Wert beitragenden kritischen Emissionen identifiziert und den Rezepturbestandteilen zugeordnet werden.

## 7.2 Hierarchie der Emissionsquellen

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können wegen der Vielzahl und Komplexität an Elastomersystemen nicht als allumfassend bewertet werden. Durch die Betrachtung der einzelnen Komponenten einer Elastomermischung in Abhängigkeit der Konzentration und der chemischen Beschaffenheit ist auf Grundlage der analysierten Verhaltensweisen dennoch eine Einteilung bezüglich des Emissionsverhaltens möglich. Diese Klassifizierung soll als Zwischenbilanz für weiterführende Arbeiten und als Hilfestellung für den Anwender verstanden werden. Die Einordnung der verschiedenen Emissionsquellen erfolgt aufgrund des Einflusses von Prozessparametern und von spezifischen Materialeigenschaften und –zusammensetzungen.

Klassifizierung der Emissionsquellen nach den erzielten Ergebnissen und vorangehenden Arbeiten in abnehmender Reihenfolge:

- Sowohl qualitativ wie auch quantitativ als hauptverantwortlich für das Emissionsverhalten von Elastomeren ist das Vernetzungssystem zu nennen. Wegen der chemischen Eigenschaften (flüchtig, niedermolekular, polar, unverträglich zur Polymermatrix) sind Reaktionsprodukte der Vernetzungskemikalien prädestiniert für ein Emittieren aus Elastomeren. Der Mechanismus der Vernetzung setzt bei Peroxyden einen Zerfall in Radikale voraus, was die Bildung von Reaktionsprodukten zur Folge hat. Beschleuniger der Schwefelvernetzung zersetzen sich thermisch und bilden damit Zerfallsprodukte oder wirken synergistisch, reagieren somit nicht direkt, sondern liegen noch originär vor (wie z.B. ETU) und emittieren aus der Elastomermatrix. Die Moleküle der Beschleuniger zur Schwefelvulkanisation werden nicht in die Polymerkette oder in das Netzwerk eingebaut, sie wirken ferner als Schwefelspender, liegen nach der Reaktion "frei" in der Mischung vor und diffundieren dementsprechend aus dem Gummi. Durch den Einsatz von hochmolekularen, bei kohlenstoffbasierenden Verbindungen langkettigen Stoffen oder durch die Verbesserung der Vernetzungseffizienz kann die Gesamtemission reduziert werden. Die Wahl der geeigneten Verarbeitungsparameter wie Vulkanisationstemperatur, -zeit, und Ausheizvorgängen spielt hierbei eine entscheidende Rolle.
- Vor allem durch das Vorliegen als Hauptbestandteil von Elastomermischungen sind die Kautschuke als nächstes anzugeben. Der hauptverantwortliche Effekt der Emissionserhöhung ist hierbei auf enthaltene Stabilisatoren, Restmonomere oder Verunreinigungen aus der Polymerisation zurückzuführen. Die restliche Emissionsmatrix aus Rohkautschuken besteht weitestgehend aus Kohlenwasserstoffen der Polymerketten, wobei diese je nach Kautschuktyp, aufgrund der ungleichen chemischen Zusammensetzung große Unterschiede aufweist, und dementsprechend differenziert bewertet werden muss. Ein Beispiel hierfür sind emittierte aromatische Verbindungen

aus SBR-Polymeren. Aus den Untersuchungen der verschiedenen Rohkautschuke geht hervor, dass durch die richtige Wahl des Polymers signifikante Emissionsminderungen erreicht werden können. Insbesondere Naturkautschuke zeichnen sich hierbei durch die natürliche chemische Beschaffenheit als emissionsarme Matrices aus. Allerdings bestehen in Abhängigkeit der Herkunft und der Aufbereitung (Crepe, „Smoked Sheets“) gewisse Unterschiede.

- Für Weichmacheröle kann eine Klassifizierung nur unter Angabe der chemischen Eigenschaften und der Art erfolgen. Während sich schwerflüchtige paraffinische Öle durch emissionserniedrigende Effekte auszeichnen, indem sie als Lösungsmatrix für andere flüchtige Stoffe fungieren, sind leichtflüchtige naphthenische Weichmacher als höchst emissionssteigernd einzustufen. Bei paraffinischen und naphthenischen Ölen sind, in Abhängigkeit des Typs, kurz- bis mittelkettige Kohlenwasserstoffe in den Emissionen zu beobachten; je kurzkettiger die KW's, desto flüchtiger der Weichmacher. Aromatische Kohlenwasserstoffe aus aromatischen Ölen bedürfen aufgrund ihrer Eigenschaften bezüglich toxikologischer Aspekte einer besonderen Beurteilung. Unkritisch ist hier jedoch der Einsatz moderner aromatischer Öle wie TDAE oder MES-Typen zu sehen.
- Im Fall der Verarbeitungshilfen von Elastomeren kann wegen fehlender Systematik nur zu der untersuchten Substanz Stellung bezogen werden. Der angewandte Polyether führt zu Emissionserhöhung der kondensierbaren Bestandteile. Wegen der typischen Beschaffenheit dieser Verbindungen kann für andere Typen von ähnlichem Verhalten ausgegangen werden. Entsprechend der hier aufgeführten Resultate sollten durch weiterführende Arbeiten die Charakteristik der Emissionen aus dieser Stoffgruppe weiter untersucht werden, zu Mal Verarbeitungshilfsmittel eine hohe technologische Relevanz besitzen.

### **7.3 Optimierung von Mischungsrezepturen**

Auf Grund der erzielten Resultate dieser Arbeit lassen sich Werkstoffe durch Rezepturänderungen optimieren. Die realisierbaren Umsetzungen in der Praxis sind abhängig von der Spezifikation und des Einsatzgebietes des Elastomers. Die vorgeschlagenen Modifikationen von Kautschukmischungen sollen als Hilfestellung für den Anwender verstanden werden. Für die Umsetzung in die Praxis bedarf es hierfür weitere Untersuchungen, insbesondere mittels physikalischer Prüfungen, um den Einsatz der Werkstoffe unter Erhalt der materialspezifischen Eigenschaften zu gewährleisten. Indes können die Ergebnisse zu optimierten Prozessführungen, verbunden mit einer Minimierung von Kosten umgesetzt werden, was bei stets steigenden Energiepreisen ein Fortschritt für die gesamte Industriebranche bedeutet. Die Ergebnisse dieser Arbeit konnten partiell durch Anwendung in Werkstoffen der Industrie erfolgreich in die Praxis umgesetzt werden. Als belegendes Beispiel hierfür können Untersuchungen an Praxismischungen nach Rezepturänderung angeführt werden.

Mit dem Austausch von ETU durch andere Vulkanisationsbeschleuniger wurden ertragreiche Emissionserniedrigungen für die Praxisvulkanisate "IM1" und "IM2" erzielt. Da Thioharnstoffe aus toxikologischen Gründen beispielsweise für Lebensmittelbedarfsgegenstände nicht zum Einsatz kommen, und insbesondere ETU, als Vulkanisationsbeschleuniger toxikologisch gefährdend wirkt, sollte der Ersatz dieses Beschleunigers durch Sulphenamide bei gleichbleibenden mechanischen Eigenschaften angestrebt werden. Die Optimierung von Elastomeren hinsichtlich der Emissionsbeschaffenheit ist erreichbar, jedoch stellt die Bewahrung der physikalischen Werte den Mischungsentwickler oftmals vor eine diffizile Aufgabe.

## **7.4 Ausblick**

In Anbetracht der zahlreichen und komplexen Stoffsysteme für Elastomerwerkstoffe ist eine weiterführende experimentelle Untersuchung anzustreben. Vor allem die nachstehenden aufgeführten Mischungskomponenten und Werkstoffe sollten infolge der diagnostizierten hohen Verantwortlichkeit sowie in Anbetracht des unbekanntem Emissionspotentials Beachtung finden:

- Systematische Untersuchungen zu weiteren Schwefelvernetzungs-systemen: Z. B. Sulphenamide mit Variation des Aminrests, Kombination mit Verzögerer; Analyse der Reaktionsprodukte und der quantitativen Verhältnisse.
- weiteren Verarbeitungshilfsmittel: Einfluss auf das Emissionsverhalten und Vergleich mit bisherigen Ergebnissen.
- weiteren Praxisproben und Werkstoffen (Dichtungen, Profile etc. auch auf Polyurethan- oder Silikonbasis) zur Untersuchung von Beschichtungswerkstoffen und Umsetzung von Rezepturänderungen (Ersatz von kritischen Beschleunigern, leichtflüchtigen Weichmachern oder Einsatz von neuen Rohmaterialien zur Reduzierung von Rezepturbestandteilen).

## 8 Experimentelles

### 8.1 Messparameter

#### FT-IR-Analyse an Kondensaten

Für die Analyse von Kondensaten wurde die Präparation gemäß 10.1.6 vorgenommen und die Analyse unter folgenden Parametern durchgeführt:

- FT-IR-System Nicolet Nexus
- Nicolet Omni Transmission (KBr Einkristall)
- Auflösung  $4 \text{ cm}^{-1} \pm 2$
- Messbereich  $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$
- 32 Scans/Messung

#### Gaschromatographie-Massenspektrometrie - Analyse von Kondensaten

Die nach 10.1.6 präparierten Kondensate wurden unter folgenden Parametern mittels GC-MS analysiert:

- GC, HP 5890 mit Split Injektor
- Detektor: Massenselektiver Detektor (MSD) HP5972A, Fa. Agilent
- Trennsäule:  $30 \text{ m} * 0,25 \text{ mm i. D.}, 0,25 \mu\text{m} 100 \% \text{ Polyethylenglycol}$
- Trennsäule:  $30 \text{ m} * 0,25 \text{ mm i. D.}, 0,25 \mu\text{m} 100 \% \text{ Polyethylenglycol}$
- Splitverhältnis: ca. 1:20, Trägergas He
- Probenaufgabe:  $1 \mu\text{l}$  flüssig
- Injektor-Temperatur:  $200 \text{ }^\circ\text{C}$

#### "Fogging"-Test – kondensierbare Bestandteile [66]

Gravimetrisch wird der summarische "Fogging"-Wert ermittelt. Im Einzelnen wurden folgende Parameter eingesetzt:

Probengeometrie: kreisrunde Scheiben ( $d = 8 \text{ cm}$ )

Einwaage: ca. 10-12 g

Temperaturen:  $80/100/120 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$

Kondensationstemperatur:  $21 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$

Zeit:  $16 \text{ h} \pm 10 \text{ min}$

Kontrollversuch: Systemüberprüfung mit DOP:

Soll-Abscheidung: 4,65 - 5,15 mg bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und 16 h

#### Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen – TDS-GC-MS [64]

Thermodesorptionseinheit:

- Gerät: TDSA mit Kühlfalle KAS 3 (Hersteller Fa. Gerstel)
- Ausdampfvorgang- VOC-Wert: Starttemperatur:  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , Heizrate:  $60 \text{ K/min.}$ , Endtemperatur:  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , 30 Min. isotherm
- Ausdampfvorgang - FOG-Wert: Starttemperatur:  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , Heizrate:  $60 \text{ K/min.}$ , Endtemperatur:  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , 60 min. isotherm

- Kryofokussierung und Injektion: -150 °C, Heizrate: 12 K/min., Endtemperatur: 280 °C für 5 min isotherm.

#### GC-MS:

- Gerät: GC- 6890 gekoppelt mit MSD HP5972A (Hersteller: Agilent)
- Trägergas: Helium 5.0, Vordruck 1 bar
- Trennsäule: 30 m \* 0,32 mm, 0,52 µm 5 %, Phenyl-Methyl-Siloxan (Cp Sil 8)
- Temperaturprogramm für VOC: 40 °C 2 min. isotherm, 3 K/min. bis 92 °C; 5 K/min bis 160 °C, 10 K/min. bis 280 °C, 10 min. isotherm
- Temperaturprogramm für FOG: 50 °C 2 min. isotherm, 25 K/min. bis 160 °C, 10 K/min. bis 280 °C, 30 min. isotherm
- Transferline: 280 °C
- MSD: Elektronenstoßionisation 70 eV

#### Headspace-GC-FID-Analyse – HS-GC-FID [65]

Bei der Bestimmung flüchtiger Bestandteile in Anlehnung an PV 3341 wurden folgende Parameter eingesetzt:

##### Geräte:

- GC, Agilent 6890 mit Head-Space-Probengeber und Flammenionisationsdetektor (FID)
- Trägergas: Helium 5.0, Vordruck 1 bar
- Trennsäule: 30 m \* 0,25 mm i. D. , 0,25 µm 100 % Polyethylenglycol
- Temperaturprogramm: 50 °C 2 min. isotherm, 12 K/min. bis 200 °C, 4 K/min. bis 280 °C, 4 min. isotherm
- Injektor-Temperatur: 200 °C
- Detektortemperatur: 250 °C
- Splitverhältnis: ca. 1:20, Trägergas He
- Head-Space-Probengeber: 5 Stunden bei 120 °C

#### Statische Headspace Gaschromatographie-Massenspektrometrie – HS-GC-MS

Statische Headspace-Analysen wurden unter folgenden Parametern durchgeführt:

- GC, HP 5890 mit Head-Space-Probengeber,
- Detektor: Massenselektiver Detektor (MSD) HP5972A, Fa. Agilent
- Trennsäule: 30 m \* 0,25 mm i. D. , 0,25 µm 100 % Polyethylenglycol
- Trennsäule: 30 m \* 0,25 mm i. D. , 0,25 µm 100 % Polyethylenglycol
- Splitverhältnis: ca. 1:20, Trägergas He
- Head-Space-Probengeber: 5 Stunden bei 145 °C
- Injektor-Temperatur: 200 °C

#### Probenpräparation für Kondensatanalysen

Ausgehend vom Fogging-Test werden die kondensierten Emissionen der untersuchten Materialien mittels FT-IR und GC-MS quantifiziert und qualifiziert. Zu diesem Zweck werden die Kondensate in Dichlormethan gelöst und mittels abrotieren des Lösungsmittels auf ein

absolutes Volumen eingengt. Die erhaltenen Eluate werden direkt ohne weitere Vorbehandlung für die IR-Analysen auf den Kaliumbromid-Einkristall geträufelt bzw. direkt in das GC-MS-System eingespritzt.

### **Messmethoden zur Untersuchung des Emissionsverhaltens und physikalischer Eigenschaften**

Für die Untersuchungen des Emissionsverhaltens wurden ausschließlich Labormethoden eingesetzt. Im Einzelnen handelte es sich um folgende:

- Thermogravimetrie zur Ermittlung des Siedeverhaltens von Weichmacherölen
- Fogging Test nach DIN 75201/B auch unter Variation der Ausdampftemperaturen, Standard: 100 °C
- Thermodesorptionsanalyse in Kopplung mit GC-MS zur Charakterisierung des VOC-Wertes und des FOG-Wertes nach VDA 278
- Statische Headspace-GC-MS
- GC-MS-Analyse von Kondensaten aus dem Test nach DIN 75201/B
- FT-IR-Spektroskopie an Kondensaten aus dem Test nach DIN 75201/B
- Zug-Dehnungsmessungen nach DIN 53504 [81]

#### **Thermogravimetrie**

Gerät: TA Instruments, High Resolution TGA  
Heizrate: 10 °C/Min.  
Einwaage: ca. 10 mg

#### **Zug-Dehnungsmessungen**

Zur Charakterisierung der Reißfestigkeit und der Bruchdehnung wurden Zug-Dehnungsmessungen unter folgenden Parametern durchgeführt: [81]

Gerät: Zwick Universal-Prüfmaschine  
Zuggeschwindigkeit: 200 mm/min  
Probengeometrie: S2 Stäbe

## **8.2 Mischungsherstellung und Rheometrie**

Die Mischungsherstellung erfolgt zweistufig im Knetter und auf der Walze.

Mischwerk 3000: 50 U/min bei 40 °C

Laborwalzwerk: 16 zu 20 U/min

Walzentemperatur: 40 °C

Das Vulkanisationsverhalten sowie die Ermittlung von  $t_{90}$ -Werten für die Herstellung von Prüfplatten erfolgte im Rheometer [39]. Für die Untersuchungen an Vulkanisaten wurden 2 mm Prüfplatten durch Vulkanisation bis  $t_{90}$  in der Presse bei im Allgemeinen einer Vulkanisationstemperatur von 180 °C angefertigt.

Rheometer: Alpha Technologies MDR 2000 E

Temperatur: 180 °C, isotherm

Deformation (Winkel):  $\pm 1.5^\circ$  mit 1 Hz

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] M. Habekost: Emissionen aus Gummiprodukten in die wässrige und gasförmige Phase; Dissertation Universität Hannover (1995)
- [2] O. A. Neumüller, Römpps Chemielexikon, Band 2, 1981
- [3] Willoughby B. G.: Vulcanization Fume - it's Nature, Origin and the Options for it's Control, Progress of Rubber Technology, 1984
- [4] BMB+F-Studie, Prof. Dr. G. Zimmermeyer, VDA/FAT
- [5] Günter Walter; Kunststoffe und Elastomere in Kraftfahrzeugen; 1985
- [6] Bernhard Kirchartz: Grenzen der neuen europäischen Luftreinhaltepolitik. wlb - Wasser Luft und Boden 50(3-4), S. 42 - 45 (2006)
- [7] Henning Friege: REACH – Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals – Informationsniveau über die Eigenschaften von Chemikalien umstritten. In: Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung. 17(3), S. 184 (2005)
- [8] Lothar Knopp: REACH contra "Bessere Rechtsetzung" und Harmonisierung. In: Umwelt- und Planungsrecht. 25 (11+12), S. 415–418 (2005)
- [9] Uwe Lahl, Katrin Anne Hawxwell: REACH – The New European Chemicals Law. In: Environmental Science & Technology. S. 7115–7121 (2006)
- [10] Steffi Richter, Dietline Großmann, Caroline Hoffmann (Hrsg): REACH für Anwender. Broschüre, 34 Seiten. Umweltbundesamt Dessau
- [11] Boberski, Cornelia (Hrsg.), Forum Verlag REACH-Handbuch. Merching 2007
- [12] TRGS 900
- [13] HSE-Health and Safety Executive: Safe to breathe: Dust and fume control in the rubber industry; [www.hse.gov.uk/pubns/iac195.htm](http://www.hse.gov.uk/pubns/iac195.htm)
- [14] California Environmental Protection Agency Press Release 98-69, 5<sup>th</sup> November 1998
- [15] H. Bauhof, M. Wensing, J. Zietlow, K. Möhle, Sonderausgabe 25 Jahre FAT, Automobiltechnische Zeitschrift, 37 ff.
- [16] Liefervorschrift Stoffnegativliste - DBL 8585, Daimler Chrysler AG
- [17] G. Oenslager, Ind. Eng. Chem. 23 (1933) 232
- [18] J.M.G. Cowie: Chemie und Physik der synthetischen Polymeren;1991
- [19] J. Ulbricht, Grundlagen der Synthese von Polymeren, 1992
- [20] Hoffmann; Kautschuktechnologie; Stuttgart 1980; S. 80
- [21] K. Matyjaszewski, T.P. Davis Handbook of Radical Polymerization,
- [22] B. Tieke, Makromolekulare Chemie, 2002.;
- [23] H.G. Elias, Makromoleküle, Wiley-VCH, 2002.)
- [24] R. Schuster Synthese von Polymeren, Vorlesung WS 2006
- [25] Kunststoff-Handbuch Becker-Braun – Die Kunststoffe-Chemie, Physik, Technologie; Bodo Carlowitz; Carl Hanser Verlag, München Wien; 1990; S 16/17
- [26] W. Hofmann, H. Gupta; Handbuch der Kautschuktechnologie (2001)
- [27] J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang; Carbon Black - Science and Technology, 1993
- [28] J Schnetger, Lexikon der Kautschuk-Technik; (1981)



- [29] Tilman Gocht, Peter Gratwohl: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe aus diffusen Quellen. Atmosphärische Deposition und Anreicherung in Böden des ländlichen Raums. Umweltwissenschaften und Schadstoffforschung – Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie 16(4), S. 245–254 (2004)
- [30] Ronald G. Harvey: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – Chemistry and carcinogenicity; Cambridge University Press 1991
- [31] H. G. Elias, F. Patat: Zum Verhalten von Makromolekülen in Lösung; Journal of Polymer Science, Volume 29, Issue 119; (1958),
- [32] H. Ehrend; Gummi, Asbest, Kunststoffe, (2/1977)
- [33] H.-J. Graf, H.-M. Issel; KGK - Kautschuk Gummi Kunststoffe 48, 600 (9/1995)
- [34] Mosch A.: Untersuchung der beschleunigten Schwefelvernetzung von Polyisopren-Reaktionsprodukte der Vulkanisation mit Sulphenamiden; Dissertation Universität Hannover (2002)
- [35] A. Y. Coran: Science and Technology of rubber, 1994
- [36] A. Y. Coran: Science and Technology of rubber, 1995
- [37] P. J. FLORY Chem. Reviews 35 (1944)
- [38] H. G. Dikland, R. J. M. Hulskotte, L. van der Does, A. Bantjes; Kautschuk Gummi Kunststoffe 46 (1993)
- [39] DIN 53529 Prüfung von Kautschuk und Elastomeren; Rheometrie; Bestimmung des Vernetzungsverhaltens mit einem Rheometer mit Rotor
- [40] VDA: Global Automotive Declarable Substance List (2009 GADSL Version 1.0)
- [41] H. Linde; Untersuchung von bei der Vulkanisation entstehenden Gasen und Dämpfen. Dissertation Universität Hannover, (1990)
- [42] K. G. Ashness: Origin and Reduction of Toxic Vapours from Rubber Vulcanisation; Rubbercon ,81; International Rubber Conference Vol. 2, Harrogate 8-12 June 1981, p. E6.1-p. E6.10. 012 PRI
- [43] K. G. Ashness, R. E. Wetton and B. G. Willoughby: Apparatus for the Laboratory Simulation of Industrial Vulcanisation Processes; Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, 33 (1980) 12
- [44] B. G. Willoughby, G. Lawson; „Laboratory Vulcanization as an Aid to Factory Air analysis; Rubber Chemistry and Technology, 1981, Vol. 54, p. 311-329
- [45] Stüber Y. M.: Strategien zur Minimierung von Vulkanisationsdämpfen - Der Einfluss der Rezeptur- und Verarbeitungsparameter, Dissertation Universität Hannover, 1991
- [46] Levin: „Curing fumes – a threat to the environment?“; Rubber World, Vol. 210, n. 02, pp. 25-28, 01.05.1994
- [47] J. Zietlow; Emissionen bei der Vulkanisation: Analytische Methoden zur praxisnahen Erfassung ihrer Art und Ursache. Dissertation Universität Hannover, (1993)
- [48] R. H. Schuster, H. Linde and G. Wünsch, Kautschuk, Gummi & Kunststoffe 44 (1991), 222
- [49] J. Zietlow, R. H. Schuster, R. Badura and G. Wünsch, Gummi Fasern Kunststoffe 44 (1991), 318
- [50] U. Giese, T. Will, I. Stanetzek, R. H. Schuster, Gummi Fasern Kunststoffe 50 (1997), 567

- [51] I. Stanetzek, U. Giese, R. H. Schuster, G. Wünsch, Am. Ind. Hyg. Ass. J. 57(1996), 128
- [52] R. H. Schuster, Messung und Interpretation von Vulkanisationsdämpfen, Vortrag VDI, Braunschweig (1992)
- [53] I. Kollat, Dissertation Universität Hannover, (1992)
- [54] T. Will, Dissertation Universität Hannover, (1994)
- [55] U. Giese, Emissions of Rubber in Processing and in Intended Use - Origin and Analysis; Vortrag SBRC, Bento Consalves/Brasilien 9/2003
- [56] T. Will, U. Giese, Kautschuk Gummi Kunststoffe 49 (1996), 200
- [57] P. Kühn-Stoffers, U. Giese, R.H. Schuster, G. Wünsch, Kautschuk Gummi Kunststoffe 50 (1997), 380
- [58] Bütthe N.: Elastomerbrände - Modellversuche, Analytik und Bewertung, Dissertation, Universität Hannover, 1999
- [59] R. Munz, U. Fass, P. Kurzmann, R. Leitz, C. Meister, Automobiltechnische Zeitschrift 96 (1994) 4, 238
- [60] H. Bauhof, J. Zietlow in: Emissionen im Kraftfahrzeuginnenraum, BMBF-FAT, (1998), 51
- [61] U. Meyer, K. Möhle, P. Eyerer, L. Maresch, Staub-Reinhaltung der Luft 54 (1994), 137
- [62] GS 97014-2, Emissionsmessungen in SHED-Kammern, BMW Group Normung
- [63] Umweltnorm Fahrzeug Stoffliste, VW 91101, Volkswagen AG, Mai 2001
- [64] VDA 278 Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen, Verband der Automobilindustrie, September 2002
- [65] PV 3341 Nichtmetallische Werkstoffe der KFZ-Innenausstattung-Bestimmung der Emissionen organischer Verbindungen, Volkswagen AG, Audi Zentralnorm 1995
- [66] DIN 75201, Bestimmung des Foggingverhaltens von Werkstoffen der Kraftfahrzeug-Innenausstattung, Beuth Verlag Berlin Sept. 1992
- [67] Günzler/Böck; IR-Spektroskopie - eine Einführung, 1983
- [68] Latscha und Klein: Analytische Chemie ; Heidelberg 1984
- [69] Die Thermodesorptions-GC/MS in der Werkstoffanalytik; Dr. Wolfram Herrmann
- [70] Möhler H., Schönherr D.: Untersuchungen zum Fogging-Verhalten von polymeren Werkstoffen der Kfz-Innenausstattung unter Berücksichtigung des UVA-Anteils der Sonnenstrahlung, KGK 45/2; 1992
- [71] US Patent 7049356: Low fogging thermoplastic elastomer composition and manufacturing method and use of same composition; 2006
- [72] K. Beyermann; Analytische Chemie für die Praxis - Organische Spurenanalyse 1982
- [73] DIN ISO 5725
- [74] W. Kleemann, K. Weber; Formeln und Tabellen für die Elastomerverarbeitung; Kapitel 4, Seite 72-79
- [75] Organikum - organisch-chemisches Grundpraktikum; 20te. Auflage, 1999, 159
- [76] Flory, P. J.: J. Chem. Phys. 18 (1950) 108; Flory P. J., Rehner, J.: J. Chem. Phys. 11 (1945) 521
- [77] K. H. Näser, Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure; 1983; K. Stoeckhert

- [78] Dr. Bodo Carlowitz; Kunststoff Handbuch – Chemie, Physik, Technologie; 1990; C. Hanser
- [79] Datenblätter AKZO Nobel
- [80] Schomburg G.: Gaschromatographie - Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik; 2te. Auflage; VCH-Weinheim 1987; S. 80
- [81] DIN 53504, Bestimmung des Zug-Dehnungsverhaltens von Elastomeren, Ausgabe März 1985, Beuth Verlag, Berlin 1992

## 10 Anhang

### 10.1 Abkürzungsverzeichnis

6-PPD	N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylendiamin
Abb.	Abbildung
AGI	Arbeitsgemeinschaft Industriebau
ASM	Alterungsschutzmittel
APF	all purpose furnace black
ASTM	American Society of Testing Materials
AU	Polyester-Urethan-Kautschuk
BAT	Biologische Arbeitsplatztoleranz
BET	Brunauer-Emmet-Teller-Methode
BIIR	Brombutyl-Kautschuk
BIMSch	Bundes-Immissionsschutzverordnung
BHT	2,6-Di-tert. butyl-4-methylphenol, Butylhydroxytoluol
BPH	2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert. butyl-phenol)
BR	Polybutadien-Kautschuk
BVT	Besten Verfügbaren Techniken
CAFE	Clean Air for Europe
CARB	Californian Air Resource Board
CBS	N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
CE	Communauté Européenne
CI	Chemische Ionisation
CM	chloriertes Polyethylen
COSHH	Control of Substances Hazardous to Health
CR	Chloropren-Kautschuk
DAB	Deutsches Arzneimittelbuch
DABT	2,4-Diallyloxy-6-tert.-butylperoxy-1,3,5-triazin
DBP	Dibutylphtalat
DBPH	2,5-Dimethyl-2,5di-tert.butylperoxy-hexan
DCP	Dicumylperoxid
DCPD	Dicyclopentadien
DIN	Deutsche Industrienorm
DIPP	Di-(tert. butylperoxyisopropyl)-benzol
DOP	Diisooctylphtalat
DTC	Dithiocarbamat
DTP	Dithiophosphate

E-	Emulsionspolymerisat
ECO	Epichlorhydrinkautschuk
EG	Europäische Gemeinschaft
EI	Elektronische Ionisation
EN	Europäische Norm
ENB	Ethylidennorbornen
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
EPM	Ethylen-Propylen-Kautschuk
ET	Polysulfid-Kautschuk
ETU	Ethylenthioharnstoff, 2-Mercaptoimidazolin
EU	Europäische Union
EV	efficient vulcanization system, effizientes Beschleuniger-Schwefel Verhältnis
EVM	Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk
FEF-LS	Fast extrusion black-low structure
FID	Flammenionisationsdetektor
FOG	schwerer flüchtiger Emissionsanteil
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
G`	Schubmodul
GADSL	Global Automotive Declarable Substance List
GASG	Global Automotive Stake-holder Group
GC	Gaschromatograph
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
Gesamt-C	Gesamt-Kohlenstoff
GPF	General purpose furnace black
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
HS-GC-FID	Headspace-Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektor
HS-GC-MS	Headspace-Gaschromatographie-Massenspektrometrie
IM	Industriemischung
IMDS	Internationales Material-Daten-System
INFU	Institut für Umweltforschung
IP	
IR	Isoprenkautschuk
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IVU-Richtlinie	integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung
K	Löslichkeitskoeffizient
k. A.	keine Angabe

Kap.	Kapitel
Kfz	Kraftfahrzeug
KW	Kohlenwasserstoff/e
L-	Lösungspolymerisat
LC	liquid chromatography, Flüssigkeitschromatographie
LC-MS	Flüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie
LFGB	Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch
LMBG	Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz
$\mu$	wahrer Wert
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration
MBS	2-Benzothiazyl-N-sulfenmorpholid
MBT	Mercaptobenzothiazol
MBTP	Mercaptobenzothiazolpolysulfid
MBTS	2,2'-Dibenzothiazoldisulfid, Mercaptobenzothiazolsulphenamid
MES	Mild extractant solvate
MDHS	Methods for the Determination of Hazardous Substances
Min	Minuten
MR	Modellrezeptur
MS	Massenspektrometrie
MSD	Massenselektiver Detektor
MV	Mengenvariation
m/z	Masse-Ladungsverhältnis
N	normale Vulkanisation
n	Anzahl der Versuche
n-1, f	Freiheitsgrad
NBR	Nitrilkautschuk
NCS	National Centre for Science Information
NPD	Nitrogen-Phosphor-detector; Stickstoff-Phosphordetektor
NR	Naturkautschuk
PAK	polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
PEG	Polyethylenglycol
PE-HD	Polyethylen hoher Dichte
pH	potentia Hydrogenii – pH-Wert
phr	parts per hundred rubber, g Zuschlagstoff pro 100 g Kautschuk
Pn	Polymerisationsgrad
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PV	Prüfvorschrift
PVC	Polyvinylchlorid

Q	Silikonkautschuk
r	Korrelationskoeffizient
REACH	Registration evaluation authorisation and registration of chemicals
Rt	Retentionszeit
s	Standardabweichung
S	langsame Vulkanisation
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
sG	Standardabweichung der Kondensatwerte G
SHED	sealed housing for evaporative determination
srel	relative Standardabweichung
SRF-HS	semi reinforcing black-high structure
SVOC	super volatile organic compound
SOC	System Organ Class
T	Temperatur
TA	Thermische Analyse
TA.-Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
Tab.	Tabelle
TAC	Triallylcyanurat
TAIC	Triallylisocyanurat
TBBS	N-tert. Butyl-2-benzothiazolsulphenamid,
TBPC	Butyl-3-isopropenylcumylperoxid
TBPCH	3,3,5-Trimethyl-di-tert. butylperoxi-cyclohexan
TBzTD	Tetrabenzylthiuramdisulfid
TDAE	Treated Distillated Aromatic Extract
TDS-GC-MS	Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie
TG	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrie
TIC	total ion current, Totalionenstrom
TLC	thin layer chromatography, Dünnschichtchromatographie
TM	Polysulfidkautschuk
TMA	Thermomechanische Analyse
TMTD	Tetramethylthiuram-monosulfid
TMQ	Trimethylquinolin
TPE	Thermoplastisches Elastomer
TPV	thermoplastisches Vulkanisat
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
TÜV	technischer Überwachungsverein
TV	Typvariation

USA	United States of America
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UVA	Ultravioletter Lichtanteil A
VA	Verarbeitungshilfe
VB	Vertrauensbereich
VDI	Verband deutscher Ingenieure,
VDA	Verband der deutschen Automobilindustrie
Vgl.	Vergleich
VOC	volatile organic compounds
VW-PV	Prüfvorschrift der Volkswagen AG
WM	Weichmacher
xi	Daten der Einzelmessungen
ZBDP	Zink-dibutyldithiophosphat
ZBEC	Zink-dibenzylthiocarbamat
ZDPD	Zink-diisopropyldithiophosphat
ZnO	Zinkoxid
ZODP	Zink-diisooctyldithiophosphat

## 10.2 Zuordnung der Emissionen

1-(3-Isopropenyl)-acetylbenzol	TBPC/DIPP
1-(4-Isopropanol)-acetylbenzol	TBPC/DIPP
1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylquinolin/TMQ	TMQ
1,4-tert, butanoyl-acetylbenzol	TBPC/DIPP
1-Isopropanol-3-isopropenylbenzol	TBPC/DIPP
2,2-[methylen-bis(thio)]bis-dibutylester-Essigsäure	DTP
2,2-Dimethylbutanol	DBPH
2,2-Methylen-bis(4-methyl-6-tert, butyl)phenol (BPH)	BPH
2,4-Diallyloxy-6-tert, -butylperoxy-1,3,5-triazin	DABT
2,4-Dimethylquinolin/DMQ	TMQ
2,5-Dimethylhexandiol	DBPH
2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol	BPH
2-Butanol	TBPCH
2-Butyl-1,3-benzothiazol	ZBDP
2-Butylthio-1,3-benzothiazol	ZBDP
2-Ethyl-1-hexanol	ZODP
2-Ethylhexyl-1,3-benzothiazol	ZODP
2-Imidazoldinthion	ETU



2-Isopropylthiobenzothiazol	ZPPD
2-Mercaptobenzothiazol	TBBS
2-Methylbenzothiazol	GPV
2-Methylthiobenzothiazol	TBBS
2-Phenyl-2-propanol Peroxid	DCP
2-Undecanon	IR
3,3,5-Trimethylcyclohexanon	TBPCH
4,6-Bisallyloxy-3,3,5-triazin-2-ol	DABT
4-Isopropenylacetophenon	TBPC/DIPP
6-PPD	6-PPD
Aceton	TBPCH/DBPH
Acetophenon	DCP
alpha-Methylstyrol	DCP
Anilin	CBS
Azulenon	ASM
Benzaldehyd	ZBEC
Benzo[e]pyren	aromatischer WM/Ruß
Benzonitril	ZBEC
Benzothiazol	MBT, MBTS, TBBS
Benzylidenbenzylamin	Vernetzer
Benzylisothiocyanat	ZBEC
beta-Pyren (PAK)	aromatischer WM/Ruß
Bis-(O,O)-butyl-phosphoryldithiol	DTP
Butoxydiethylether	L-SBR
Butylhydroxybenzaldehyd	TBzTD
Caprolactam	CLD
Cyclohexan	Kautschuk/WM
Cyclohexanamin	CBS
Cyclohexanon	CBS
Cyclohexen	VA/WM
Cyclohexylamin	ZPPD
Cyclopentadien	EPDM
Cyclotetradecan	Kautschuk/WM
Di-(2-ethylhexyl)phtalat	VA/Verunreinigung
Di(tert.butylperoxiisopropyl)benzol	TBPC/DIPP
Diacetylbenzol	TBPC/DIPP
Dibenzylamin	Vernetzer
Dicyclohexylamin	Kautschuk/WM
Dicyclopentadien	Dienkomponente EPDM
Diethylhexylether	ZODP
Dihexansäurebisethylhexylester	NR
Diisopropanolbenzol	TBPC/DIPP
Diisopropenylbenzol	TBPC/DIPP

Diisopropylbenzol	TBPC/DIPP
Diphenylether	IR
Di-tert,-butanoylbenzol	TBPC/DIPP
Dodecan	Kautschuk/WM
Essigsäure-octadecylester	NR
Ethylhexanol	SDT
Ethylidennorbornen	Dienkomponente EPDM
Fluoranthen (PAK)	aromatischer WM/Ruß
Heneicosan	Kautschuk/WM
Heptadecan	Kautschuk/WM
Heptadecan	TPV
Heptadecanol	Kautschuk/WM
Heptan	Kautschuk/WM
Hexadecan	Kautschuk/WM/TPV
Hexadecanol	Kautschuk/WM
Hexadecansäure	NR/SBR
Hexan	L-SBR
Hexylbenzol	L-SBR
Hydrogensulfid	TBBS
Imidazol/ETU	ETU
Isopropanolbenzol	DABT
Isothiocyanatocyclohexan	CBS
Kohlenstoffdisulfid	ZBEC/Thiuram/DTC
m-Diisopropanolbenzol	TBPC/DIPP
Methanoinden	ENB
Methylcyclopentan	NR
Methylisobutylketon	Beschleuniger
Methylpalmitat	NR
Methylstearat	NR
N,N-Diethyldodecanamid	Vernetzer
N-/1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-1,4-Benzoldiamin/6-PPD	6-PPD
N-[(thiophosphonethio)oxy]methylcyclohexylamin	ZPPD
N-Benzylbenzamid	Vernetzer
N-Benzylformamid	Vernetzer
N-Benzylidencyclohexylamin	CBS
N-Cyclohexylformamid	CBS
N-Dimethylpropylmethylencyclohexylamin	CBS
n-Docosan	WM/EPDM
n-Eicosan	WM/EPDM
n-Hexadecansäure/Palmitinsäure	NR
Nonadecan	TPV
Nonen	Kautschuk/WM
N-tert,-butyl-2,2-dimethyl-Propanamid	Beschleuniger

n-Tricosan	Kautschuk/WM
O-(2-ethylhexyl)dihydroxythiophosphat	ZODP
O-(2-ethylhexyl)hydroxydithiophosphat	ZODP
O,O,O-Triisopropylphosphat	ZPPD
O,O,O-Triisopropylthiophosphat	ZPPD
O,O,S-Triisopropyldithiophosphat	ZPPD
O,O-di-(2-ethylhexyl)dithiophosphat	ZODP
O,O-di-(2-ethylhexyl)hydroxythiophosphat	ZODP
O,O-dibutyldithiophosphat	ZBDP
O,O-dibutylhydrogenthiophosphat	ZBDP
O,O-dibutylthiophosphat	ZBDP
O,O-diisopropylcyclohexylamidothiophosphat	ZPPD
O,S-dibutylhydrogenthiophosphat	ZBDP
Octadecan	Kautschuk/WM
Octanal	L-SBR
Octen	Kautschuk/WM
o-Xylol	EPDM
Palmitinsäure	NR
p-Diacetylbenzol	TBPC/DIPP
Pentadecan	WM/EPDM
Phenol	BHT
Phenylbenzylamin	Vernetzer
Phenylethylen/Styrol	SBR
Phenylmethylen-tert-butylamin	ZBEC+TBBS
p-Isopropanolacetophenon	TBPC/DIPP
Polyethylenglycol (PEG)	PEG
Propanamid	TBBS/MBTS
Propionsäurepropandylester	TPV
p-Xylol	EPDM
Pyren	Ruß
Pyridincarbonitril	Vernetzer
S-(cyclohexylamino)-hydrogenisopropyldithiophosphat	ZPPD
Schwefelkohlenstoff	SDT/DTC/Thiuram
Styrol	SBR
Styrolbutadien	SBR
TAC	DABT
TAIC	DABT
TBPC	TBPC/DIPP
tert, Butyl-mercaptopbenzothiazol	MBTS
tert,-Butyl-3-isopropenyl-cumylperoxid	TBPC/DIPP
tert. Amylalkohol	DBPH
tert. Butanol	TBPCH/DBPH
tert. Butylamin	TBBS

tert. Butylbenzylidenamin	TBBS
tert. Butylisopropylether	DBPH
tert. Butylisothiocyanat	TBBS
Tetradecan	Kautschuk/WM
Tetramethylbiphenol	Kautschuk
Tetramethylbutylphenol	BHT
Toluol	Kautschuk/WM
Tricyclopentadien	EPDM
Tridecan	Kautschuk/WM
Tridecen	Kautschuk/WM
Trimethylbenzothiazol	CBS
Trimethylbenzthiol	CBS
Undecan	Kautschuk/WM

### 10.3 Referenzspektren

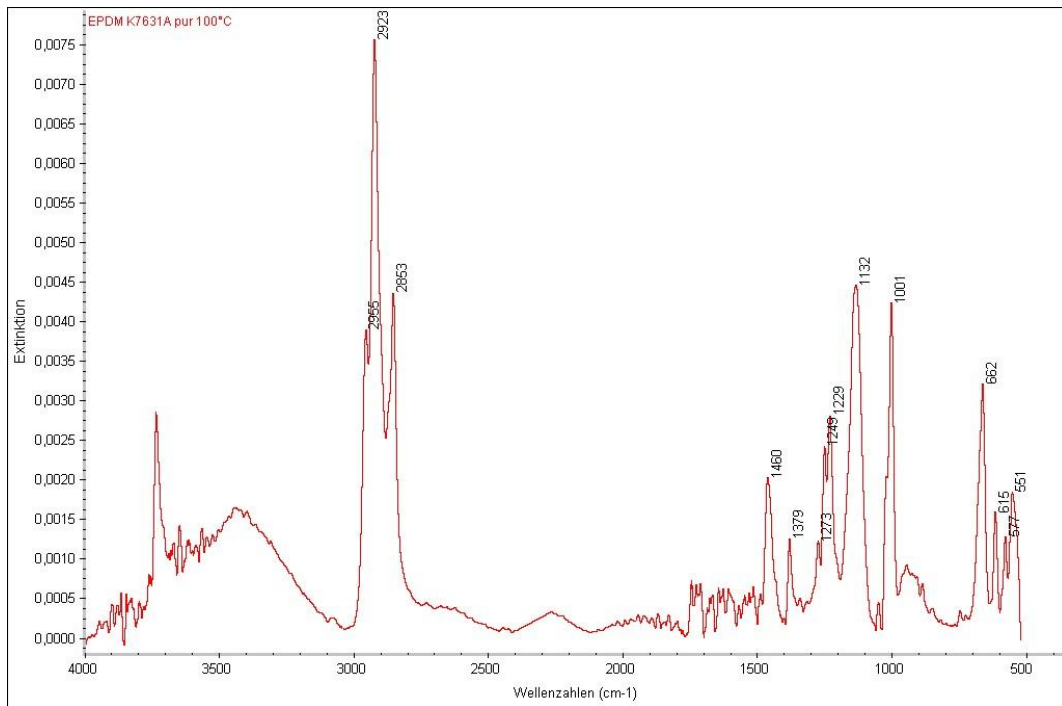


Abb. A1: FT-IR-Spektrum Fogging-Kondensat öloverstreckter ENB-EPDM-Rohkautschuk

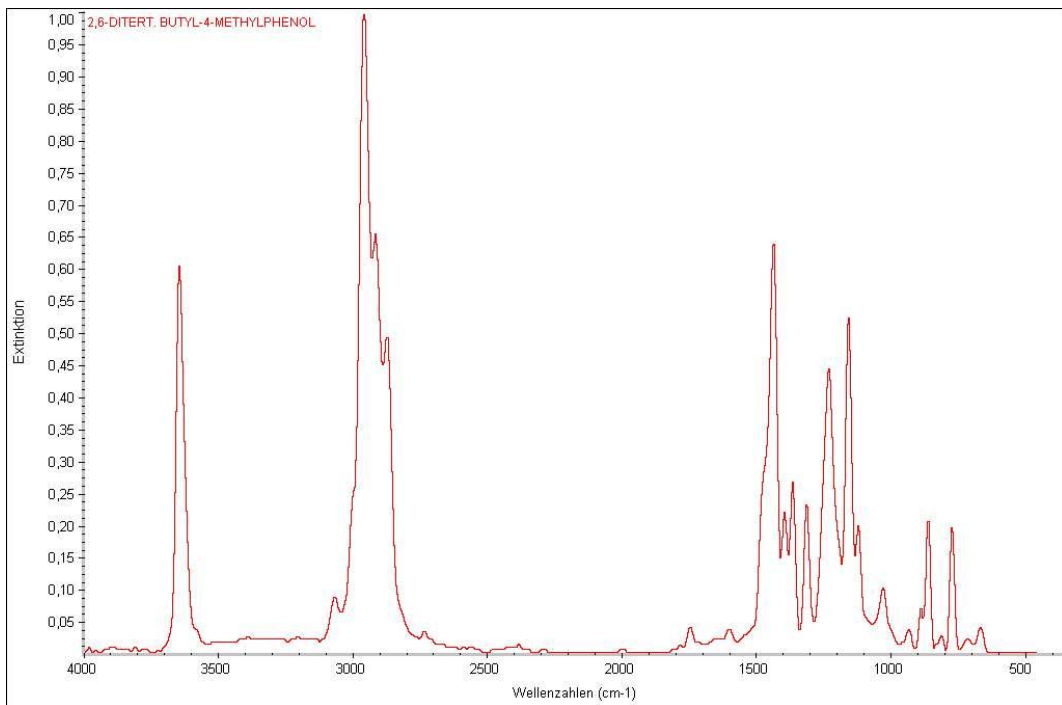


Abb. A2: Referenz-FT-IR-Spektrum BHT - Fogging-Kondensate EPDM-, Isoprenrohkauschuke, TPV

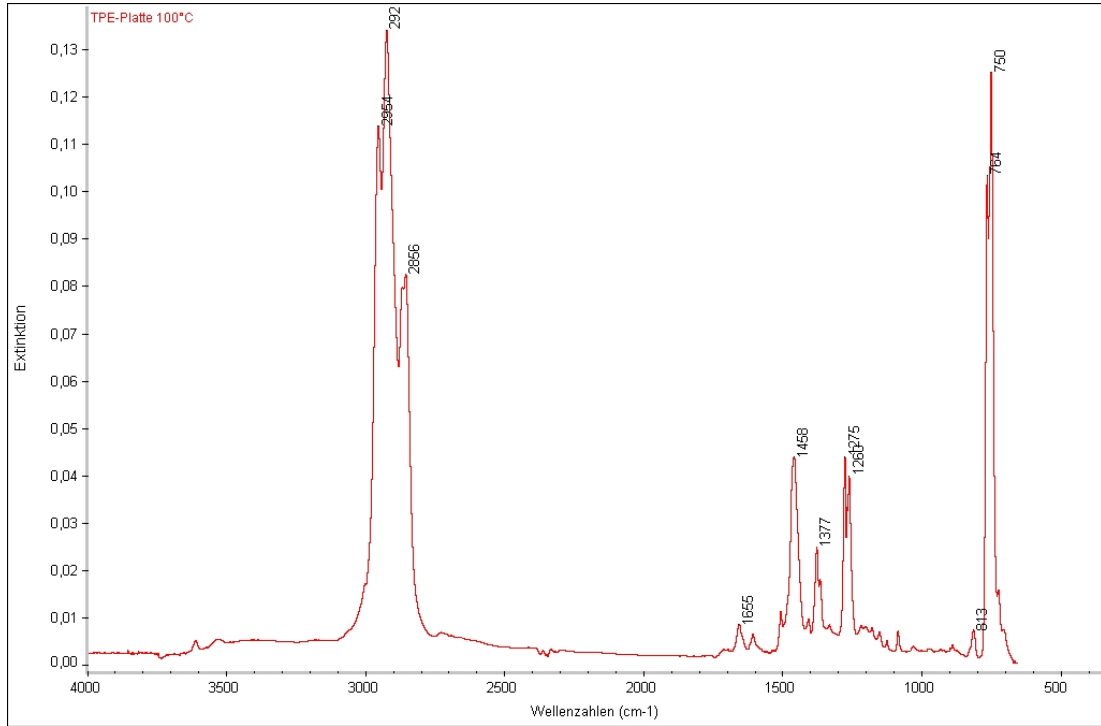


Abb. A3: FT-IR-Spektrum Fogging-Kondensat TPV

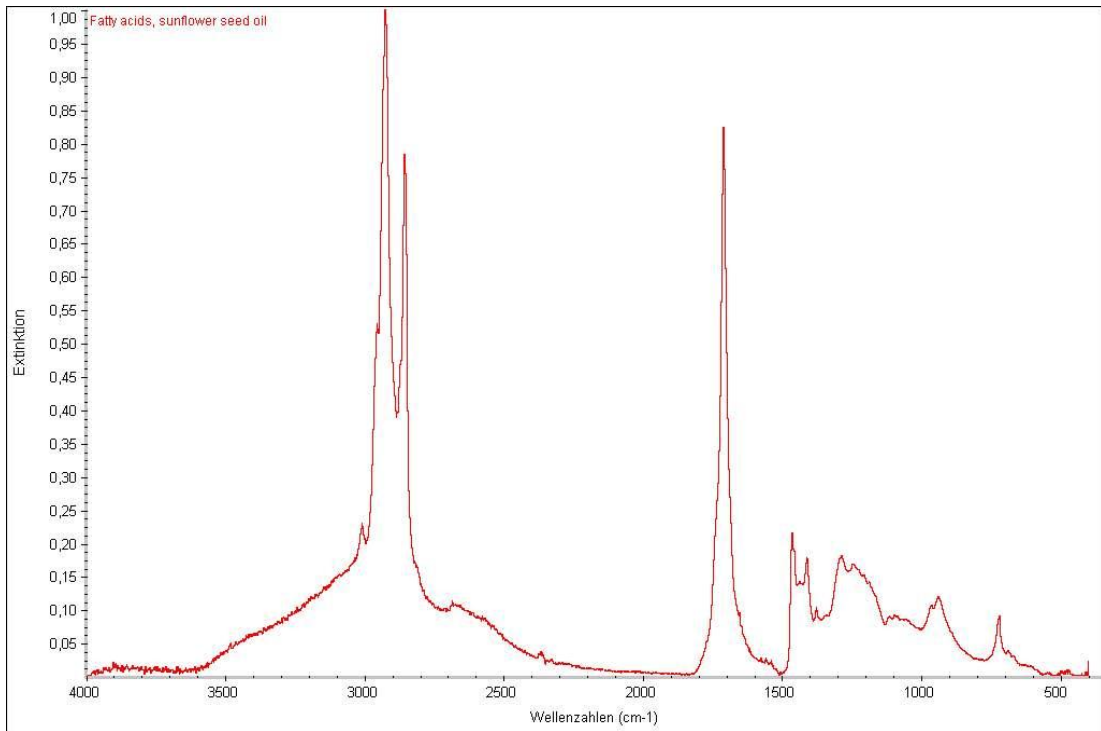


Abb. A4: Referenz-FT-IR-Spektrum Fettsäure - Fogging-Kondensat NR-Rohkautschuk

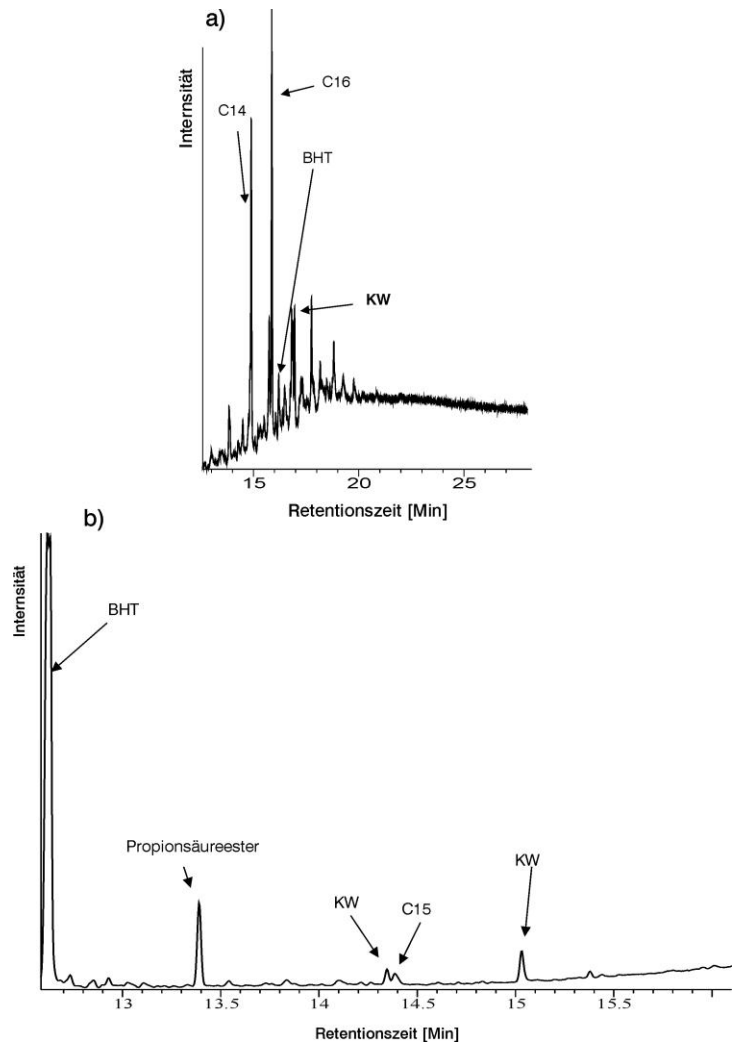


Abb. A5: FOG-TDS-GC-MS-Chromatogramme a) EPDM-Rohkautschuk; b) TPV

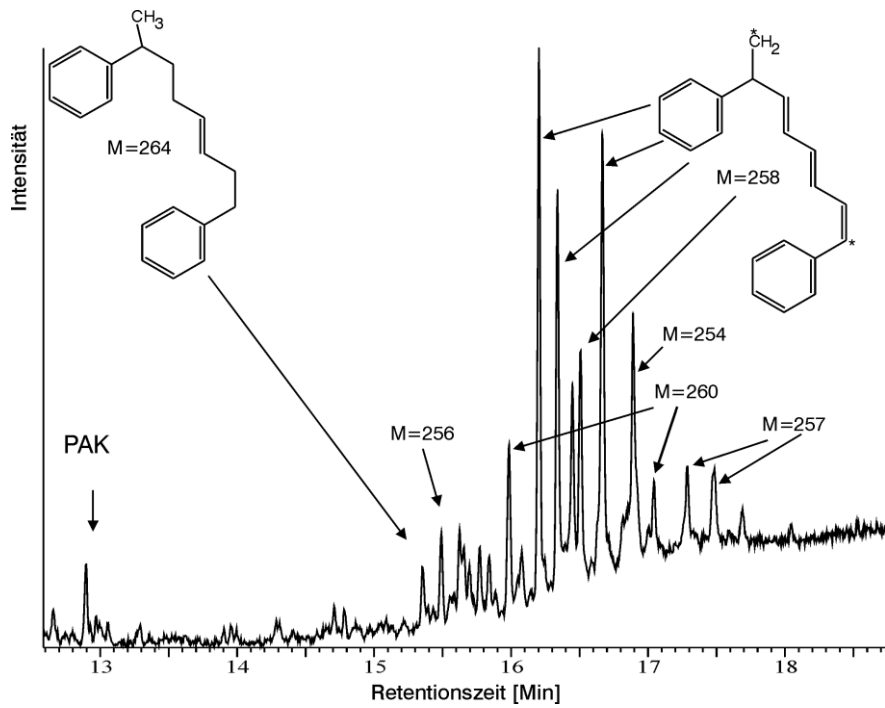


Abb. A6: FOG-TDS-Chromatogramm E-SBR-Rohkautschuk

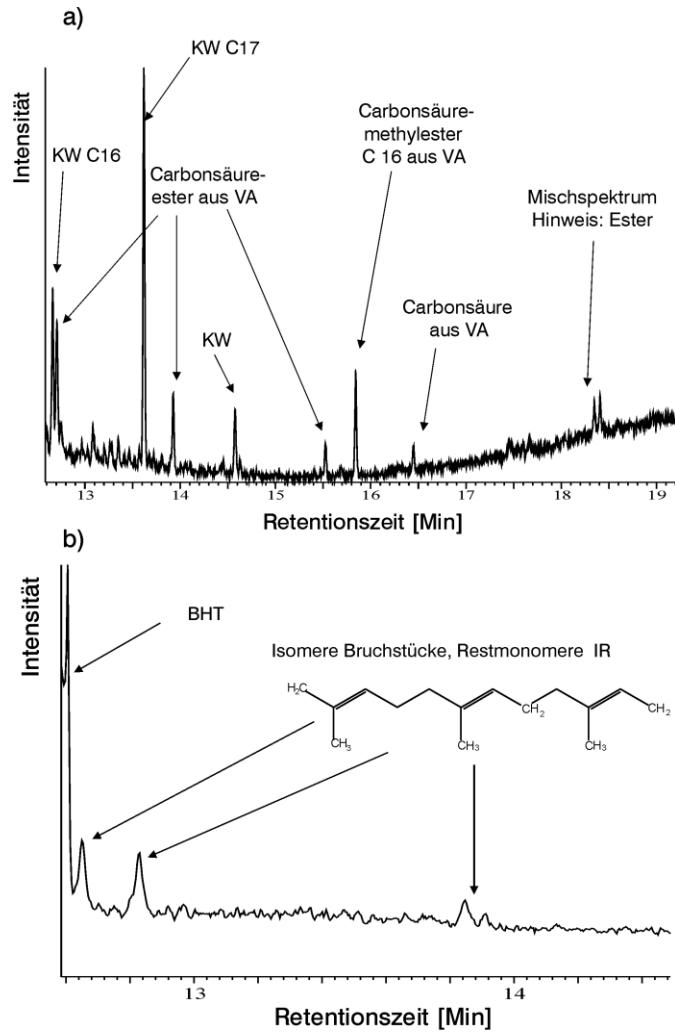


Abb. A7: TDS-FOG-Chromatogramme a) NR-Rohkautschuk; b) IR-Rohkautschuk

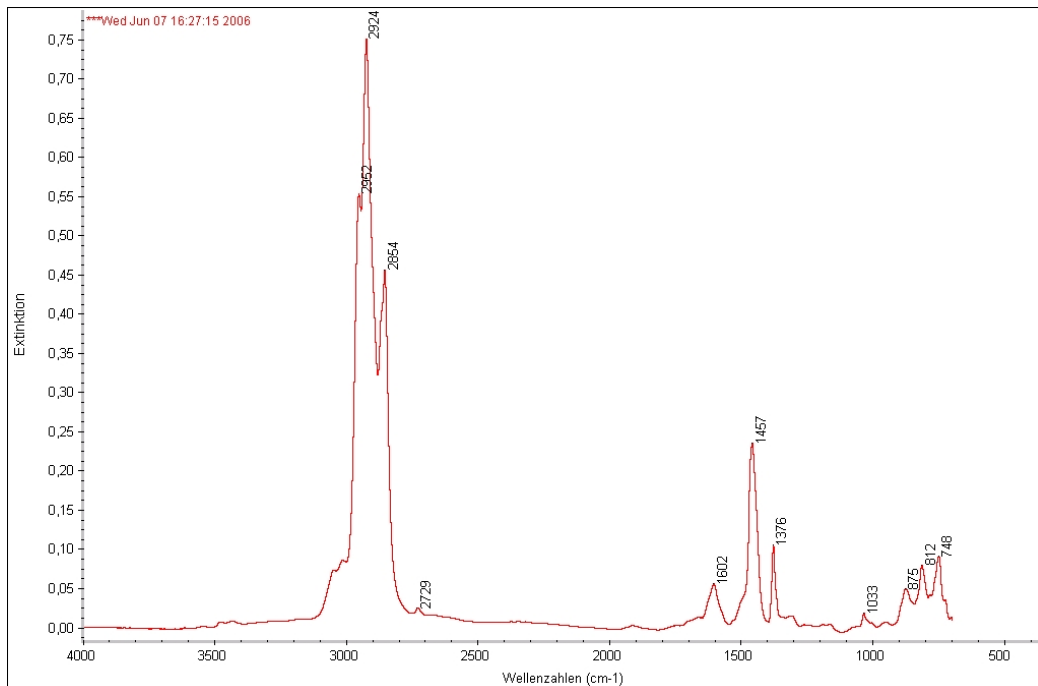


Abb. A 8: FT-IR-Spektrum aromatischer Weichmacher pur



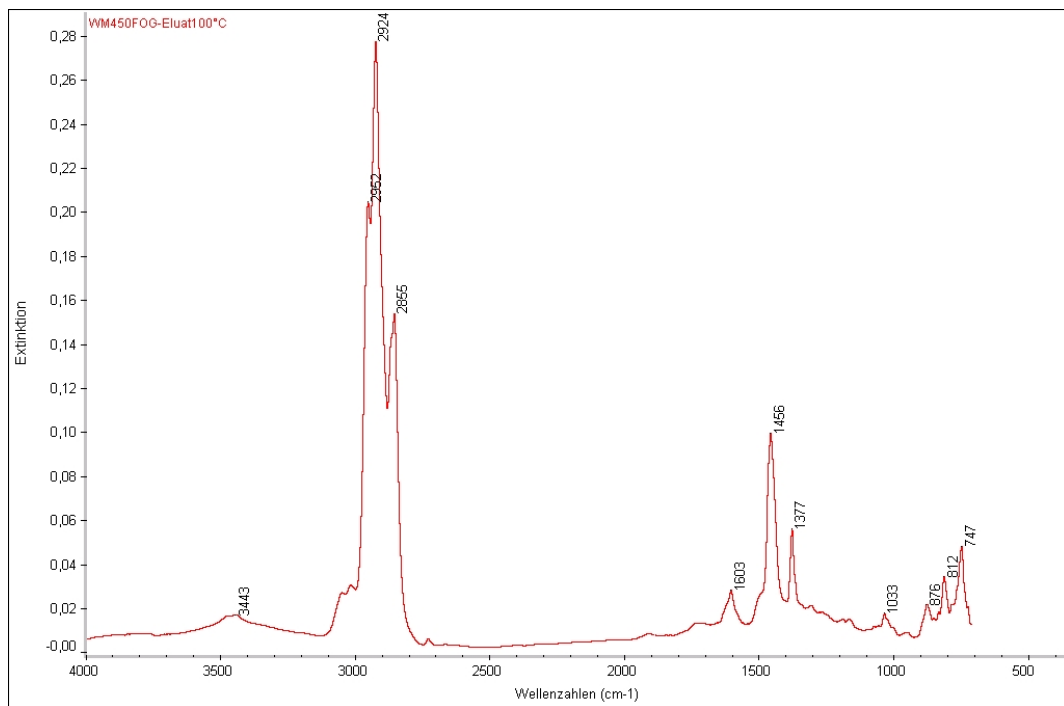


Abb. A9: FT-IR-Spektrum Fogging-Kondensat "MR2" (aromatischer Weichmacher)

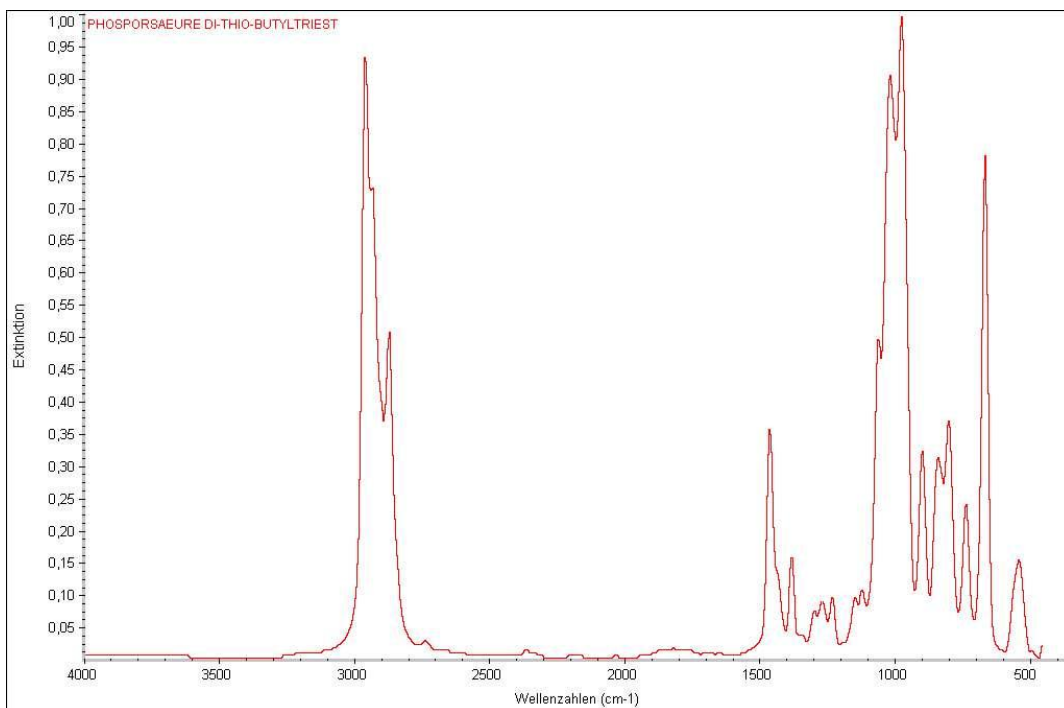


Abb. A10: FT-IR-Referenz-Spektrum Tributylidithiophosphatester – Fogging-Kondensat „MR5“ TPS

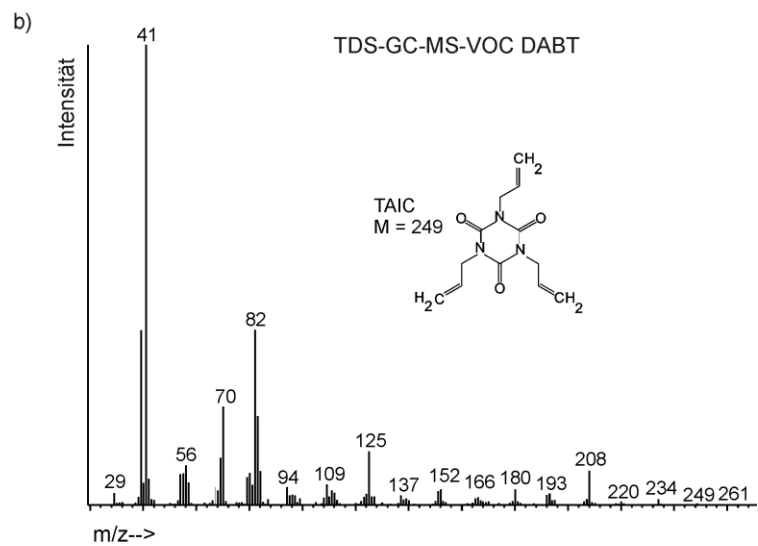
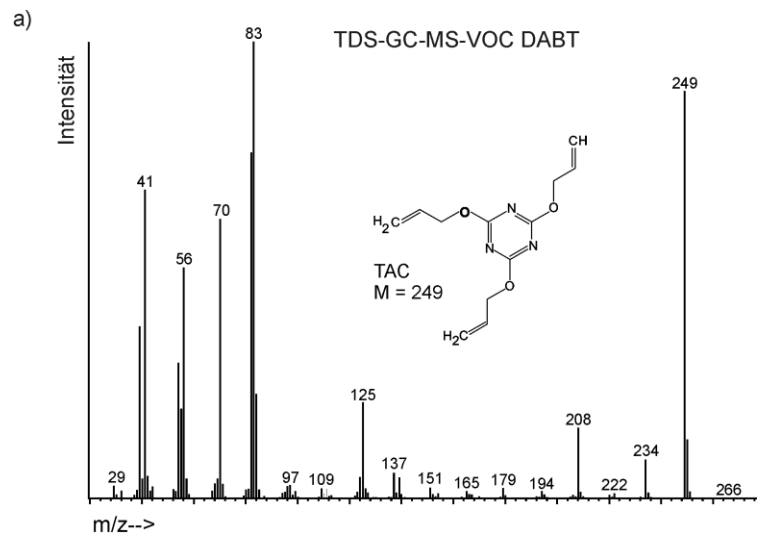


Abb. A11: a) MS-Spektrum des Moleküls TAC aus der GC-MS-VOC-Analyse dem Peroxid DABT, Retentionszeit 39,2 Minuten  
 c) MS-Spektrum des Moleküls TAIC aus der GC-MS-VOC-Analyse dem Peroxid DABT, Retentionszeit 40,8 Minuten

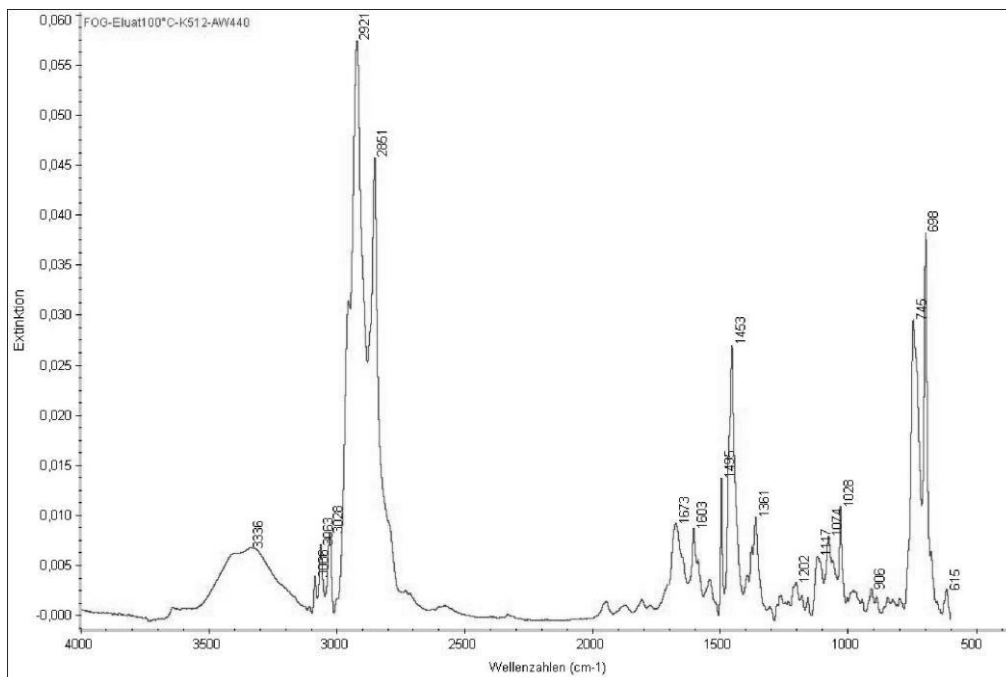


Abb. A12: FT-IR-Spektrum-Fogging-Kondensat „MR7“ (VH)

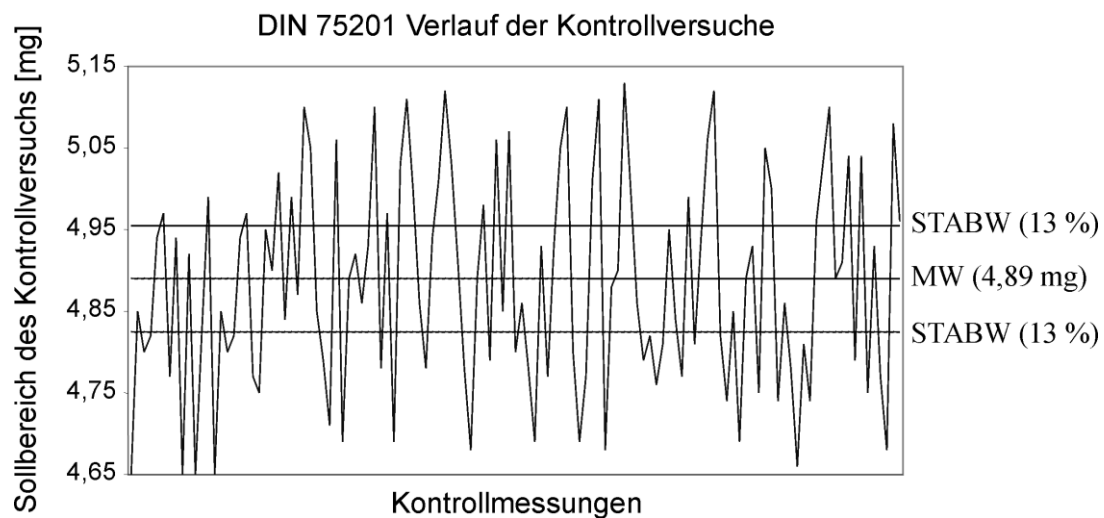


Abb. A13: statistischer Verlauf der Kontrollversuche Methode für kondensierbare Emissionen (DIN 75201)

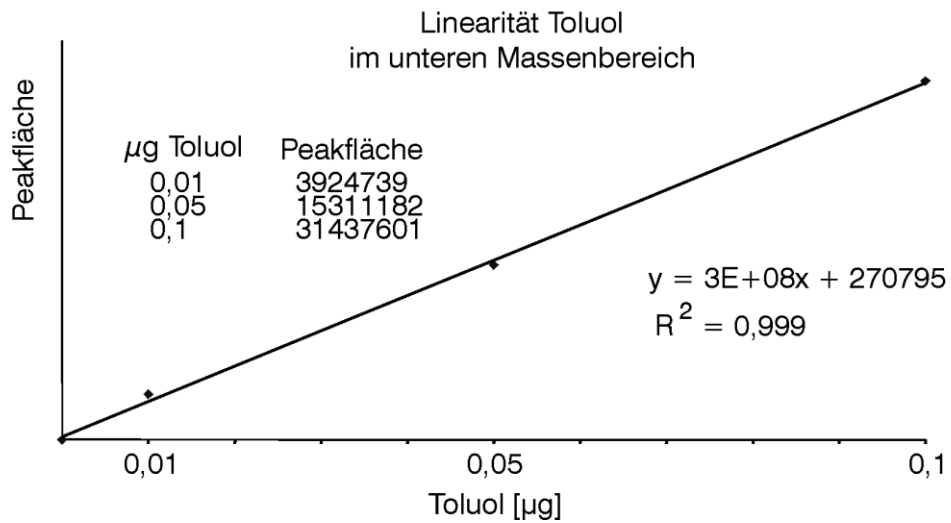
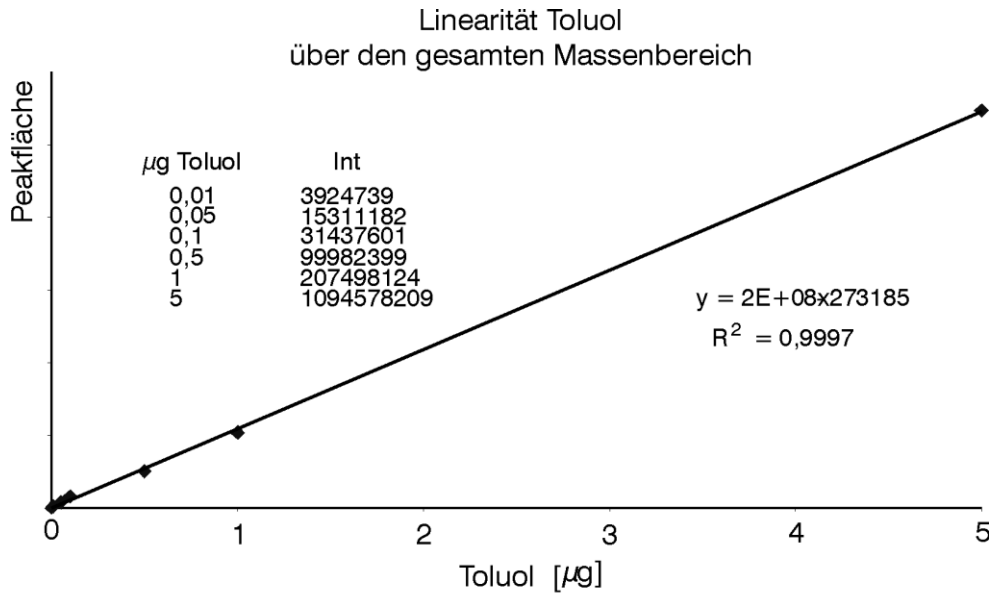


Abb. A14: Linearität des Toluol-Response in den unterschiedlichen Massenbereichen der Methode VDA 278

## Kalibriergerade Gesamt -C-Bestimmung nach PV 3341

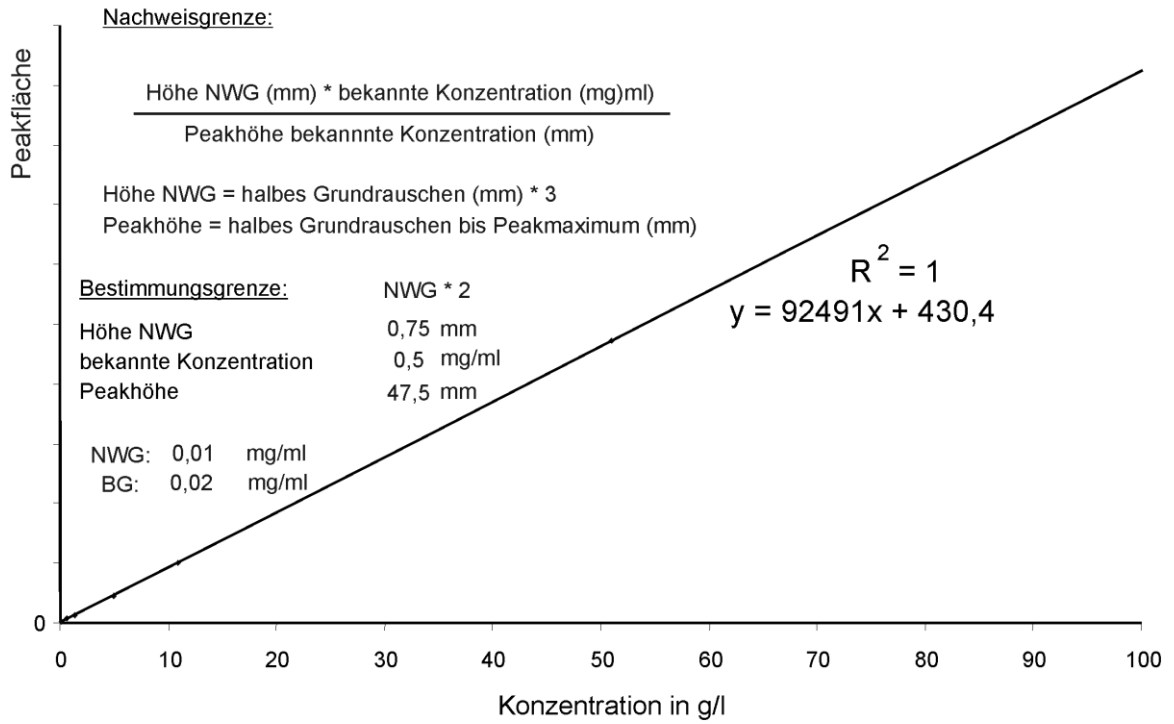


Abb. A15: Kalibriergerade der Methode HS-GC-FID (PV 3341)

## Lebenslauf

Name: German Lucas  
Geburtsdatum: 06.März 1979  
Geburtsort: Immenstadt im Allgäu  
Familienstand: ledig

Schulbildung:  
09/1985 – 07/1989 Grundschule Bad Hindelang  
09/1989 – 07/1992 Gymnasium Sonthofen  
09/1992 – 07/1996 Realschule Sonthofen

Lehrausbildung:  
09/1996 – 07/1999 Ausbildung zum CTA; Berufskolleg Naturwissenschaftlich-technische Akademie Prof. Dr. Grübler (NTA); Isny

Wehrdienst:  
08/1999 – 09/2000 Leistung des Zivildienstes

Studium:  
10/2000 – 07/2003 Naturwissenschaftlich-technische Akademie Prof. Dr. Grübler (NTA); Isny; Fachrichtung Chemie, Studiengang Lebensmittelchemie/Umweltanalytik  
09/2003 – 03/2004 Diplomarbeit „Untersuchung zur Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen mit Mikroreaktoren“; EADS Dornier GmbH, Daimler-Chrysler, Friedrichshafen  
29.03.2004 Diplomprüfung zum Dipl. Ing. (FH)

Promotion:  
10/2004 – 09/2008 Promotionsarbeit am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie (DIK); „Ursache, Analyse und Reduzierungsstrategien von organischen Emissionen aus Elastomerkunststoffen“

Beruflicher Werdegang:  
10/2004 – 09/2008 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V. (DIK); Hannover  
seit 10/2008 Werkstoffentwickler Dätwyler Rubber AG; Schattdorf Schweiz