

Elastomerbrände - Modellbrandversuche, Analytik und Bewertung

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Nicholas Bütke
geboren am 29.9.1969 in Hannover

Hannover 1999

| | |
|-----------------------------|--------------------------|
| Referent: | Prof. Dr. G. Wunsch |
| Korreferent: | Prof. Dr. R. H. Schuster |
| Tag der Promotion: | 19.11.1999 |
| Datum der Veröffentlichung: | 02.12.1999 |

*„Wohltätig ist des Feuers Macht,
Wenn sie der Mensch bezähmt, bewacht,
Und was er bildet, was er schafft,
Das dankt er dieser Himmelskraft;
Doch furchtbar wird die Himmelskraft,
Wenn sie der Fessel sich entrafft,
Einhertritt auf der eignen Spur
Die freie Tochter der Natur.
Wehe, wenn sie losgelassen
Wachsend ohne Widerstand
Durch die volkbelebten Gassen
Wälzt den ungeheuren Brand!“*

aus: Friedrich von Schiller,
„Das Lied von der Glocke“ (1799)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1997 bis Oktober 1999 am *Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V. (DIK)*, Hannover unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. G. Wünsch, *Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Fachgebiet Analytische Chemie* angefertigt. Spezielle Messungen wurden am *Institut für Technische Chemie der Universität Hannover, Arbeitsgruppe Prof. Rotzoll*, in der *Zentrumsabteilung für Chemische Analytik und Endokrinologie der Tierärztlichen Hochschule Hannover* und am *Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Fachgebiet Analytische Chemie*, durchgeführt.

Teilergebnisse dieser Arbeit sind präsentiert bzw. publiziert worden:

- N. Büthe, U. Giese, R. H. Schuster und G. Wünsch; „Fire gases of rubber materials – A systematic investigation“, Posterpräsentation, International Rubber Conference '98, Paris, CNIT La Défense, 12. - 14. Mai 1998.
- N. Büthe, U. Giese, R. H. Schuster und G. Wünsch; „Fire gases of rubber materials – A systematic investigation“, Posterpräsentation, 3. Kautschuk-Herbst-Kolloquium, Hannover, Maritim Stadthotel, 15. - 17. Oktober 1998.
- N. Büthe, U. Giese, R. H. Schuster und G. Wünsch; „Combustion effluents of rubber, I. – Chemical analysis of compositions and influence of combustion parameters“, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **52**, 12 (1999) 1-9.

Herrn Prof. Dr. G. Wünsch danke ich für die Bereitstellung des Themas und für seine Betreuung während der Anfertigung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. R. H. Schuster danke ich für die hilfreichen Denkanstöße und die Möglichkeit, im DIK Experimente und Messungen durchzuführen.

Einen besonderen Dank richte ich an Herrn Dr. U. Giese für die "Vor-Ort-Betreuung", seine freundliche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft. Den Mitarbeitern des DIKs, speziell der Elastomeranalytik, danke ich für die schnelle Integration in das Institutsleben und die sehr freundliche und hilfsbereite Unterstützung, vor allem beim Einrichten und Durchführen von experimentellen Arbeiten. Herzlichen Dank auch an Dipl.-Chem. Yvonne Ritzka, für die Möglichkeit TGA-FTIR-Messungen durchführen zu können, und an meine Mutter für die PCB-Analytik.

Meinen Eltern und ganz besonders Christina bin ich großen Dank schuldig. Sie haben mich nach Kräften unterstützt und mir „den Rücken freigehalten“.

Dem *Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e. V. (W. d. K.)* danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit.

Zusammenfassung

Büthe, Nicholas

Elastomerbrände – Modellbrandversuche, Analytik und Bewertung

Elastomerbrände sind extrem heiß, außerordentlich schwer zu löschen und entwickeln große Mengen an Brandgasen und Ruß. Vor dem Hintergrund brandgefährdeter Reifendeponien, der thermischen Verwertung von Altgummi und gesetzlicher Regelwerke für die Lagerung von Stoffen ist die Vorhersage der Brandgaszusammensetzung in Abhängigkeit vom brennenden Stoff und der Brandbedingungen sowie das daraus resultierenden Gefährdungspotential von hohem Interesse.

Aus diesem Grund wurden Brandsimulationsverfahren entwickelt, bei denen Modellbrandapparaturen im Labormaßstab und verschiedene Probennahmetechniken und Analysenmethoden zum Einsatz kommen. Das Zersetzungsverhalten und die Brandemissionen von ausgewählten praxisrelevanten Elastomeren wurden damit qualitativ und quantitativ unter systematischer Variation des Brandguts und der Brandparameter Temperatur, Ventilation und dem Oberfläche/Masse-Verhältnis der Proben analysiert.

Mit Hilfe der Untersuchungsergebnisse und publizierter Studien wurden Brandemissionsspektren und Emissionspotentiale ausgewählter Brandgaskomponenten bei Gummibränden abgeschätzt und auf Literaturbasis toxikologisch bewertet.

Schlagworte: *Brandgase · Gummi · chemische Analyse*

Abstract

Büthe, Nicholas

Rubber Fires – Fire Tests, Analysis and Assessment

Rubber fires are extremely hot, difficult to extinguish and large amounts of fire effluents and smoke are emitted. Being able to predict the composition of fire effluents as a function of burning material and fire conditions is of great interest. Estimation of the hazard potential in the event of a fire and a judgement of compliance with statutes governing the storage of these materials would be possible.

Thus, fire tests had been developed using laboratory scale apparatuses and fires of select common rubber materials were simulated. The composition of the combustion effluents of these materials were analysed qualitatively and quantitatively as function of combustion parameters (ventilation, temperature and surface/mass ratio).

The fire gas composition and emission potentials of selected constituents in rubber fires were estimated and assessed toxicologically based on the results and published studies.

Keywords: *fire effluents · rubber · chemical analysis*

Inhalt

| | |
|---|-----------|
| Abkürzungsverzeichnis | IX |
| 1 EINLEITUNG | 1 |
| 1.1 Brände in Elastomerlagern und -deponien..... | 1 |
| 1.2 Problemstellung | 2 |
| 2 THEORETISCHE ASPEKTE | 4 |
| 2.1 Elastomere | 4 |
| 2.1.1 Begriffe..... | 4 |
| 2.1.2 Historie | 4 |
| 2.1.3 Grundlegendes..... | 6 |
| 2.1.4 Inhaltsstoffe..... | 8 |
| 2.1.5 Lagerhaltung | 15 |
| 2.1.6 Deponierung und Recyclingansätze..... | 17 |
| 2.2 Brand | 20 |
| 2.2.1 Historie | 20 |
| 2.2.2 Begriffe..... | 21 |
| 2.2.3 Grundlegendes..... | 23 |
| 2.2.4 Verbrennungsprozesse bei Polymeren | 28 |
| 2.3 Brandgase..... | 42 |
| 2.3.1 Allgemeines..... | 42 |
| 2.3.2 Toxikologie | 43 |
| 2.3.3 Probennahme..... | 51 |
| 2.3.4 Analysenmethoden..... | 55 |
| 2.4 Realbranduntersuchungen..... | 56 |
| 2.5 Brandprüfungen und -simulationen | 58 |
| 2.5.1 Allgemeines..... | 58 |
| 2.5.2 Brandprüfungen im Labormaßstab..... | 58 |
| 2.5.3 Großbrandversuche | 61 |
| 2.5.4 Brandsimulationsapparaturen für Brandgasanalysen..... | 61 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 2.6 | Elastomerbrände | 68 |
| 2.6.1 | Historie | 68 |
| 2.6.2 | Brandbekämpfung..... | 72 |
| 2.6.3 | Brandverhalten..... | 73 |
| 2.6.4 | EPA-Reifenbranduntersuchungen..... | 77 |
| 3 | METHODIK | 82 |
| 3.1 | Untersuchte Elastomere | 82 |
| 3.2 | Strukturierung der Vorgehensweise | 87 |
| 3.3 | Thermogravimetrische Analyse (TGA) | 88 |
| 3.3.1 | Meßprinzip..... | 88 |
| 3.3.2 | Verwendung der TGA zur Brandsimulation | 89 |
| 3.4 | Kopplung von thermogravimetrischer Analyse und Infrarotspektrometrie (TGA-FTIR) | 90 |
| 3.5 | Modellbrandversuche in der VCI-Apparatur | 92 |
| 3.5.1 | Durchführung | 92 |
| 3.5.2 | Probennahme..... | 93 |
| 3.5.3 | Analytik..... | 95 |
| 4 | ERGEBNISSE | 101 |
| 4.1 | Makroskopisches Zersetzungsverhalten | 101 |
| 4.1.1 | Rohkautschuke..... | 101 |
| 4.1.2 | Zuschlagstoffe, Mischungen und Vulkanisate | 103 |
| 4.2 | Niedermolekulare Brandgasemissionen | 104 |
| 4.2.1 | Identifizierte Komponenten..... | 104 |
| 4.2.2 | Zeit-/temperaturabhängige Emissionsentwicklung von CO, CO ₂ und Kohlenwasserstoffen, HCN und NH ₃ | 105 |
| 4.2.3 | Brandparametereinfluß auf Emissionspotentiale | 108 |
| 4.2.4 | Chlorwasserstoffemission..... | 112 |
| 4.2.5 | Cyanwasserstoffemission..... | 114 |
| 4.3 | Halbflüchtige Brandgasemissionen | 116 |
| 4.3.1 | Allgemeines..... | 116 |
| 4.3.2 | Brandparametereinfluß..... | 117 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 4.3.3 | Identifizierte Komponenten..... | 118 |
| 4.3.4 | Polychlorierte Biphenyle..... | 120 |
| 4.4 | Rußbildung und Brandrückstände | 122 |
| 5 | DISKUSSION | 123 |
| 5.1 | Rohkautschukzersetzung und Emissionen | 123 |
| 5.2 | Zersetzungsverhalten und Brandgasemissionen aus Mischungen und Vulkanisaten..... | 125 |
| 5.3 | Brandparametereinfluß..... | 127 |
| 5.4 | Emissionsabschätzung toxikologisch relevanter Brandgaskomponenten | 131 |
| 5.4.1 | Allgemeines..... | 131 |
| 5.4.2 | Akut toxische Noxen..... | 131 |
| 5.4.3 | Chronisch toxische Noxen..... | 133 |
| 5.4.4 | Chlorhaltige Noxen..... | 134 |
| 5.4.5 | Ruß, pyrolytisch gebildete Brandöle und Brandrückstände..... | 136 |
| 5.5 | Konsequenzen für Lagerhaltung, Brandfall und thermische Verwertung | 138 |
| 6 | ZUSAMMENFASSUNG | 140 |
| 7 | LITERATUR | 142 |
| | Abbildungsverzeichnis | 151 |
| | Tabellenverzeichnis | 153 |
| | Anhang | 154 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------|--|
| 6PPD | <i>N</i> -1,3-dimethylbutyl- <i>N'</i> -phenyl- <i>p</i> -phenylendiamin |
| ACM | Polyacrylat, Polyacrylat-Kautschuk |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| AU | Polyurethan-Kautschuk auf Esterbasis |
| BaP | Benzo(a)pyren |
| BIIR | bromiertes Poly(isobutyl- <i>co</i> -isopren), Brombutyl-Kautschuk |
| BImSchG | Bundes-Immissionsschutzgesetz |
| BHT | 2,6- <i>Bis</i> -tert.-Butyl- <i>p</i> -Kresol |
| BR | Polybutadien, Butadien-Kautschuk |
| BTX | Benzol, Toluol und Xylol |
| bzw. | beziehungsweise |
| CBS | <i>N</i> -Cyclohexyl-1,3-benzothiazol-2-sulfenamid |
| CIIR | chloriertes Poly(isobutyl- <i>co</i> -isopren), Chlorbutyl-Kautschuk |
| CR | Poly(2-chlor-1,3-butadien), Chloropren-Kautschuk |
| CSM | Chlorsulfoniertes Polyethylen |
| d. h. | das heißt |
| DIN | Deutsche Industrie-Norm |
| DOP | Diisooctylphthalat |
| DPG | Diphenylguanidin |
| ECO | Poly(oxiran- <i>co</i> -epichlorhydrin), Epichlorhydrin-Kautschuk |
| EI | Elektronenstoßionisation (MS) |
| EPA | U. S. Environmental Protection Agency |
| EPDM | Ethylen-Propylen-„Dien“-Terpolymer, „Dien“ = Ethylidennorbornen, Dicyclopentadien oder <i>trans</i> -1,4-Hexadien, |
| EPM | Poly(ethylen- <i>co</i> -propylen), Ethylen-Propylen-Kautschuk |
| E-SBR | Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschuk |
| EU | Polyurethan-Kautschuk auf Etherbasis |
| FID | Flammenionsationsdetektor |
| FPM | Vinylidenfluorid-Co- und Terpolymere |
| FKM | Fluorkautschuk |
| FTIR | Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie |
| GC | Gaschromatograph |
| GPO | Poly(propylenoxid- <i>co</i> -allylglycidether) |
| Hb | Hämoglobin |
| H_o | Brennwert |
| H_u | Heizwert |
| ID | Innendurchmesser |
| IIR | Poly(isobutyl- <i>co</i> -isopren), Butyl-Kautschuk |
| IPPD | <i>N</i> -Isopropyl- <i>N'</i> -phenyl- <i>p</i> -phenylendiamin |
| IR | Polyisopren, synthetischer Isopren-Kautschuk |
| ISO | International Standard Organization |
| I-TE | Internationale Toxizitätsäquivalente bezogen auf 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin |
| Kap. | Kapitel |

| | |
|------------------|---|
| L | Liter |
| LM | Lösungsmittel |
| LOI | limitierender Sauerstoffgehalt für kerzenartige Verbrennung |
| <i>m/z</i> | Masse/Ladungsverhältnis (MS) |
| MAK | maximale Arbeitsplatzkonzentration |
| MBTS | <i>Bis</i> -[1,3-Benzothiazol-2-yl]-disulfan |
| MS | Massenspektrometer |
| MVQ | Poly(dimethylsiloxan- <i>co</i> -methylvinylsiloxan), Methyl-Vinyl-Silikon-Kautschuk |
| MQ | Polydimethylsiloxan, Methyl-Silikon-Kautschuk |
| n. a. | nicht anwendbar |
| nachg. | nachgewiesen |
| NBR | Poly(acrylnitril- <i>co</i> -butadien), Acrylnitril-Butadien-Kautschuk |
| NMR | Kernresonanzspektroskopie |
| NR | <i>cis</i> -1.4-Polyisopren, Naturkautschuk |
| OI | limitierender Sauerstoffgehalt für kerzenartige Verbrennung |
| PAK (engl.: PAH) | polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe |
| PCB | polychlorierte Biphenyle |
| PCDD/F | polychlorierte Dibenzodioxine und -furane |
| phr | Gewichtsanteile bezogen auf die Masse eingesetzten Kautschuks, (<i>engl. parts per hundred rubber</i>) |
| PIC | Produkte unvollständiger Verbrennung (<i>engl. products of incomplete combustion</i>) |
| PNF | Phosphonitrilfluorkautschuk |
| ppb | Anteile pro einer Milliarde Anteile (<i>engl. parts per billion</i>); 1 ppb = 1 : 10 ⁹ |
| ppm | Anteile pro einer Million Anteile (<i>engl. parts per million</i>); 1 ppm = 1 : 10 ⁶ |
| SBR | Poly(butadien- <i>co</i> -styrol), Styrol-Butadien-Kautschuk |
| SBS | Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymere |
| StörVO | Störfall-Verordnung |
| StörVwV | Verwaltungsvorschrift zur Störfallverordnung |
| s. | siehe |
| s. o. | siehe oben |
| TA | Technische Anleitung |
| TE | Toxizitätsäquivalente bezogen auf 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin |
| TGA | thermogravimetrische Analyse |
| TIC | Totalionenstrom der ionisierten Fragmente einer GC-MS-Messung |
| TMQ | polymeres 1,2-2 <i>H</i> -2,2,4-Trimethylchinolin |
| TMTD | Tetramethylthiuramdisulfid |
| TPE | Thermoplastische Elastomere |
| u. a. | unter anderem |
| unb. | unbekannt |
| VCI | VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE |
| vgl. | vergleiche |
| W. d. K. | WIRTSCHAFTSVERBAND DER DEUTSCHEN KAUSCHUKINDUSTRIE |
| z. B. | zum Beispiel |

1 Einleitung

1.1 Brände in Elastomerlagern und -deponien

Für Herstellung und Vertrieb von Elastomeren benötigt die Gummiindustrie aufgrund des zunehmenden und teilweise schwankenden saisonalen Bedarfs gewisse Lagerkapazitäten. Neben der Lagerung von Produkten, zugehörigen Rohstoffen und Mischungen werden Altgummi und Produktionsabfälle aufgrund des bisher nur in Ansätzen gelösten Entsorgungsproblems auf Hausmüll- und Spezialdeponien entsorgt. Diese Lager und Deponien besitzen ein Brand- und Gefährdungspotential, welches oft unterschätzt wird. Verbrennungsenthalpien von Gummi liegen bei bis zu 45 MJ/kg (vgl. Holz 15 MJ/kg, Steinkohle 30 MJ/kg), d. h. solche Lagerbestände und Deponien besitzen enorme Brandlasten*, deren gespeicherte Energie leicht freigesetzt werden kann, wenn eine ausreichend starke Zündquelle vorhanden ist.



Abb. 1. Brand auf einer Reifendeponie in Hagersville, Ontario, Kanada, 1990.

In den USA sind im Zeitraum von 1971 bis 1986 ca. 170 Reifenbrände unterschiedlicher Größe und mit zum Teil verheerenden Auswirkungen dokumentiert. So gerieten in Winchester, Virginia am 5.10.1983 auf dem Gelände der RHINEHART Reifendeponie mehr als fünf Millionen Reifen in Brand [1, 2, 3]. Der Brand dauerte neun Monate und die aus dem Brandherd herauslaufenden, öligen Brandprodukte

* Der Begriff Brandlast ist definiert als die Summe der Verbrennungsenthalpien aller brennbaren Stoffe in einem Raum oder Brandabschnitt in J/m^2 oder J/m^3 . Dazu gehören alle brennbaren Stoffe der Einrichtung, Installationen, Geräte, aber auch dort gelagerte Substanzen.

verunreinigten die benachbarten Gewässer des Potomac Gewässersystems. Für das Jahr 1988 verzeichnete ein verbessertes Brandmeldesystem bereits mehrere Hundert Reifenbrände in insgesamt 25 Bundesstaaten der USA.

Der weltweit bisher größte Reifenbrand ereignete sich 1990 in Hagersville, Ontario, Kanada, (Abb. 1). Am 12. Februar gerieten auf dem Gelände der Fa. TIRE KING RECYCLING 14 Millionen Reifen in Brand, die auf einer Fläche von ca. 50 000 m² in 6 m hohen Stapeln deponiert worden waren. Innerhalb von 17 Tagen verbrannten 99 % der Reifen und lösten damit die größte Umweltkatastrophe in der Geschichte der Provinz aus. Die durch den Brand verursachten Kosten für Löscheinsatz und Aufräumarbeiten wurden von den kanadischen Behörden auf über eine Million kanadischer Dollar geschätzt [4, 5, 6].

Brände von Gummi (s. Kap. 2.6) zeichnen sich allgemein durch extreme Hitzeentwicklung und sehr intensive Rußbildung aus. Durch die hohen Brandtemperaturen wird ein Teil der Elastomere pyrolytisch gespalten. Neben der Emission von Produkten unvollständiger Verbrennung (*engl.* products of incomplete combustion, PIC) kommt es daher zur oben geschilderten Bildung von öligen Zersetzungsprodukten (*engl.* fire runoff oil), die aus dem Brandherd herausfließen und eine zusätzliche Gefahr für Grund- und Oberflächengewässer darstellen.

Durch diese physikalischen Besonderheiten von Elastomerbränden ist es außerordentlich schwierig und ab einem bestimmten Brandmaßstab auch nicht möglich, diese zu löschen. Oft gelingt es der Feuerwehr nur, die Ausbreitung der Flammen zu beschränken und die Auswirkungen auf die Umgebung zu begrenzen. Als Brandursache stellen sich in der Nähe von Produktionsanlagen oft technische Defekte oder lokale Überhitzungen heraus; bei Bränden von externen Lagern oder Altgummi-Deponien wird meist Brandstiftung als Brandursache ermittelt.

1.2 Problemstellung

Die Erfahrungen der Vergangenheit aus Großbränden führten zum einen zu einer Fortentwicklung der Löschtechniken und zum anderen zu der Einsicht, daß zur Verhinderung eines Brandes und der Einschränkung seiner Auswirkungen vor allem vorbeugender Brandschutz betrieben und verstärkt werden muß. Die Gesetzgeber entwickelten dazu eine Vielzahl von nationalen Vorschriften, z. B. für Brandprüfungen an Baustoffen (s. Kap. 2.5). Aufgrund der Bestimmungen und der vorgeschriebenen Brandprüfungen existieren Ergebnisse aus zahlreichen physikalischen Untersuchungen zum Brandverhalten von Materialien, wie z. B. zur Entflammbarkeit, Abbrandgeschwindigkeit oder Rauchgasdichte.

Die chemische Zusammensetzung von Emissionen aus Brandstörfällen und deren toxikologische Wirkung auf Mensch und Umwelt fand in der Vergangenheit dagegen oft nur geringe Beachtung. Die öffentliche Sensibilisierung für das Thema und auch die Störfallverordnung [7] (s. Kap. 2.1.5) machte es erforderlich, die Emissionsmengen einzelner Substanzen und Substanzgruppen in einem (Brand-) Störfall beziffern zu können. Sie zwingt die Betreiber von genehmigungsbedürftigen Anlagen - je nach Emissionspotential der Anlage - zum Einbau kostenintensiver Brandschutzvorrichtungen und zu umfangreichen Gefahrenabwehrmaßnahmen.

Die chemische Industrie untersuchte daraufhin verstärkt die Emissionen einzelner Materialien in Modellbrandversuchen. Für den VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE (VCI) entwickelten *W. Merz et al.* [8] 1986 eine Brandsimulationsapparatur im Labormaßstab für die chemische Analyse von Brandgasen. Neben anderen nutzten *A. Hawk et al.* [9, 10, 11] die Apparatur für systematische Untersuchungen an Brandgasen ausgewählter Polymere.

Erste Untersuchungen zu Bränden von Elastomeren hat die U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) durchgeführt. Ausgelöst durch Umweltkatastrophen infolge von Großbränden auf Reifendeponien gab die Behörde eine Studie in Auftrag. Es wurden Reifenbrände simuliert, die entstehenden Brandgase analysiert [12, 13] und die Mutagenität der Emissionen untersucht [14] (s. Kap. 2.6.4). Die Studien hatten zum Ziel, die Emissionen beim Brand von Reifendeponien und die Auswirkungen auf die Umgebung in Zukunft besser abschätzen zu können.

Systematische Untersuchungen zur qualitativen, quantitativen oder zeitabhängigen Zusammensetzung von Brandgasen als Funktion der Zusammensetzung von Gummimaterialien und Brandzustände existieren bisher jedoch nicht. Für eine Abschätzung des Gefährdungspotentials für Mensch und Umwelt beim Brand von Gummimaterialien in Lagern, Produktionsanlagen und Deponien sowie vor dem Hintergrund gesetzlicher Regularien, wie z. B. der Störfallverordnung, ist es aber notwendig, folgende Fragen beantworten zu können:

- Was für Substanzen entstehen bei Bränden von Elastomeren als Haupt- und Nebenprodukte?
- Was für toxikologisch bedenkliche Komponenten werden gebildet?
- Wie ändert sich die Brandgaszusammensetzung bei unterschiedlichen Elastomeren und Brandbedingungen in qualitativer und quantitativer Hinsicht?

2 Theoretische Aspekte

2.1 Elastomere

2.1.1 Begriffe

Als *Elastomer* oder *Gummi* bezeichnet man einen Stoff, der hervorragende Merkmale in Hinsicht auf seine elastische Verformbarkeit aufweist. Wird ein Elastomer innerhalb seines Gebrauchstemperaturbereichs deformiert (z. B. durch Zug oder Druck), so zeigt es im Idealfall nach der Deformation keine bleibende Verformung. Diese Eigenschaft wird durch die weitmaschige Vernetzung von Polymeren (*Kautschuk*) hoher Molmasse und hoher Kettenbeweglichkeit erreicht. Der unvernetzte Kautschuk besitzt unterhalb des Gebrauchstemperaturbereichs eine Glasübergangstemperatur T_g , bei der das Material glasartig erstarrt. Die bei Kautschuken im unvernetzten Zustand vorliegende geringe Elastizität ergibt sich aus Verhakungen (*engl.* entanglements) der Molekülketten. Diese ist aber durch ein mit Temperatur und Dehnung zunehmendes, viskoses Fließverhalten überlagert.

Kautschukblends sind Verschnitte verschiedener *Rohkautschuke* mit dem Ziel der Vereinigung gewünschter Materialeigenschaften. Rohkautschuke ergeben nach Vermengung mit Vulkanisationschemikalien und anderen Zuschlagstoffen im Mischprozeß Kautschukmischungen. Bei den zugrunde liegenden Rezepturen werden die Mengenangaben in Mischungen traditionsgemäß auf die eingesetzte Masse an Rohkautschuk, die per Definition 100 Gewichtsteile beträgt, bezogen. Die Mengen der eingesetzten Zusatzstoffe werden also in *parts per hundred rubber* (phr) angegeben. Die Summe der phr-Werte in einer Rezeptur ist demzufolge dann auch immer größer als 100. Bei der *Vulkanisation* einer Mischung bei erhöhter Temperatur und Druck bilden sich beständige, dreidimensionale Netzwerke aus. Das dadurch erhaltene *Vulkanisat*, *Elastomer* oder *Gummi* weist eine im Vergleich zur Mischung deutlich verringerte Plastizität auf. Der englische Begriff *rubber* umfaßt die deutschen Begriffe *Kautschuk*, *Elastomer* und *Gummi*; *raw rubber* bezeichnet eindeutig den nicht vulkanisierten Rohkautschuk.

Nach DIN 7724 sind Elastomere als Gruppe polymerer Werkstoffe genormt. DIN 53501 definiert die Begriffe Elastomer, Rohkautschuk und Vulkanisation anhand von Kriterien, die sich auf das Endprodukt beziehen. Die DIN ISO 1629 (s. Kap. 2.1.4) behandelt die Nomenklatur dieser Stoffklasse.

2.1.2 Historie

Bereits 1600 v. Chr. konnten die Ureinwohner Mittelamerikas Bälle und rituelle Figuren aus elastischen Materialien herstellen. Sie ritzten dazu Bäume der Gattung *Castilla elastica* (Panama-Kautschukbaum), die sie *caa-o-cho* (= tränendes Holz) nannten, ein. Die austretende Latex-Milch wurde gesammelt und mit einem Saft aus dem Rebenstamm der Mondwinde (*Ipomoea alba*) versetzt – einer Rebe, die um diese Bäume rankt oder oft in ihrer Nähe gefunden werden kann. In einer solchen Mischung bildet sich nach kurzer Zeit eine anfänglich leicht formbare Gummimasse, die an die

Oberfläche steigt und dann an der Luft aushärtet. Bei 200 °C läßt sich die ausgehärtete Gummimasse jedoch weiterhin dauerhaft plastisch verformen. Das auf diese Weise hergestellte Gummi hatte für die mittelamerikanischen Völkerstämme eine zentrale, rituelle Bedeutung und diente zur Herstellung von z. B. Schuhen, Gummihammern, Lippenpflegestiften, gummiertem Papier, Weihrauch und Fackeln. Die spanischen Eroberer berichteten von rasanten, athletischen und manchmal von blutigen Menschenopfern begleiteten Gummiballspielen, die herausragende rituelle, religiöse und gesellschaftliche Ereignisse dieser Kulturen darstellten (Abb. 2).



Abb. 2. Mayas beim Gummiballspiel.

Hauptbestandteil des historischen Gummis ist *cis*-Polyisopren (99,9 % *cis*-Anteil), welches in der Latex-Milch vieler mittelamerikanischer Baumgattungen kolloidal dispergiert enthalten ist. Die Makromoleküle dieses sogenannten Naturkautschuks (NR) weisen bereits aufgrund ihrer hohen inter- und intramolekularen Kettenbeweglichkeit und der Verschlaufungen der Molekülketten untereinander eine gewisse Elastizität auf, jedoch ist dieser Eigenschaft eine Plastizität überlagert. Bei erhöhten Temperaturen, stärkerer und lang anhaltender Dehnung kommt es zu einem Abgleiten der Molekülketten voneinander (fließen) und einer daraus resultierenden bleibenden Verformung. Unter diesen Bedingungen verhält sich das Material weich und klebrig. Bei tiefen Temperaturen dagegen wird NR spröde ($T_g \approx -60^\circ\text{C}$) und bricht bei der Bearbeitung. Erst die Vernetzung der Polyisoprenketten, z. B. durch Schwefelbrücken, führt zu hoher Elastizität (Abb. 3).

Eine Koagulation des Polyisoprens in der Latex-Milch von *Castilla elastica* und eine – wenn auch unvollständige – Vernetzung erzielten die Ureinwohner Mittelamerikas durch die Zugabe des Saftes aus *Ipomoea alba*. Analytische Untersuchungen an Etherextrakten aus der Mondwinde mittels Kernresonanzspektroskopie (NMR), Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS) und Infrarotspektroskopie (FTIR) ergaben Hinweise auf schwefelhaltige aliphatische $(\text{CH}_2)_6$ -Verbindungen, Sulfonylchlorid- und Sulfonsäuregruppen [15].

In Europa blieb Naturkautschuk vom 15. bis zum 19. Jahrhundert eher eine Kuriosität und fand z. B. Verwendung als Radiergummi (*engl.* rubber) oder bei der Gummierung von Gewebe. Erst durch die von *Charles Goodyear* 1839 (wieder-) entdeckte Vernetzung der Polymerketten– die Vulkanisation durch Schwefelbrücken unter Hitzeeinwirkung – und die dadurch stark verbesserten Materialeigenschaften bekam Naturkautschuk eine industrielle Bedeutung. 1888 erfand *John B. Dunlop* luftgefüllte Reifen, die aus schwefel-vernetztem Naturkautschuk (NR) bestanden. Die Synthese von Polyisopren-Kautschuk

gelang *W. Tilden* 1885 durch Erhitzen von aus Terpentinöl gewonnenem Isopren. Die FARBENFABRIKEN BAYER begannen 1906 mit Arbeiten zur Synthese von Kautschuk; ein erstes Patent zur Herstellung eines Synthetikgumms auf Isopren-Basis erstellte *F. Hofmann* 1909 [16]. Damit begann die industrielle Produktion und Verarbeitung von Kautschuk, zuerst hauptsächlich für die Reifenherstellung.

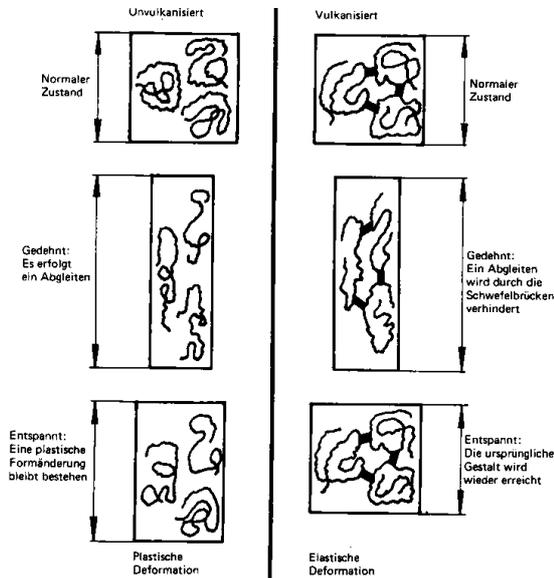


Abb. 3. Viskoelastisches Verhalten von Makromolekülen.

2.1.3 Grundlegendes

Im Jahr 1996 wurden weltweit etwa 15 Millionen Tonnen Natur- und Synthetikgumms produziert und verbraucht. Der anwachsende Weltbedarf an Elastomeren wird zum Großteil durch die zunehmende Mobilisierung der Gesellschaft und den dadurch ansteigenden Autoverkehr hervorgerufen. Elastomere werden neben der hauptsächlichen Verwendung in Reifen jedoch sehr weitläufig eingesetzt [17], z. B. in Schuhsohlen, Schläuchen, Klebstoffen, Dichtungen, Vibrations-/Schalldämpfern, Förderbändern, Riemenantrieben, Isolationsschäumen, gummi-kaschierten Geweben oder Korrosionsschutzüberzügen (Abb. 4).

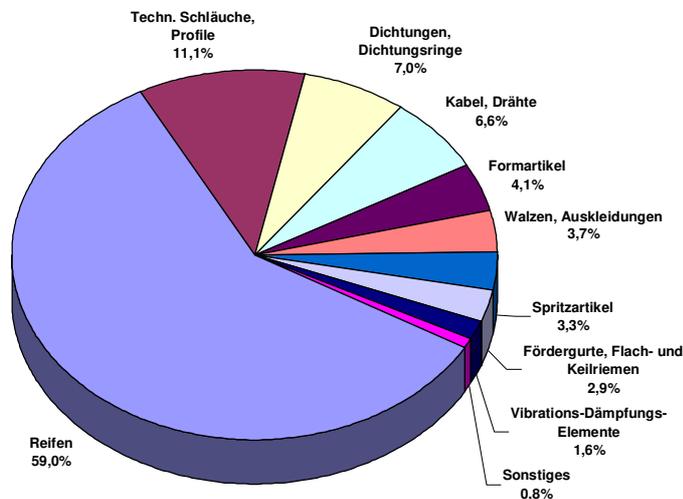


Abb. 4. Anteile einzelner Produkte an der weltweiten Elastomerproduktion.

Elastomere sind Verbundwerkstoffe, deren Zusammensetzung auf den Anwendungsbereich hin optimiert wird. Zwei häufig gegenläufige Aspekte sind hierbei zum einen die physikalischen und chemischen Werkstoffanforderungen und zum anderen der Preis der Mischung. Dem Polymerchemiker steht heutzutage für die Mischungsentwicklung und -optimierung eine nahezu unbegrenzte Vielfalt von Natur- und Synthesekautschuken und Zuschlagstoffen zur Verfügung. Ein klassischer Mischungsaufbau (schematisch) ist in Tab. 1 wiedergegeben.

Tab. 1. Klassische Gummimischung.

| Mischungsbestandteil | Gewichtsteile phr |
|--------------------------|----------------------|
| Kautschuk | 100 |
| Füllstoffe | 50 |
| Weichmacher | 15 |
| Zinkoxid | 5 |
| Verarbeitungshilfsmittel | 3 |
| Beschleuniger | 2 |
| Alterungsschutzmittel | 2 |
| Schwefel | 1 |
| Stearinsäure | 1 |
| Verzögerer | 0,2 |
| Summe phr | 179,2 |

Als Folge aus den gestiegenen Anforderungen an das fertige Gummiprodukt sind aktuelle Mischungen jedoch weitaus komplexer aufgebaut und es müssen oft Kautschuk-Blends und verstärkende Materialien in der Konstruktion des Produkts eingesetzt werden. So besteht ein aktueller Reifen aus mindestens 10 verschiedenen Kautschukmischungen, die wiederum mit Gewebe und Stahl durchzogen sind.

Die Mischungsherstellung erfolgt mit Hilfe von Mischaggregaten wie Walzen oder Innenmischern. Entscheidende Parameter beim Mischvorgang sind die Reihenfolge der Zugabe der Mischungskomponenten, die Mischtemperatur, die Mischdauer und die wirkenden Scherkräfte infolge von Friktion oder Geometrie der Knetelemente. Die Qualität des Mischvorgangs beeinflusst die Eigenschaften der fertigen Mischung und des Produkts entscheidend.

Unter Hitze und Druck wird die Mischung anschließend in Heizpressen vulkanisiert. Die Dauer und Temperatur des Vulkanisationsprozesses beeinflussen dabei entscheidend die Art und Stärke des sich dabei ausbildenden chemischen Netzwerkes. Alternativ kann die Vernetzung bei speziellen Mischungen durch energiereiche Strahlung erfolgen (UHF-Vulkanisation, Strahlenvernetzung).

Im Nachfolgenden werden die wichtigsten Inhaltsstoffe von Gummimischungen besonders aus chemischer Sicht behandelt.

2.1.4 Inhaltsstoffe

Rohpolymere

Der für eine Mischung verwendete Kautschuk bestimmt im Wesentlichen die Eigenschaften des Endprodukts. Die vielfältigen Einsatzgebiete und Anforderungsprofile von Gummiprodukten führten daher zur Entwicklung zahlreicher Synthesekautschuke. Die Nomenklatur der Vielzahl alter und neu entwickelter Kautschuktypen war in der Vergangenheit uneinheitlich und wird nun eindeutig durch die DIN ISO 1629 geregelt. Der Kautschukname endet auf einen Buchstaben, der das benannte Polymer klassifiziert (s. Tab. 2).

Tab. 2. Nomenklatur von Kautschuken nach DIN ISO 1629.

| | |
|----------|--|
| R-Gruppe | Kautschuk mit Doppelbindungen in der Hauptkette |
| M-Gruppe | Kautschuk mit einer gesättigten Hauptkette vom Methylen-Typ |
| N-Gruppe | Kautschuk mit Stickstoff neben Kohlenstoff in der Hauptkette |
| O-Gruppe | Kautschuk mit Sauerstoff neben Kohlenstoff in der Hauptkette |
| Q-Gruppe | Kautschuk mit Siloxan-Gruppen in der Hauptkette |
| U-Gruppe | Kautschuk mit Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff in der Hauptkette |
| T-Gruppe | Kautschuk mit Schwefel neben Kohlenstoff in der Hauptkette |

Vorangestellt wird eine Buchstabenkombination, die in der Regel auf die verwendeten Monomere hinweist, z. B. SBR für Styrol-Butadien-Kautschuk. Ein X vor der Buchstabenkombination weist auf die Anwesenheit von Carboxylgruppen hin, ein C oder B auf Chlor oder Brom. Als Prefixe können L (Lösungspolymerisation, *engl.* S für solution polymerization), E (Emulsionspolymerisation, *engl.* EM), OE (ölverstreckt) und Y (thermoplastisch) mit Bindestrich vorangestellt werden.

Eine weitere Charakterisierung der Rohkautschuke erfolgt über die Mikro- und Makrostruktur. Die Mikrostruktur beschreibt die Einbindung von monomeren Baueinheiten in die Polymerkette und deren Konformation. Butadien-Einheiten können z. B. in der Polymerkette des Polybutadiens auf drei verschiedenen Arten eingebunden sein: 1,2-verknüpft, 1,4-*cis*-verknüpft und 1,4-*trans*-verknüpft (Abb. 5).

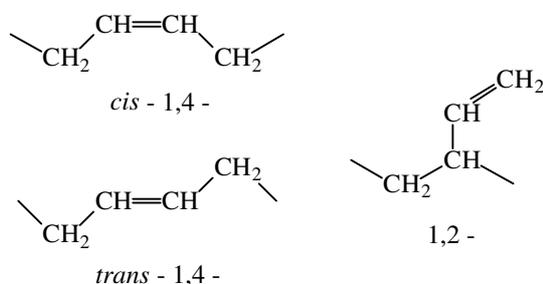
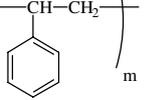
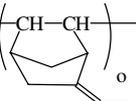


Abb. 5. Mikrostruktur von Polybutadien.

Beim Isopren-Monomer, welches eine niedrigere Symmetrie besitzt, läßt sich noch zwischen dem 1,4- und dem 4,1-Einbau unterscheiden und es ergeben sich in der Kette Verknüpfungsstellen mit Kopf/Schwanz-, Kopf/Kopf-, usw. Anordnung.

Technisch bedeutende Rohkautschuke sind in Tab. 3 aufgelistet.

Tab. 3. Technisch bedeutende Kautschuke.

| Kautschuk ISO-Bezeichnung | Struktur chem. Bezeichnung | typische Handelsnamen |
|--|---|--|
| Naturkautschuk NR bzw. Isopren-Kautschuk IR | $\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$ <p>Polyisopren</p> | NR RSSx (ribbed smoked sheets, x=1-4), SMR, Crêpe Natsyn, Shell Isoprene Rubber, Ameripol SN |
| Styrol-Butadien-Kautschuk SBR | $\left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n \left(\text{CH} - \text{CH}_2 \right)_m$  <p>Poly(butadien-co-styrol)</p> | Buna SL/VSL, Polysar S, Krylene, Krynol, Plioflex |
| Butadien-Kautschuk BR | $\left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$ <p>Polybutadien</p> | Buna CB, Budene Taktene, A 8 |
| Ethylen-Propylen-„Dien“-Kautschuk EPDM | $\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n \left(\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right)_m \left(\text{CH} - \text{CH} \right)_o$  <p>z. B. Ethylen-Propylen-Ethylidennorbornen-Kautschuk</p> | Buna EP, Keltan, Nordel, A 10 |
| Butyl-Kautschuk IIR | $\left(\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 \right)_n \left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_m$ <p>Poly(isobutyl-co-isopren)</p> | Polysar Butyl, Enjay Butyl, Bucar |
| Acrylnitril-Butadien-Kautschuk NBR | $\left(\underset{\text{N}}{\overset{\text{C}}{\parallel}} - \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n \left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_m$ <p>Poly(acrylnitril-co-butadien)</p> | Perbunan, Krynac, Chemigum, Hycar |
| Chloropren-Kautschuk CR | $\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$ <p>Poly(2-chlor-1,3-butadien)</p> | Baypren, Neoprene, Butaclor |
| Silikon-Kautschuk z. B. MQ | $\left(\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} \right)_n$ <p>Polydimethylsiloxan</p> | Silopren, Silastic, Blensil |
| Epichlorhydrin-Kautschuk z. B. ECO | $\left(\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} \right)_n \left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right)_m$ <p>Poly(epichlorhydrin-co-oxiran)</p> | Herchlor, Hydrin |
| Fluorkautschuk FPM | $\left(\text{CH}_2 - \text{CF}_2 \right)_n \left(\text{CF}_2 - \underset{\text{CF}_3}{\text{CF}} \right)_m$ <p>z. B. Poly(perfluorpropylen-co-vinylidenfluorid)</p> | Viton, Fluorel, Kalrez |

Für qualitativ hochwertige Gummiprodukte wird Naturkautschuk (NR, *cis*-1.4-Polyisopren) verwendet, wenn hohe Ansprüche an Dehnung, Rückstellvermögen, Reißfestigkeit und Abriebbeständigkeit gestellt werden, z. B. für Lkw-Reifen, Gummilager oder Förderbänder. Auf großen Plantagen in Thailand, Indonesien, Malaysia und weiteren Ländern wird Naturkautschuk zu 99 % aus der Latex-Milch der *Hevea brasiliensis* gewonnen, die beim Einschneiden der Baumrinden entlang der Kerbe austritt. Diese Milch stellt eine wässrige Suspension von *cis*-Polyisopren dar, welches eine Molekularmasse von etwa $1 \text{ bis } 3 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$ und eine im Vergleich zu Synthetikgummen breite Molekulargewichtsverteilung besitzt. Die Isopreneinheiten sind zu mehr als 99 % *cis*-1.4 verknüpft, d. h. das Polymer besteht nahezu einheitlich aus Kopf-Schwanz-verknüpften Isopreneinheiten und die in der Polymerkette enthaltenen Doppelbindungen sind nahezu ausschließlich *cis*-konfiguriert.

Gummiprodukte wie Handschuhe, Kondome oder Babysauger werden direkt aus Naturlatex-Milch hergestellt, die für den Transport und vor dem Produktionsprozess chemisch modifiziert wird. Der Großteil des gezapften Latex wird jedoch auf den Plantagen zu Festkautschuk weiterverarbeitet. Die dazu notwendige Koagulation des Polyisoprens wird in der Regel durch Zugabe von Ameisensäure oder Essigsäure erreicht. Das Koagulat wird entweder zur Konservierung geräuchert (*engl.* smoked sheets) oder durch Waschverfahren auf Walzwerken weitgehend von Begleitstoffen befreit und damit zu Crêpe-Kautschuk (reiner und teurer) aufgearbeitet.

Naturkautschuk besitzt je nach Herkunft und Aufarbeitung unterschiedliche Anteile an Begleitstoffen, hauptsächlich denaturierte Eiweißstoffe, Karotinoide, Phenole, Zucker und Fettsäuren. Die Verunreinigungen des Naturkautschuks und seine schwankende Rohstoffqualität erschweren die Herstellung von Gummiprodukten mit gleichbleibender, hoher Qualität. Man versuchte daher frühzeitig Naturkautschuk synthetisch herzustellen. Die erste Synthese von bevorzugt *cis*-1.4-konfiguriertem Polyisopren (IR) gelang aufgrund mangelnder Katalysatoren erst 1954 bei GOODRICH GULF. Seit 1960 wird IR großtechnisch nach dem Verfahren der Lösungspolymerisation unter Verwendung von zwei alternativen Katalysatorsystemen hergestellt: mit *n*-Butyllithium als Initiator (Li-IR) oder Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis von Titanchlorid (TiCl_4) und Aluminiumtrialkylenen (Ti-IR). Li-IR besitzt lediglich 90 bis 92 % *cis*-1.4-Strukturen während Ti-IR zu ca. 98 % aus dieser Struktureinheit besteht. Als Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess sind Lösungsmittelreste (niedrig siedende aliphatische Kohlenwasserstoffe) und Katalysator-Desaktivatoren (z. B. Natriummethoxid oder bestimmte Amine) zu erwarten. Bei der Aufarbeitung wird IR, wie auch NR, ein Stabilisator – z. B. 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylphenol (BHT) – zugesetzt. Bis heute erreicht synthetisch hergestellter IR nicht das hohe Niveau der Werkstoffeigenschaften von Naturkautschuk.

Ein preisgünstiger Allzweckkautschuk ist der Synthetikgummen Styrol-Butadien-Kautschuk [SBR, Poly(styrol-*co*-butadien)]. In Verbindung mit Ruß lassen sich gute Werte für die Abriebfestigkeit, Elastizität und Reißfestigkeit erzielen. Er findet z. B. Einsatz in Pkw-Reifen, Schuhsohlen und Fördergurten. SBR wird heutzutage in Lösung (L-SBR) oder Emulsion (E-SBR) mit Styrolanteilen von ca. 23 bis 40 % polymerisiert. E-SBR enthält als Verunreinigung aus dem Herstellungsprozess noch Emulgatoren, radikalbildende Stoffe, Aktivatoren und Molekularmassenregler. Bei der Lösungspolymerisation mit Lithiumalkylenen kann die Prozeßführung so eingestellt werden, daß es zu Beginn des Prozesses zuerst zu einer getrennten Polymerisation der eingesetzten Monomere (Block-Copolymere) oder zu einer statistischen Copolymerisation kommt. Auch hier ist der Rohkautschuk durch die den Polymerisationsprozess

steuernden Substanzen und das Lösungsmittel verunreinigt. Beide Polymerisate werden auch in Varianten vertrieben, die mit naphthenischen oder paraffinischen Ölen (OE-E-SBR) oder Ruß (Ruß-Batch) versetzt sind. Erstere hat eine große technische Bedeutung für z. B. Pkw-Laufflächenmischungen.

Butadien-Kautschuk (BR, Polybutadien) ist besonders abriebbeständig und kälteflexibel. BR wird häufig mit anderen Kautschuken verschnitten und z. B. in (Winter-) Reifen, Puffern oder Prallplatten eingesetzt. Ein Zusatz von BR verbessert das Fließverhalten von Mischungen. Bei der hauptsächlichsten Herstellung in Lösung läßt sich die Mikro- und Makrostruktur des Kautschuks in weiten Grenzen durch die Verwendung unterschiedlicher Koordinationskatalysatoren beeinflussen. Man unterscheidet daher zwischen Nd-, Ti-, Co-, Ni- oder Li-BR.

Ethylen-Propylen(-Dien)-Kautschuk [EPM, Poly(ethylen-*co*-propylen) oder EPDM, Ethylen-Propylen-„Dien“-Terpolymer] ist ein hochgesättigter und unpolarer Kautschuktyp. Er ist besonders alterungsbeständig und resistent gegen Chemikalien, Waschlauge und Heißwasser, so daß er z. B. für Dichtungen in Waschmaschinen, Kfz-Kühlwasserschläuchen und Fensterdichtungen verwendet wird. EPM besitzt keine Doppelbindungen und kann daher nur radikalisch oder durch UV-Strahlung vernetzt werden. Um diesen Kautschuktyp mit herkömmlichen Vernetzungssystemen (siehe unten) vernetzen zu können, werden ca. 1–2% einer Dienkomponente – meist Ethylidennorbornen, Dicyclopentadien oder *trans*-1,4-Hexadien – in die Polymerkette eingefügt. Man erhält dann EPDM, ein Terpolymer mit gesättigter Hauptkette und mit je einer Doppelbindung in einer Seitenkette je eingesetzter Dienkomponente. Die Herstellung erfolgt durch Lösungspolymerisation in Propylen als Reaktionsmedium oder in Lösung von z. B. Pentan oder Hexan mit Vanadium- oder Ziegler-Natta-Katalysatoren (Koordinationskatalyse). Außer Verunreinigungen aus diesen Substanzen enthält der Kautschuk Stabilisatoren, die eine Verfärbung und weitere Polymerisation verhindern sollen.

Butylkautschuk [IIR, Poly(isobutyl-*co*-isopren)] besitzt nur mittelmäßige mechanische Eigenschaften und neigt aufgrund einer hohen inneren Dämpfung zu relativ hoher Wärmeentwicklung bei dynamischer Beanspruchung (hohe Dissipationsenergie) und bleibenden Verformungen. Sein Einsatzgebiet liegt bei Luftschläuchen, Hydraulikschläuchen und bei der Innenseite (Innerliner) von Reifen. Dieses begründet sich in der geringsten Gasdurchlässigkeit gegenüber Stickstoff im Vergleich zu allen anderen Elastomeren. Außerdem weist IIR eine hohe Resistenz gegenüber Alterung und polaren Chemikalien auf. Das Copolymerisat (0,5 bis 5 Mol-% Isopren) wird in einer kationischen Fällungspolymerisation bei ca. –100 °C in Dichlormethan mit Aluminiumtrichlorid als Katalysator hergestellt. Werden Aluminiumalkylchloride als Katalysator verwendet, so kann die Polymerisation bei höherer Temperatur in Hexan durchgeführt werden. Durch Chlorierung oder Bromierung der Isopreneinheiten unter Erhalt der Doppelbindung kann diese für die Schwefelvernetzung mit üblichen Beschleunigern aktiviert werden. Dadurch sind diese Typen mit anderen Kautschuken covulkanisierbar. Man erhält dann entsprechend der oben genannter Nomenklatur CIIR oder BIIR.

Chloroprenkautschuk [CR, Poly(2-chlor-1,3-butadien)] vereinigt viele wünschenswerte Eigenschaften auf einem mittelmäßigen Niveau. Seine mittelmäßige dynamische Belastbarkeit und eine relativ hohe chemische Beständigkeit (brauchbare Ölbeständigkeit) bestimmen seine Einsatzgebiete, z. B. für Keil-/Zahnriemen, Faltenbälge und Gelenkmanschetten. Hergestellt wird CR durch radikalische Polymerisation in Emulsion. Als Polymerisationsinitiator werden Sulfinsäuren in Gegenwart von Sauerstoff oder

Persulfate eingesetzt; als Inhibitor zur Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit wird z. B. tert.-Butylbrenzkatechin zugegeben. Die Kettenlänge der Makromoleküle kann durch Zugabe von Schwefel oder Schwefel Spendern (z. B. Thiuramdisulfide), durch langkettige Thiole (z. B. n-Dodecylmercaptan) oder Xanthogendisulfid eingeregelt werden. Man erhält so schwefelmodifizierte oder Mercaptan-Typen. Ersterem werden zur Stabilisierung Thiurame zugesetzt.

Acrylnitril-Butadien-Kautschuk [NBR, Poly(acrylnitril-*co*-butadien)] ist ein polarer Kautschuk und damit besonders beständig gegen Öle, Fette und Kraftstoffe. Er gehört zu den wichtigsten Spezialkautschuken und wird z. B. für Benzinschläuche oder O-Ringe in Ketten verwendet. NBR wird mit Acrylnitrilgehalten (ACN) von 18 bis 51 Massen-% angeboten. Mit zunehmendem ACN-Gehalt nimmt die Kälteflexibilität ab, die Ölbeständigkeit aber zu.

Weitere wichtige Spezialkautschuke sind Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (EVM), Acrylat-Kautschuk (ACM), Epichlorhydrin-Kautschuke [CO, Polyepichlorhydrin oder ECO, Poly(epichlorhydrin-*co*-oxiran)], Fluorkautschuke [FPM, z. B. Poly(vinylidenfluorid-*co*-perfluorpropylen)], Silikonkautschuke (Q), Thiol-Kautschuke (T) und Urethan-Kautschuke (AU).

Die Anteile der einzelnen Kautschuk-Typen an der Weltproduktion im Jahr 1996 ist in Abb. 6 wiedergegeben [18].

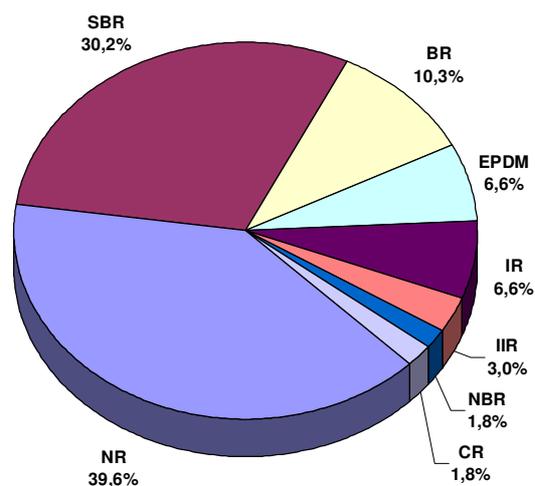


Abb. 6. Weltweite Produktion von Natur- und Synthetikautschuk in 1996.

Vernetzungschemikalien

Zum Vernetzen des Rohkautschuks werden für gängige Verfahren ca. 2 % Schwefel, Zinkstearat, ein oder mehrere Vulkanisationsbeschleuniger und zusätzliche Schwefelspender zugesetzt. In der Vernetzungsreaktion werden mono- und polysulfidische Brücken gebildet, wodurch dann ein dreidimensionales, beständiges Netzwerk entsteht. Als Mechanismus wird die Bildung eines Zink-Beschleuniger-Komplexes [19] oder einer Beschleuniger-Schwefel-Polymer-Bindung postuliert. Das Verhältnis von Schwefel zu Beschleuniger bestimmt in Verbindung mit der absoluten Dosierung und den Vulkanisationsparametern *Temperatur* und *Zeit* entscheidend die Qualität und Art der Vernetzung und damit die mechanischen Eigenschaften des Vulkanisats. Allerdings ist Schwefel nur zur Vernetzung von Polymeren geeignet, die Doppelbindungen in der Haupt- oder Seitenkette enthalten, da die Schwefel-

Brücken an zu einer Doppelbindung α -ständigen Kohlenstoffatomen entstehen. Kautschuke ohne Doppelbindungen werden peroxidisch, mit energiereicher Strahlung oder mit Harzen und Metalloxiden vernetzt.

Um eine vorzeitige Anvulkanisation (*engl.* scorch) der Mischung oder empfindlicher Rohpolymere im Prozeß zu verhindern, werden zur Stabilisierung sogenannte Verzögerer (*engl.* retarder) beigemischt. Verwendung finden meist Salicylsäure, Benzoesäure oder Phthalsäureimid.

Füllstoffe

In der Kautschukindustrie finden meist verstärkende Füllstoffe mit spezifischen Oberflächen von ca. $1 - 250 \text{ m}^2/\text{g}^\dagger$ praktische Verwendung. Sie stehen mit ihrem Gewichtsanteil an Kautschukmischungen in der Regel an zweiter Stelle nach den Rohkautschuken. Den weiten Bereich der Füllstoffe kann man grob in aktive und inaktive Füllstoffe unterteilen.

Die aktiven, verstärkenden Füllstoffe verbessern die Werkstoffqualität von Elastomeren zum Teil extrem. Unter dem Begriff *Verstärkung* versteht man in der Kautschuktechnologie besonders die Erhöhung und Verbesserung der Eigenschaftsgruppen

- Modul, Zugspannung, Festigkeit und Reißdehnung
- Bruchenergie, Bruchfestigkeit, Ermüdungswiderstand, Weiterreißwiderstand und vor allem Abriebwiderstand [20].

Daher ist die Wirkungsweise dieser Verstärkung Ziel intensiver Forschungen. Man nimmt an, daß die aktiven Füllstoffe, vor allem bestimmte Ruße und silanisierte Kieselsäuren, eigenständige Netzwerke bilden, welche wahrscheinlich über den Vorgang der Physisorption zahlreiche Anbindungsstellen für den Kautschuk liefern. Die Struktur, die spezifische Oberfläche und die Oberflächenaktivität des Füllstoffes beeinflussen diesen Vorgang maßgeblich. Die mechanischen Eigenschaften, wie Abrieb und Festigkeit, werden somit entscheidend verbessert. Ohne solche verstärkenden Füllstoffe besäße ein Reifen z. B. nur eine geringe Kilometerleistung und Lebensdauer.

Dagegen wirken inaktive Füllstoffe (z. B. silikatische Kristallite, Kreide) oft als billige Streckmittel. Sie werden daher mit großen Gewichtsanteilen eingemischt. Teilweise sind aber auch sie zum Erzielen spezieller Werkstoffeigenschaften nötig.

Weichmacher und Verarbeitungshilfsstoffe

Zum Verbessern der Verarbeitbarkeit der Mischung bei einem oder mehreren Produktionsschritten und zur gezielten Einstellung von Elastomereigenschaften werden Weichmacher eingesetzt. Sie verändern die Konfektionsklebrigkeit und die Fließfähigkeit einer Mischung, welche beim Spritzgieß-Prozess von entscheidender Bedeutung sind. Durch sie werden auch verschiedene Produkteigenschaften eingestellt: das Kälteverhalten (z. B. Erhöhung der Kälteflexibilität), die Elastizität und Härte der Produkte. Als

[†] Bestimmung der Stickstoff-Oberfläche erfolgt nach DIN 66 131, DIN 66 132.

Weichmacher werden in unpolaren Kautschuken (z. B. NR, SBR, EPDM) vor allem Mineralöle (aromatisch, naphthenisch, paraffinisch) und in polaren Kautschuken (z. B. NBR) Ester von Dicarbonsäuren (Adipate, Sebazate, Phthalate) sowie Ether und Thioether verwendet. Typische Verarbeitungshilfsstoffe sind z. B. Harze, Fettsäuren oder Glykole.

Alterungsschutzmittel

Um das fertige Gummiprodukt gegen Umwelteinflüsse und Alterung resistenter zu machen (Wärme, Sauerstoff, Ozon), werden der Mischung Alterungsschutzmittel zugegeben. Dabei handelt es sich meist um phenolische oder aminische Derivate. Letztere haben den Nachteil, daß sie verfärbend wirken und bei der Produktion von weißen oder hellfarbigen Mischungen nicht eingesetzt werden können. Allerdings sind sie, wie z. B. *p*-Phenylendiamine, in ihrer Wirkung äußerst effektiv. Inzwischen existiert aber auch eine breite Palette von nicht verfärbenden Alterungsschutzmitteln.

Entsprechend ihrer speziellen Wirkungen unterscheidet man Antioxidantien, Antiozonantien, Lichtschutzmittel, Ermüdungsschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel etc.

Flammschutzmittel

Um die Entflammbarkeit von Gummiprodukten zu reduzieren, kann man verschiedene Ansätze verfolgen. Man kann zum einen versuchen, die Radikalkettenreaktionen bei der thermooxidativen Zersetzung zu stoppen. Dies erreicht man durch die Zugabe von Halogenspendern oder die Verwendung von chlorhaltigen Kautschuken als Basispolymer. Ein Nachteil hierbei ist die Freisetzung von korrosivem und reizendem Halogenwasserstoff im Brandfall und möglichen Folgeschäden vor allem in stahlarmierten Betonbauten. Der Zusatz von Antimon, meist als Sb_2O_3 verwendet, hat eine synergistische Wirkung [21].

Durch die Zugabe von Metallhydroxiden (in der Regel Aluminium- oder Magnesiumhydroxide) läßt sich ebenfalls die Entflammbarkeit verringern. Diese wirken als intrinsische Löschmittel, indem sie im Brandfall unter Wärmeverbrauch Wasser abspalten und so das Polymer und die Flamme abkühlen. Diese Füllstoffe entwickeln unproblematische Brandprodukte und verringern die Rauchgasdichte. Es werden jedoch große Mengen an Metallhydroxiden (bis zu 400 phr) benötigt, um bestimmte Anforderungen bezüglich der Entflammbarkeit zu erreichen. Dies hat Probleme beim Einmischen und eine starke Verschlechterung der Werkstoffeigenschaften zur Folge.

Als weitere Flammschutzmittel finden phosphorhaltige Verbindungen und intumeszierende Oberflächenbeschichtungen Verwendung. Phosphorhaltige Verbindungen wirken in der kondensierten Phase unter Bildung von Phosphorsäure, die bei thermischer Zersetzung der Umgebung Wasser entzieht und so das Polymer verkohlen läßt. Die intumeszierenden Beschichtungen blähen sich im Brandfall auf. Sie schützen so das darunterliegende Material vor weiterer Wärmeeinwirkung und verhindern die weitere Entwicklung von brennbaren Gasen.

Zahlreiche Übersichtsartikel behandeln ausführlich die Möglichkeiten des Flammschutz von Polymeren [21, 22, 23, 24, 25] oder speziell von Elastomeren [26, 27, 28, 29].

Spezialzusätze

Für die Herstellung von geschäumten Gummiprodukten müssen der Mischung Substanzen zugesetzt werden, die beim Vulkanisationsvorgang Gase – meist Stickstoff oder Kohlendioxid – abspalten. Zum Einsatz kommen meist Natriumhydrogencarbonat, Benzolsulfonsäurehydrazid oder Azodicarbonimid-Derivate.

Bei ungefüllten oder mit Kieselsäure gefüllten Mischungen besteht die Möglichkeit, durch Zugabe einer breiten Palette von Farbstoffen das spätere Gummiprodukt nach Wunsch einzufärben. Die Eigenfärbung bestimmter Zuschlagstoffe, insbesondere verfärbende Alterungsschutzmittel, verhindert aber oft die Herstellung hellgefärbter Produkte.

2.1.5 Lagerhaltung

In Rohstofflagern bevorratet die gummi-verarbeitende Industrie Kautschuke und Zuschlagstoffe. Die Lagermengen für Rohstoffe sind größer dimensioniert und vor allem vielfältiger als in der Kunststoff-industrie. Dies hat seine Ursache in der Komplexität der Gummiherstellung (Rezeptur, Verbundwerkstoff, Prozeß).

In den Produktionsanlagen kommt es in Abhängigkeit des Prozesses zur Lagerung von unvulkanisierten Mischungen - dem sogenannten Halbzeug - und am Ende des Produktionsstranges zur Lagerung von fertig ausvulkanisierten Produkten. Für das fertige Endprodukt werden zum Teil ebenfalls große Lagerkapazitäten benötigt, wie z. B. für Reifen, die nur eine geringe Lagerdichte besitzen. Während die Lagerbestände für Rohstoffe und Endprodukte einer schwachen Dynamik unterliegen, verändern sich die Bestände in Zwischenlagern in der Nähe der Produktionsanlagen rasch.

Einen Eindruck von den Dimensionen eines Rohstofflagers und den u. a. im Brandfall wichtigen, vorhandenen Ventilationsöffnungen vermittelt die Abb. 7.

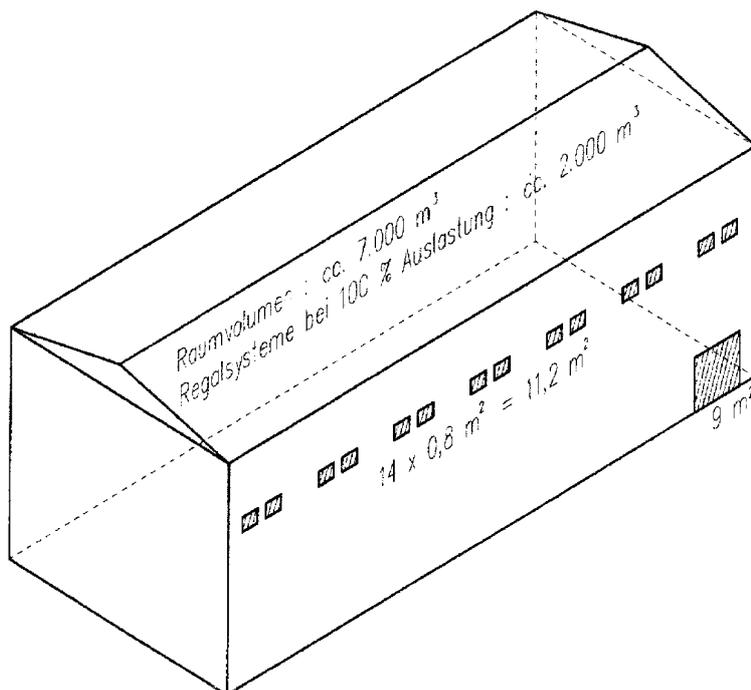


Abb. 7. Skizze eines Rohstofflagers in der Gummiindustrie.

Die in solchen Bauten gelagerten Tonnagen sind abhängig vom Produktspektrum und der Fertigungskapazität des Herstellers; zu unterscheiden ist in diesem Zusammenhang vor allem zwischen den Reifenherstellern und den Herstellern technischer Gummiprodukte. Durchschnittliche Lagermengen von zwei Herstellern technischer Gummiartikel im Jahr 1999 gibt die Tab. 4 wieder.

Tab. 4. Durchschnittliche Lagermengen von zwei Gummiherstellern.

| Ort | Kautschuk / Zuschlagstoffe | Menge [t] |
|-----------------------------------|--------------------------------|-----------|
| Hersteller 1 | EPDM | 200 |
| Lager 1 (7000 m ³) | SBR | 10 |
| | NBR | 10 |
| | ACM | 18 |
| | MVQ | 2 |
| | Cl-haltige Polymere | 12 |
| | NR | 6 |
| | TPE | 10 |
| | helle Füllstoffe, Metalloxide | 45 |
| | Beschleuniger | 15 |
| | Alterungsschutzmittel + Wachse | 6 |
| | Flock | 1 |
| | Pigmente | 1 |
| | Hersteller 2 | NBR |
| Lager 2 (1632 m ³) | EPDM | 40 |
| | Polyisobutylen | 5 |
| | SBR/SBS | 15 |
| | IR | 1 |
| | FPM | 1 |
| Hersteller 2 | NBR | 6 |
| Lager 3 (1730 m ³) | EPDM | 25 |
| | SBR | 2 |
| | IIR | 4 |
| | ECO | 20 |
| | CR | 2 |
| | CSM | 5 |
| Hersteller 2 | SBR/SBS | 80 |
| Lager 4 (4968 m ³) | EPDM | 140 |
| | BR | 20 |
| | IR | 25 |
| | ECO | 40 |
| | CR | 10 |

Bei Lagern in dieser Größe herrscht generell ein Brandrisiko. Der Gesetzgeber hat dem Gefährdungspotential aus Bränden von Chemikalien Rechnung getragen. Im Hinblick auf Störfälle in Chemiebetrieben bei denen Chemikalien freigesetzt werden, hat der Gesetzgeber als Anlage zur *Technischen Anleitung Luft* die "12. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes" (Störfallverordnung) erlassen. Sie regelt die Aufgaben und Pflichten des Betreibers einer genehmigungsbedürftigen Anlage im Sinne der Störfallverordnung, in dessen Anlagen beim

bestimmungsgemäßen Betrieb oder bei einer Störung des bestimmungsgemäßen Betriebs (Störfall) Substanzen vorhanden sind oder entstehen können (auch als Zwischenprodukte), welche mit einem Grenzwert (Mengenschwelle) im Anhang dieses Gesetzes aufgelistet sind.

Zu den Aufgaben und Pflichten gehört je nach erreichter Mengenschwelle z. B. die Ausrüstung und Wartung der Anlage nach dem Stand der Sicherheitstechnik. Der Betreiber hat die Anlage so auszuliegen, daß sie auch den in einem Störfall auftretenden Beanspruchungen genügt und alle Maßnahmen zu treffen, um Störfälle von vornherein zu verhindern (ausgelöst z. B. durch betriebliche oder umgebungsbedingte Gefahrenquellen oder auch den Eingriff Unbefugter). Er hat betriebliche Alarm- und Gefahrenabwehrpläne zu erstellen und mit den für den Katastrophenschutz zuständigen Behörden abzustimmen. Auch die regelmäßige Schulung des Bedienungspersonals hinsichtlich Verhinderung von Störfällen und Verhalten bei einem Störfall gehört zu seinen Pflichten. Aus Gründen der Verhältnismäßigkeit haben die genehmigenden Behörden die Möglichkeit, den Betreiber von gewissen Aufgaben und Pflichten, die aus der Verordnung herrühren, zu entbinden, was wieder abhängig von den erreichten Mengenschwellen ist.

Bereits diese Auflistung macht deutlich, daß die Einhaltung der Störfallverordnung für die Betreiber einer genehmigungsbedürftigen Anlage mit erheblichem organisatorischen und finanziellen Aufwand verbunden ist. Die Frage, ob beim Betrieb einer Anlage die Störfallverordnung anzuwenden ist, und wenn ja, welche Mengenschwellen aus dem Anhang 2 der Störfallverordnung im Störfall erreicht werden können, ist somit von großem ökonomischen oder gar existentiellen Interesse für den Anlagebetreiber.

Für den Betreiber eines Elastomerlagers ist vor diesem Hintergrund die Frage von Interesse, welche Mengen an Substanzen des Anhangs 2 der Störfallverordnung beim Störfall „Elastomerlagerbrand“ freigesetzt werden.

2.1.6 Deponierung und Recyclingansätze

Elastomerprodukte haben in der Anwendung nur eine begrenzte Lebensdauer. Aufgrund von z. B. Alterung (u. a. Ribbildung) oder Abrieb (Reifen) müssen sie daher bei Bedarf ausgetauscht werden. Im Jahr 1997 ging man weltweit von der Entstehung von knapp einer Milliarde Altreifen pro Jahr aus [30]. Der US-Bundesstaat Pennsylvania schätzte 1999 ab, daß pro Einwohner und Jahr ca. ein Altreifen anfällt [31]. Genauer als anfallende Altgummimengen lassen sich Produktionszahlen ermitteln. So wurden 1989 in West-Deutschland 44 Millionen Pkw- und 5,5 Millionen Lkw-Reifen mit einer Gesamtmasse von 900 000 t produziert. Dazu kamen noch 260 000 t an technischen Gummiprodukten [32].

Elastomerprodukte sollten nach Ablauf ihrer Gebrauchsdauer auch unter dem Aspekt des Kreislaufwirtschaftsgesetz möglichst einer sinnvollen Verwertung zugeführt werden. Die Recyclingfrage ist für Altgummi - im Gegensatz zu Kunststoff - dabei leider weitgehend ungelöst [33, 34, 35, 36]. Der Grund dafür sind die dreidimensionalen chemischen Netzwerke, die im Verlauf des Vulkanisationsprozesses erzeugt werden und dadurch einen einfachen Einschmelzvorgang verhindern. Entsprechend der räumlichen Möglichkeiten eines Landes und dem Stand seiner Umweltgesetzgebung werden Gummiabfälle deponiert oder durch Verbrennung und Materialrecycling verwertet. Eine Übersicht über Entsorgungswege von Altgummi gibt Tab. 5 [37].

Tab. 5. Entsorgungswege von Altgummi.

| Entsorgungsweg | Deutschland | Japan | USA |
|------------------------------|-------------|-------|------|
| Deponie | 30 % | 11 % | 75 % |
| Zementindustrie, Verbrennung | 37 % | 35 % | 7 % |
| Runderneuerung | 22 % | 15 % | 12 % |
| Regenerat, Gummimehl | 11 % | 22 % | 2 % |
| Export | – | 17 % | 4 % |

Bis etwa 1960 wurden Gummiabfälle zum größten Teil zu Regenerat und Gummimehl aufgearbeitet. Der Anteil an Regenerat betrug 20 bis 30 % des Rohkautschukverbrauchs. Durch die gestiegenen Produktanforderungen an moderne Elastomerezeugnisse und die gefallen Rohkautschukpreise ging der Regeneratanteil seither stark zurück. Auch die Runderneuerung von Reifen hat sich bis heute nicht durchgesetzt, obwohl die Qualität runderneuerter Reifen nach anfänglichen Qualitätsproblemen stark verbessert wurde.

Chemische Recyclingansätze basieren zum großen Teil auf der thermischen Depolymerisation, Pyrolyse und Vergasung. Dabei können Öle erzeugt werden, die als Brennstoff, zur Asphaltherstellung oder als Rohstoffe für die erdölverarbeitende Industrie dienen. Beim Säure- oder Alkaliverfahren werden die in gemahlenem Gummi enthaltenen Fasern und eisenhaltige Verstärkungen zerstört und das so erhaltene Material mit Füllstoffen, Weichmachern und anderen Chemikalien zu Platten verarbeitet. Physikalische Verfahren schreddern Altgummi, zum Teil nach Kühlung mit flüssigem Stickstoff. Probleme bereitet dabei der in Reifen enthaltene Stahlcord, der sehr abrasiv auf die Schneidwerkzeuge wirkt. Für das so erhaltene Gummimehl gibt es zur Zeit noch wenig Bedarf. Hauptsächlich wird es für die Herstellung von Flüsterasphalt, Dämpfungsmatten oder nach chemischer Aktivierung der Oberfläche als Füllstoff in Gummiprodukten mit niedrigen Werkstoffanforderungen verwendet. Die Verwendung von Gummimehl zur Reinigung von ölhaltigen Abwässern entwickelt sich zur Zeit zu einem vielversprechenden Anwendungsgebiet. Die Reinigungswirkung beruht dabei auf der guten Löslichkeit von Ölen in unpolaren Kautschuken. Beim Einsatz von Kautschuken für z. B. Benzinschläuche ist dieses Verhalten gänzlich unerwünscht, und man muß in dem Fall auf teurere polare Kautschuke, wie z. B. NBR ausweichen.

Ungeachtet der zahlreichen Anstrengungen zur Entwicklung neuartiger Verwertungsmöglichkeiten ist weiterhin die Zementindustrie der größte Verwerter für Altgummi. Für die Unterhaltung der Hochofenprozesse bei der Zementherstellung werden große Brennstoffmengen benötigt und dazu bevorzugt Altreifen verbrannt [35, 38], von denen in Deutschland 1995 etwa 600 000 t anfielen [39]. Vor der Zuführung von Reifen zur Verbrennung in den Hochofenprozessen sind keine kostenintensiven Sortier- oder

Zerkleinerungsschritte durchzuführen. In Zusammensetzung (vgl. Tab. 6), Schwefelgehalt und Heizwert[‡] (vgl. Tab. 7) ähneln Reifenabfälle der Steinkohle [40]. Die bei der Verbrennung anfallenden Eisenschlacken aus den Stahlkarkassen der Reifen werden als Zuschlagstoffe bei der Zementherstellung benötigt und sind daher willkommen.

In den USA und Großbritannien sind inzwischen auch Heizkraftwerke in Betrieb genommen worden, die zur Energiegewinnung mit Altreifen betrieben werden [41]. Ein vorbildliches Kraftwerk befindet sich bei Wolverhampton in Großbritannien und nahm im Juni 1994 den vollen Betrieb auf [42]. In Deutschland, wo die Altreifen-Heizkraftwerke der USA entwickelt wurden, scheiterte das Projekt eines solchen Kraftwerkes an negativer Berichterstattung und Einsprüchen aus der Bevölkerung, da man eine im Vergleich zu üblichen Heizkraftwerken für fossile Brennstoffe überhöhte Emission befürchtete. Die Frage, was für potentiell umweltschädliche Brandgaskomponenten bei der Verbrennung von Elastomeren unter verschiedenen Brandbedingungen entstehen, ist besonders auch vor diesem Hintergrund von großem Interesse.

Tab. 6. Zusammensetzung von Pkw-Stahlcord-Reifen und Steinkohle.

| Substanz | Pkw-Stahlcord-Reifen | Steinkohle |
|--------------------|----------------------|------------|
| Kohlenstoff | 26,4 % | 52 % |
| Kohlenwasserstoffe | 59,0 % | 33 % |
| Feuchte | 2,7 % | 8 % |
| Asche | 2,8 % | 7% |
| Metall | 9,0 % | – |
| Cl-Gehalt | < 0,1 % | bis 1 % |
| S-Gehalt | 1 bis 2 % | 1 bis 3 % |
| Zn-Gehalt | 2,5 % | 0,02 % |

Trotz aller Bemühungen zur Verwertung von Altgummi werden zur Zeit national noch bis zu 75 % der anfallenden Mengen (vgl. Tab. 5) auf offiziellen oder illegalen Flächen deponiert und bilden damit ein ständig anwachsendes Müllproblem. Diese Deponien bilden aus mehreren Gründen eine Gefahr für Mensch und Umwelt.

Das größte Gefährdungspotential bei Altgummideponien geht jedoch von deren enormen Brandlasten aus. Bei den Mengen „geparkter“ Verbrennungsenthalpie bedarf es nur einer geeigneten Zündquelle, damit in unkontrollierten Zersetzungsreaktionen große Mengen an Brandprodukten freigesetzt werden, die auf Mensch und Umwelt einwirken (vgl. Kap. 2.6.1).

Außerdem sammelt sich Regenwasser in Reifen und bildet eine ideale Brutstätte für Moskitos, die als Krankheitsüberträger fungieren. Es existieren Moskitostämme, die eindeutig auf das Vorhandensein von

[‡] Der Heizwert ist die bei einer Verbrennung pro Masse an Brennstoff freigesetzte, technisch nutzbare Verbrennungswärme in J/kg (siehe Kap. 2.2.2).

Reifendeponien zurückzuführen sind [43]. Der besonders aggressive asiatische *Tiger Moskito* wurde 1985 durch die Verschiffung von Altreifen von Asien nach Texas eingeschleppt und breitete sich dann von dort über das Gebiet der Vereinigten Staaten aus. Desweiteren bilden Deponien durch die schlechte Kompaktierbarkeit von Reifen auch eine ideale Brutstätte für Nagetiere.

2.2 Brand

2.2.1 Historie

Mit der Entdeckung des Feuers und seiner kontrollierten Nutzung ging ein Zivilisationssprung einher. Die Möglichkeit, kontrolliert Feuer zu erzeugen und zu nutzen, hat die Entwicklung der Menschheit stärker beeinflusst als viele andere Entdeckungen. Angefangen von steinzeitlichen Fackeln und Essenszubereitung, über Öllampen und Dampfmaschinen bis zur Energie- und Wärmeerzeugung in aktuellen, hochmodernen Blockheizkraftwerken spielte und spielt die kontrollierte Umsetzung von Brennstoffen durch Verbrennung eine entscheidene Rolle.

Der deutsche Arzt und Chemiker *G. E. Stahl* setzte sich im 17. Jahrhundert erstmals aus chemischem Blickwinkel mit Verbrennungsvorgängen auseinander. Im Jahr 1679 stellte er die *Phlogistontheorie* auf, die besagt, daß aus einem brennenden Stoff gasförmiges *Phlogiston* entweicht. Ein Stoff müsse um so leichter und heftiger verbrennen, um so mehr Phlogiston er enthalte. Als phlogistonreich galten Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff und Wasserstoff. Im Jahr 1777 konnte dann der französische Chemiker *A. L. Lavoisier* zeigen, daß der Luftbestandteil Sauerstoff für eine Verbrennung notwendig ist und daß bei einer Verbrennung eine *Gewichtszunahme* zu beobachten ist. Bis sich diese Erkenntnis jedoch durchsetzte, versuchte man die Phlogistontheorie durch Zusatzhypothesen zu retten. Man betrachtete Sauerstoff als *dephlogisierte* Luft und schrieb dem Phlogiston ein *negatives* Gewicht zu. Seit dieser Zeit wurde die Erforschung von Verbrennungsvorgängen aus chemischem und technischem Blickwinkel betrieben und zunehmend intensiviert. Heutzutage interessiert besonders die Optimierung von kontrollierten Verbrennungen fossiler Brennstoffe im Hinblick auf eine Erhöhung der Energie-/Wärmeausbeute pro Masse an Brennstoff bei möglichst gleichzeitiger Reduzierung des Ausstoßes an unerwünschten Brandprodukten.

Neben der kontrollierten Verbrennung - dem Nutzfeuer - traten jedoch seit jeher auch unkontrollierte Verbrennungen - Brände - auf. Große Brandkatastrophen durchziehen die Geschichte und erlangten als Feuersbrünste oder Feuerstürme traurige Berühmtheit. Als herausragende Brände seien Rom im Jahre 64 (zur Zeit Neros), London 1666 (Great Fire), San Francisco 1906 (nach einem Erdbeben) und Dresden 1945 (Feuersturm nach Bombardierung) genannt. Aufgrund solcher Katastrophen kam es bereits im Altertum in Ägypten zur Aufstellung einer Feuerwehr.

Heutzutage ist Holz, der Auslöser vieler Brandkatastrophen der Vergangenheit, nicht mehr der herausragende Baustoff. Dafür werden im zunehmenden Maße Beton, aber auch Kunststoffe verbaut. Der Ersatz von Holz durch moderne, synthetische Kunststoffe, besonders bei Einrichtungsgegenständen, verstärkt das Brandrisiko, da Kunststoffe in der Regel deutlich höhere Brennwerte und Abbrandraten als Holz besitzen (s. Tab. 7 und Tab. 20). Das zunehmende Risiko für Brandkatastrophen versucht der

Gesetzgeber durch sich ständig verschärfende Anforderungen an den Brandschutz von bestehenden und neu zu errichtenden Gebäuden zu kompensieren. Durch Auflagen zum vorbeugenden Brandschutz und zur Feuerbeständigkeit von Baustoffen soll das Brandrisiko dadurch fortschreitend vermindert werden. Viele Gebäude, besonders im öffentlichen Bereich, sind bereits mit Brandmeldeanlagen und automatischen Löscheinrichtungen ausgerüstet.

Warum sich, trotz des zunehmenden Wissens über Brände und den sich ständig verschärfenden Auflagen für vorbeugenden Brandschutz, weiterhin Großfeuer mit erheblichen Auswirkungen auf Mensch und Umwelt ereignen, erläutern die nachfolgenden Kapitel.

2.2.2 Begriffe

Die ISO-Norm 3261 [44] definiert zur Schaffung einer gemeinsamen sprachlichen Basis Begriffe, die bei Brandsimulationen Anwendung finden. Als *Verbrennung* (engl. combustion) bezeichnet diese Norm die Reaktion eines Stoffes oder Stoffgemischs mit Sauerstoff unter Wärmeentwicklung, in der Regel begleitet von Flammenbildung und/oder Glühen und/oder Rauchemissionen. Ein *Feuer* (engl. fire) ist ein sich in Raum und Zeit unkontrolliert ausbreitender Verbrennungsprozess, der durch die Emission von Wärme charakterisiert wird und von Rauch und/oder Flammen begleitet wird. Eine *Flamme* (engl. flame) wird als eine Verbrennungszone in der Gasphase definiert, aus der Licht emittiert wird. Als *Glimmen* (engl. glowing) wird ein Verbrennungsvorgang ohne Flamme aber mit einer sichtbaren Lichtemission von der Oberfläche der Verbrennungszone bezeichnet. *Schwelen* (engl. smouldering) dagegen ist ein Verbrennungsvorgang ohne Lichtemission, der oft durch Rauchentwicklungen sichtbar wird. Der davon abzugrenzende Begriff der *Pyrolyse* (engl. pyrolysis) bezeichnet eine irreversible, chemische Zersetzung infolge eines Temperaturanstieges ohne Oxidationsvorgänge.

Umgangssprachlich wird unter einer Verbrennung die kontrollierte Umsetzung eines *Brennstoffes* (engl. fuel) - in der Regel zur Energiegewinnung - verstanden. Bei einem Brand oder Feuer indes wird durch eine *Zündquelle* (engl. ignition source) in einem *Brandraum* brennbares Material, das *Brandgut*, unbeabsichtigt oder als Folge von Brandstiftung entfacht.

Der *Flammpunkt* (engl. flash point) ist die niedrigste Temperatur einer brennbaren Flüssigkeit, bei der sich unter festgelegten Bedingungen (z. B. DIN 51755, DIN EN 22719, DIN 53213, DIN ISO 2592 und DIN EN 456) Dämpfe in solchen Mengen bilden, daß über dem Flüssigkeitsspiegel ein durch Fremdzündung, Flamme oder Funke, entzündbares Dampf/Luft-Gemisch entsteht. Für brennbare Materialien benutzt man nach *J. Troitzsch* [45] hier den Begriff *Entflammungspunkt*. Am *Brennpunkt* entwickelt eine brennbare Flüssigkeit Dämpfe in dem Maße, daß nach einer definierten Fremdzündung ein Brennen unterhalten bleibt. Erfolgt die Zündung eines brennbaren Materials rein thermisch aufgrund der herrschenden Umgebungstemperatur, so spricht man von *Selbstentzündung*. Ab der *Zündtemperatur*[§] oder *Selbstentzündungstemperatur* kann ein brennbarer Stoff zur Entzündung gebracht werden. Gemessen wird die Zündtemperatur indirekt als die Temperatur einer heißen Oberfläche, durch die der brennbare Stoff nach kurzzeitiger Einwirkung (≤ 5 min) gerade noch zum Brennen angeregt

[§] Der synonyme Begriff Zündpunkt sollte nicht verwendet werden, da er eine zu hohe Genauigkeit suggeriert.

wird. Die DIN 51794 regelt die dazugehörige Versuchsanordnung für brennbare Gase und Dämpfe, jedoch nicht für kompakte feste Stoffe. Nach ASTM D 1929 werden die *Entflammungstemperatur FIT* (engl. flash-ignition temperature) und die *Entzündungstemperatur SIT* (engl. self-ignition temperature) bestimmt.

Im Zusammenspiel der bei der Verbrennung freiwerdenden Wärme (s. u.), der Verbrennungsgeschwindigkeit (Abbrandrate, vgl. Kap. 2.2.3) und der Wärmeabfuhr aus der Verbrennungszone stellt sich die *normale Verbrennungstemperatur* ein. Die bei Bränden praktisch gemessene Temperatur wird nach DIN 14011, Teil 1 als *Brandtemperatur* bezeichnet. Beim Unterschreiten der *Mindestverbrennungstemperatur* unterhält sich eine Verbrennung nicht mehr selbst. Sie liegt für einen Stoff jeweils deutlich höher als die entsprechende Zündtemperatur und ist die Temperatur, bis zu der beim Löschvorgang eine Verbrennungszone mindestens abgekühlt werden muß. Es gilt allgemein: Flammpunkt < Brennpunkt < Zündtemperatur < Mindestverbrennungstemperatur < normale Verbrennungstemperatur.

Da die oben genannten Temperaturen für ein brennbares Material nicht nur von dessen chemischen und physikalischen Eigenschaften sondern auch z. B. vom Sauerstoffangebot, den physikalischen Abmessungen der Probe und der Brandraumgeometrie abhängen, sind die so ermittelten Werte nicht als Materialeigenschaften zu betrachten und gelten nur unter den Bedingungen der Prüfvorschrift [46]. Im Zusammenhang mit den ermittelten Temperaturen sollten daher stets die jeweils verwendeten Prüfvorschriften angegeben werden.

Als *Verbrennungsenthalpie* (engl. combustion enthalpy) bezeichnet man die bei einer vollständigen Verbrennung pro Mol eines Stoffs freiwerdende Wärmemenge. Sie kann als molare Verbrennungsenthalpie ΔH bei konstantem Druck oder Verbrennungsenergie ΔU bei konstantem Volumen in J/mol angegeben werden.

Der *Brennwert* H_o (veraltet oberer Heizwert; engl. calorific potential, higher heating value) ist der Quotient aus der bei einer vollständigen Verbrennung freiwerdenden Wärmemenge und der Masse des Brennstoffs. Die Temperatur der Ausgangs- und Endprodukte soll dabei 25 °C betragen, und der Aggregatzustand von möglicherweise vorhandenem oder gebildeten Wassers ist flüssig; gebildetes Kohlendioxid und Schwefeldioxid soll gasförmig vorliegen. Er wird gewöhnlich durch Verbrennungsexperimente in Kalorimetern bestimmt. Außer diesem spezifischen Brennwert, der in J/kg angegeben wird, finden auch der molare Brennwert (J/mol) und der auf das Normvolumen bezogene Brennwert (J/m³) Verwendung.

Der *Heizwert* H_u (veraltet unterer Heizwert; engl. lower heating value) unterscheidet sich vom Brennwert H_o nur durch eine andere Definition der Bezugszustände für Wasser. Das vor der Verbrennung vorhandene Wasser soll flüssig und das Verbrennungswasser gasförmig vorliegen. Der Heizwert H_u ist demzufolge großemäßig kleiner als der Brennwert H_o . Er läßt sich mit Hilfe der Verdampfungsenthalpie des gebildeten Verbrennungswassers nach DIN 51900 aus letzterem nach folgender Formel berechnen:

$$H_u = H_o - r \cdot W_{\text{H}_2\text{O}} ; \quad (1)$$

r = spezifische Verdampfungswärme von Wasser bei 25 °C (2,442 kJ/g);

$W_{\text{H}_2\text{O}}$ = Masse gebildetes Wasser/Masse Brennstoff.

Der Heiz- und Brennwert lassen sich für einen Brennstoff, dessen Elementarzusammensetzung bekannt ist, auch nach der *Dulong'schen Formel* abschätzen. Aus den bei der Elementaranalyse gefundenen Prozentsätzen für Kohlenstoff C , Wasserstoff H , Schwefel S und dem Wassergehalt W errechnet sich:

$$H_o = 80,8 C + 344,6 (H - 0,125 O) + 25 S \quad (2)$$

$$H_u = 81 C + 290 (H - 0,125 O) + 25 S - 6 W \quad (3)$$

Die Heizwerte wichtiger Brennstoffe und Verbindungen sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Tab. 7. Heizwerte ausgewählter Brennstoffe und Substanzen.

| Brennstoff / Substanz | Heizwert H_u MJ/kg |
|--------------------------|-------------------------|
| Kohlenmonoxid | 10,1 |
| Papier | 12 |
| Braunkohle | 15 |
| Holz | 15 – 19 |
| Briketts | 21 |
| Holzkohle | 26 |
| Steinkohleeinheit (SKE) | 29,3 |
| typische Steinkohle | 32 |
| Reifen | 30-33, Ø 32,4 |
| Heizöl | 41 |
| Benzin | 43 |
| Methan | 50 |
| Wasserstoff | 120,3 |

Die Summe der Brennwerte aller brennbaren Materialien in einem potentiellen Brandraum, inklusive auch der Verkleidung des Bodens, der Decke, der Wände und Zwischenwände, ist die *Brandlast* (engl. fire load). Die *Brandlastdichte* (engl. fire-load density) ist die Brandlast pro Bodenfläche in J/m^2 .

2.2.3 Grundlegendes

Die Brandentstehung und die Brandentwicklung hängt maßgeblich von den drei Komponenten Brennstoff, Oxidationsmittel und Wärme ab. *H. W. Emmons* [47] hat die Wechselwirkungen zwischen diesen Komponenten im sogenannten Feuerdreieck anschaulich dargestellt (Abb. 8). Im täglichen Umfeld sind an vielen Orten bereits zwei der drei notwendigen Komponenten für eine Feuerentstehung vorhanden: brennbares Material und Luft; es bedarf zur Feuerentstehung nur einer ausreichend starken Zündquelle.

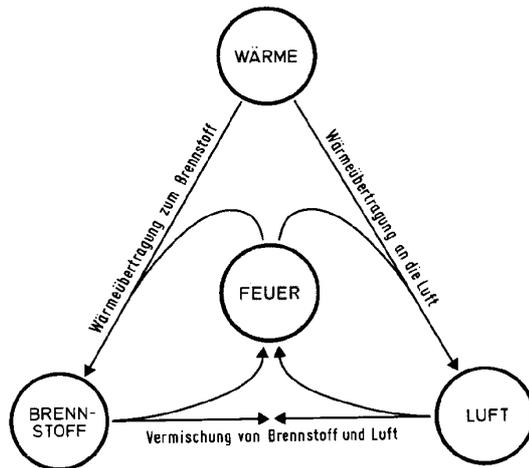


Abb. 8. Feuerdreieck nach H. W. Emmons.

Die Brandentstehung, die Energie- und Massentransportvorgänge beim Brand und die Entwicklung von Brandgasen lassen sich jedoch besser mit Hilfe der stark schematisierten Abb. 9 visualisieren. Zu Beginn eines Brandes überträgt eine Zündquelle Energie auf den Brennstoff. Dieser erwärmt sich und es bilden sich nach ausreichender Aktivierung durch Festphasenreaktionen gasförmige Zersetzungsprodukte (vgl. 2.2.4, *Oberflächen- und Festphasenreaktionen*). Die entstandenen Verbindungen vermischen sich in der Gasphase mit der Umgebungsluft.

Sind Bestandteile der Zersetzungsprodukte unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen inert oder existieren *kalte* Zonen oder Transportwege, so können diese Bestandteile die Flammenzone ohne weitere Reaktionen verlassen und bilden einen ersten Teil der Verbrennungsprodukte. Andere Bestandteile reagieren jedoch in Gasphasenreaktionen (vgl. 2.2.4, *Gasphasenreaktionen*) mehr oder weniger vollständig mit Sauerstoff zu weiteren Verbrennungsprodukten. Die überschüssige Energie aus diesen Reaktionen in der Gasphase wird der Oberfläche des Brennstoffs zugeführt und startet dort weitere Festphasenreaktionen. Dadurch werden erneut Zersetzungsprodukte gebildet, die in die Gasphase übertreten und die Flamme *nähren*. Der Kreisprozess der selbsterhaltenden Verbrennung ist initiiert und erhält sich solange, bis der Brennstoff erschöpft ist oder ein Schritt des Kreisprozesses in Abb. 9 gehemmt wird.

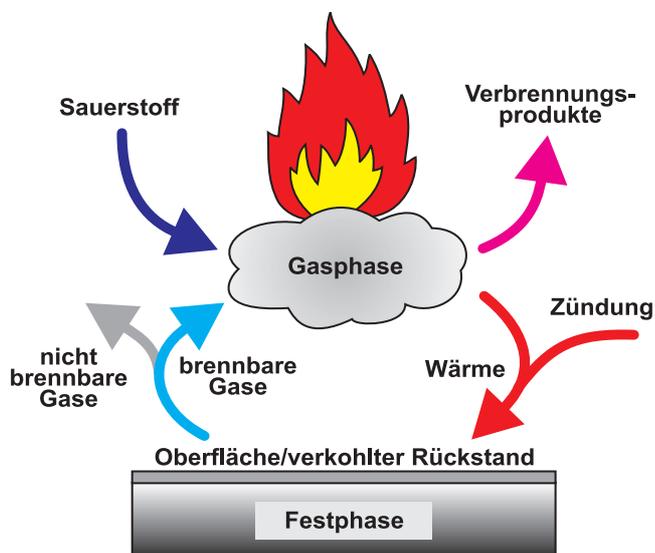


Abb. 9. Verbrennungskreislauf.

Brandphasen

Makroskopisch lassen sich bei Bränden nach der Zündung verschiedene *Brandphasen*, *Brandtypen* oder *Brandsituationen* (engl. fire stages, fire types) beobachten. Es wird zwischen den Phasen *Entstehungsbrand* bzw. *Brandentwicklung* (engl. developing fire), *Feuerübersprung* (engl. flash-over), *Vollbrand* (engl. fully-developed fire) und *abklingender Brand* (engl. fire decay) unterschieden (Abb. 10).

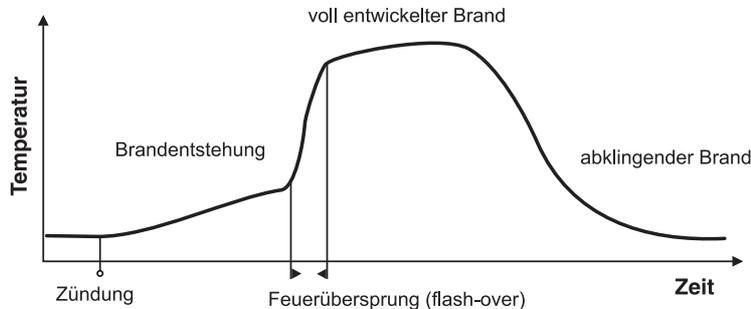


Abb. 10. Typischer Temperaturverlauf in einem Brandraum.

In der Brandentstehungsphase können *Glimmbrände* (engl. glowing combustion), aber auch *flammenlos-pyrolytische* oder *-oxidative Schwelbrände* (engl. smouldering fire) auftreten.

Wenn durch die Wärmeentwicklung von Prozessen in der Brandentwicklungsphase die Temperatur im Brandraum derart angestiegen ist, daß sich das gesamte vorhandene brennbare Material zersetzt und sich ein zündfähiges Gasmisch bildet, kommt es häufig zur explosionsartigen Brandausdehnung über den ganzen Brandraum, dem *flash-over* (s. Abb. 10). Es folgt nun die Brandphase des vollentwickelten Brandes, bei der die gesamte Oberfläche des brennbaren Materials entfacht ist und hohe Temperaturen von ca. 1000 °C auftreten. Je nach Ventilationsbedingungen und Höhe der Brandlast dauert diese Phase an, bis der Brand dann durch die Abnahme an brennbarem Material langsam abklingt.

P. J. Fardell et al. haben während eines Brandversuchs im Großmaßstab die Konzentrationsverläufe der wichtigen Gase CO, CO₂ und O₂ untersucht [48]. Am Anfang des Brandes herrschte ein hohes Sauerstoffangebot und wenig Kohlenmonoxid wurde gebildet. Im Brandverlauf sank die Sauerstoffkonzentration bis auf einem Wert von ca. 5 % am Brandhöhepunkt ab. Daraus resultierten CO₂/CO-Verhältnisse von kleiner 10. Mit abklingendem Brand näherten sich die Gaskonzentrationen den Anfangswerten wieder an (Abb. 11).

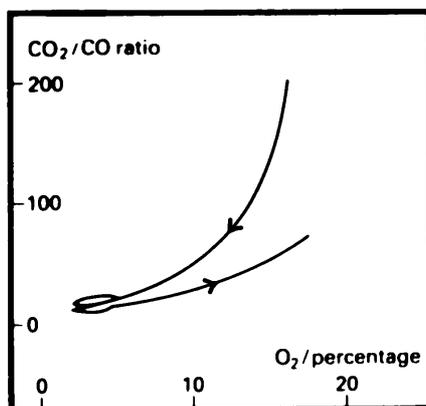


Abb. 11. Verlauf des CO₂/CO-Verhältnisses vs. O₂-Konzentration während eines Brandversuchs.

Sechs verschiedene Brandphasen hat die *ISO/TC 92* Arbeitsgruppe [49] auf Grundlage dieser und einer Vielzahl weiterer Studien anhand von Parametern, u. a. dem CO_2/CO -Verhältnis und der Sauerstoffkonzentration, klassifiziert (Tab. 8).

Tab. 8. Brandphasen-Klassifizierung nach *ISO/TC 92*.

| Brandphase | Sauerstoff- gehalt %* | CO_2/CO - Verhältnis** | Temperatur °C** | Wärmestrahlungs- stromdichte kW/m^2 † |
|--------------------------------|-----------------------------|---|--------------------|--|
| 1. Zersetzungsphase | | | | |
| a) Schwelen (fortschreitend) | 21 | n. a. | < 100 | n. a. |
| b) flammenlos (oxidativ) | 5 - 21 | n. a. | < 500 | < 25 |
| c) flammenlos (pyrolytisch) | < 5 | n. a. | < 1000 | n. a. |
| 2. Entwicklung zum Vollbrand | | | | |
| | 10 - 15 | 100 - 200 | 400 - 600 | 20 - 40 |
| 3. Vollbrand | | | | |
| a) relativ geringe Ventilation | 1 - 5 | < 10 | 600 - 900 | 40 - 70 |
| b) relativ starke Ventilation | 5 - 10 | < 100 | 600 - 1200 | 50 - 150 |

* Mittelwert im Heizgasstrom in der Nähe des Brandes

** mittlere Werte im Brandraum

† Strahlungsbelastung von Flächen nahe der Brandzone

n. a. nicht anwendbar

In Abhängigkeit vom brennenden Material und den Brandbedingungen bilden sich diese Brandphasen unterschiedlich stabil aus, z. B. können langanhaltende Schwelbrände bei Polyurethan-Schäumen oder im Gegensatz dazu schnell in eine Vollbrandphase übergehende Elastomerbrände beobachtet werden. Der essentielle Hintergrund für die unterschiedlichen Stabilitäten einzelner Brandphasen und des eigentlichen Verbrennungsvorgangs ist die Wärmebilanz der ablaufenden Prozesse. Ein schematisches Stabilitätsdiagramm der Verbrennung wurde neben anderen von *D. A. Frank-Kamenezky* [50] publiziert. In Abb. 12 sind die Wärmezufuhrkurve (I) und die Wärmeabfuhrgerade (II) einer Verbrennungszone wiedergegeben, die denen ähneln, die den Wärmetransport in chemischen Reaktoren beschreiben.

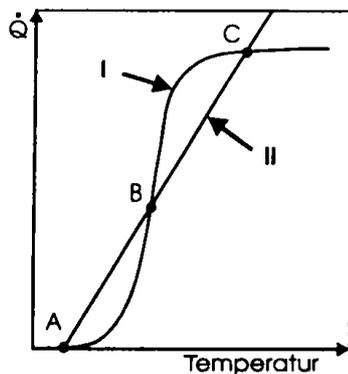


Abb. 12. Wärmebilanz einer Verbrennungszone.

Die Wärmezufuhr \dot{Q}_{Ver} in die Reaktionszone steigt durch die Verbrennungsprozesse zuerst exponentiell mit der Temperatur an, infolge der damit ansteigenden Zersetzungsraten und Reaktionsgeschwindigkeiten. Nach einer von *J. H. van't Hoff* erkannten Regel erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C auf das Doppelte bis Vierfache, für 100 °C also bereits auf das mindestens Tausendfache und für 200 °C schon auf das mindestens Millionenfache! Die Steigerung der Umgebungstemperatur bewirkt somit eine starke Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten in der Verbrennungszone. Beschränkt wird die Zunahme von \dot{Q}_{Ver} zu höheren Werten jedoch durch den limitierten Massentransport von Brennstoff und Sauerstoffs durch Konvektion und Diffusion in die Reaktionszone und zum Ende des Verbrennungsvorgangs durch die Abnahme des Brennstoffes an sich. Die Wärmeabfuhr \dot{Q}_{Ab} ist abhängig von der Oberfläche der Reaktionszone, des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten und der Temperaturdifferenz der Reaktionszone zur Umgebungstemperatur. Die Auftragung von \dot{Q}_{Ab} gegen die Temperatur liefert eine Gerade.

Ein Gleichgewicht zwischen Wärmezufuhr und Wärmeabfuhr besteht bei den Temperaturen, an denen sich die Kurven I und II schneiden, hier an den Punkten *A*, *B* und *C*. An ihnen gilt $\dot{Q}_{Ver} = \dot{Q}_{Ab}$. Stabile Zustände herrschen bei der Umgebungstemperatur *A* und der stationären Verbrennungstemperatur *C* (solange ausreichend Brennstoff vorhanden ist). Der Punkt *B* hingegen ist instabil. Unterhalb der Temperatur am Punkt *B* ist die Wärmebildung in der Verbrennungszone geringer als die Wärmeabfuhr, oberhalb dieser Temperatur verhält es sich umgekehrt. Die Temperatur am Punkt *B* läßt sich als die Zündtemperatur auffassen, auf die ein Material mindestens erhitzt werden muß, um selbsterhaltend zu brennen.

In Abhängigkeit von z. B. dem Brennstoff, dessen physikalischer Anordnung, der Brandraumgeometrie und der Wärmebilanz der Verbrennungsreaktionen variiert die Steigung der Wärmeabfuhrgerade und die Form der Wärmezufuhrkurve. Unterschiede in der Stabilität des Punktes *B* und in der Lage des Punktes *C* – und in den Stabilitäten der einzelnen Brandphasen bei unterschiedlichen Brandsituationen – sind die Folge.

Abbrandrate

Bei Bränden hängt die Geschwindigkeit der Freisetzung von Hitze und Brandgasen von der Verbrennungsgeschwindigkeit ab. Sie stellt sich im Brandverlauf in Abhängigkeit vom chemischen Aufbau, dem Aggregatzustand eines Stoffes und der Brandparameter ein. Die Verbrennungsgeschwindigkeit wird als *Abbrandrate* in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ oder manchmal nur in $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ angegeben. Letztere ist eine wichtige Größe bei der Abschätzung der örtlichen Immissionskonzentrationen von Schadstoffen im Brandstörfall.

Typische Abbrandgeschwindigkeiten von flüssigen Kohlenwasserstoffen liegen im Bereich von einigen $0,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ [51] und entsprechen einigen Millimetern Abbrand eines Flüssigkeitsspiegels pro Minute. Die Abbrandgeschwindigkeit entspricht der Verdampfungsgeschwindigkeit und führt hier zu Gleichgewichtstemperaturen an der Flüssigkeitsoberfläche von 800 bis 900 °C [52].

Die relativen Abbrandraten von verschiedenen Polymeren im Vergleich zu Benzol hat *A. Tewerson* bestimmt [53]. Die Ergebnisse (vgl. Tab. 9) zeigen, daß die Abbrandrate von Polymeren etwa 1/4 bis 1/10 der von brennbaren Flüssigkeiten beträgt.

Tab. 9. Relative Abbrandraten verschiedener Polymere und Flüssigkeiten.

| Polymer/Flüssigkeit | rel. Abbrandrate |
|--|------------------|
| Benzol | 6,24 |
| Styrol | 4,77 |
| Heptan | 3,90 |
| Polyurethan-Schaum (hart) | 1,88 |
| Ethanol | 1,67 |
| Polystyrol | 1,47 |
| Polyurethan-Schaum (weich) | 1,36 |
| Methanol | 1,34 |
| Polyurethan-Schaum (hart, FG) | 1,11 |
| Polystyrol-Schaum (hart, FG) | 1,06 |
| Polycarbonat | 1,05 |
| Poly(methylen- <i>co</i> -methacrylat) | 1,00 |
| Polyoxomethylen | 0,67 |
| Polyethylen | 0,59 |
| Polypropylen | 0,58 |
| Phenol | 0,56 |
| Holz (Douglas Tanne) | 0,55 |

FG = flammgeschützt

2.2.4 Verbrennungsprozesse bei Polymeren

Flammenbildung und Flammenausbreitung

Eine *Flamme* ist nach ISO 3261 eine Verbrennungszone in der Gasphase über einem Brennstoff, aus der Licht emittiert wird. In Flammen kommt es zu einer Durchmischung von brennbaren Gasen und dem Oxidationsmittel Luft. Grundsätzlich ist zwischen vorgemischter Flamme (ein brennendes Brennstoff/Luft-Gasgemisch, z. B. Bunsenbrennerflamme) und Diffusionsflamme (Luft diffundiert in gasförmigen Brennstoff, z. B. Kerzenflamme) zu unterscheiden. Entsprechend der herrschenden Strömungsverhältnisse lassen sich die beiden Flammentypen noch jeweils in *laminare* und *turbulente* Flammen unterteilen, wobei erstere besser untersucht und verstanden sind. Der Begriff *kalte Flammen* ist nicht eindeutig definiert.

Bei Polymerbränden treten in der Regel Diffusionsflammen auf, die mit zunehmender Brandgröße und damit stärker ausgeprägten Gradienten physikalischer Größen von einer laminaren in eine turbulente Form übergehen. Flammenprozesse und Flammenzonen wurden an Polymerstäben untersucht, die in Luft oder synthetischen Gasgemischen, z. B. Sauerstoff/Stickstoff, an der Spitze entzündet wurden. Die sich dabei ausbildende laminare Diffusionsflamme [54] ähnelt stark einer Kerzenflamme [55] (vgl. Abb. 13 a und b). Im *Flammenkern* über der Polymeroberfläche befindet sich eine sauerstoffarme und

reduzierend wirkende Zone, die reich an pyrolytischen Zersetzungsprodukten ist. Aus dieser Zone gelangen die Pyrolyseprodukte durch Konvektion und Diffusion in die äußeren Flammenzonen. Von außerhalb des *Flammenmantels* diffundiert Sauerstoff in diese Zone und reagiert mit den Zersetzungsprodukten des Polymers in hauptsächlich radikalischen Gasphasenreaktionen (siehe unten).

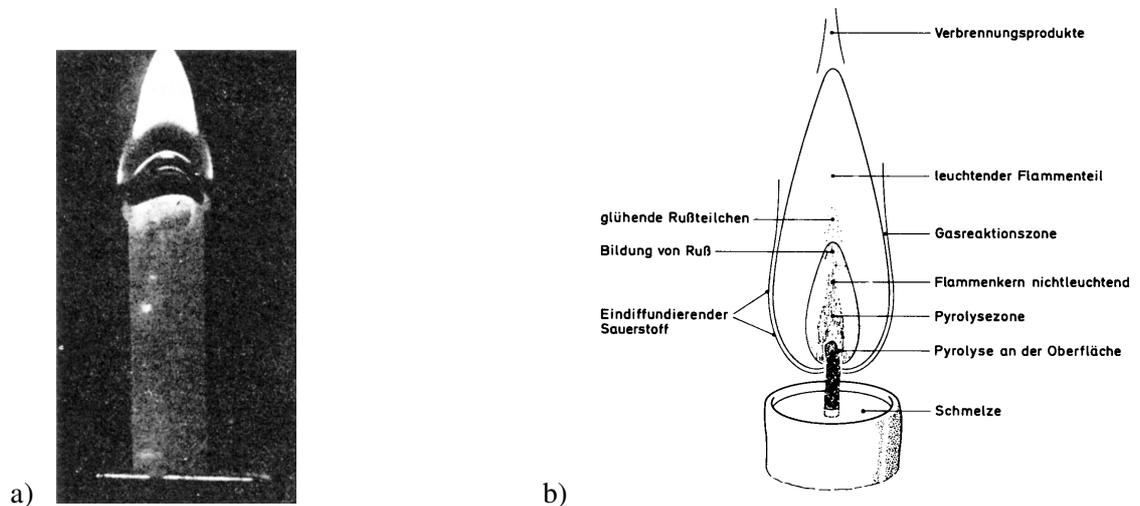


Abb. 13. a) brennender Polyethylenstab und b) Kerzenflamme.

Nach *J. Troitzsch* erreichen die Temperaturen im Flammenkern 1000 °C ; in der Reaktionszone mit Sauerstoff entstehen Temperaturen von 1400 °C [55]. Die zu beobachtenden Lichtemissionen resultieren aus angeregten Radikalen. Schon kleine Mengen Rußpartikel ($\approx \text{C}_8\text{H}$) verursachen aufgrund ihres im Vergleich zu den Flammengasen hohen Emissionspotentials leuchtend gelbe Luminiszenz. Rußfreie und brennstoffarme Kohlenwasserstoffflammen erscheinen violett (angeregte CH-Radikale), brennstoffreiche grün (angeregte C_2 -Radikale). In den kälteren Zonen im Randbereich der Flamme geht die Lichtemission der Rußpartikel in eine starke Absorption über, die Ursache für die schwarze Färbung von Rauchgaswolken [56].

Die Größe der unterschiedlichen Flammenzonen sind eine Folge der Polymerzersetzungsgeschwindigkeit, der Sauerstoffdiffusionsgeschwindigkeit und der Gravitation, ohne die keine thermische Konvektion der Brandgase erfolgen würde. Letzteres illustriert die Abb. 14, die Aufnahme eines Verbrennungsexperiments mit zwei kugelförmig brennenden Brennstofftropfen an Bord einer Raumfähre (Space Shuttle) unter Mikrogravitation [57]. In der Beinahe-Schwerelosigkeit kann der Sauerstoff aufgrund fehlender Konvektion nur durch langsame Diffusionsprozesse zum Brennstoff gelangen. Im Gegenzug muß Brennstoff nach außen diffundieren, um Oxidationsreaktionen eingehen zu können. Die Verbrennungszone wird größer und ebenso der Verlust durch Wärmestrahlung. Ein zunehmendes Abkühlen der Verbrennungszone und ein Verlangsamen oder Erlöschen des Brandes sind die Folge.

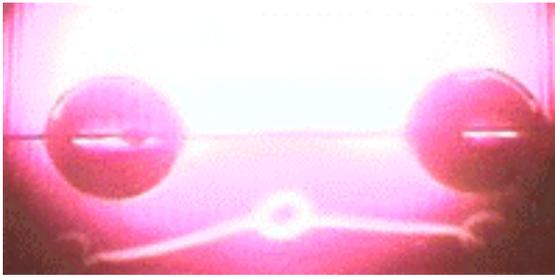


Abb. 14. Verbrennungsexperiment unter Mikrogravitation.

Bei technischen Verbrennungen gibt der λ -Wert das Verhältnis der im Verbrennungsraum vorhandenen Luftmenge zu der für eine stöchiometrische Verbrennung benötigten Luftmenge an. Bei $\lambda < 1$ spricht man von Luftmangel oder einem „fetten Gemisch“; bei $\lambda > 1$ herrscht Luftüberschuß und es liegt ein „mageres Gemisch“ vor. Nach *G. Rünther* sind am Ende einer Diffusionsflamme Luftverhältniszahlen von $\lambda = 2$ zu finden [58]. Bei *Freibrandsimulationen*, also simulierten offenen Verbrennungen mit ungehindertem Luftzutritt, wurden von *R. Römer* und *G. Hemmer* beim Brand stickstoffhaltiger Verbindungen an den Flammenspitzen Luftverhältniszahlen von $\lambda \geq 2$ ermittelt [59].

Die Ausbreitung einer Flamme über die Oberfläche eines brennbaren Materials ist ein häufig untersuchter Verbrennungsvorgang, z. B. bei der Bestimmung von Flammenausbreitungsgeschwindigkeiten in Brandtests. Sie wird als ein kontinuierlicher Diffusions-Entzündungs-Prozess verstanden. Eine umfassende Theorie für diesen Prozess ist aufgrund zahlreicher Einflußfaktoren bisher nicht entwickelt worden. Die Flammenausbreitung ist stark abhängig von der Konvektion und Diffusion der Brandgase, damit also ebenso wie die Flammenform abhängig von der Gravitation. So wird sie von der räumlichen Orientierung eines brennenden Materials beeinflusst. Die Messungen von Flammenausbreitungsgeschwindigkeiten auf- und abwärts einer vertikal angeordneten oder ober- und unterhalb einer horizontal angeordneten Oberfläche liefern voneinander abweichende Ergebnisse.

Wird eine Flamme turbulenter, so "faltet" sich die bis dahin glatte Flammenfront und letztere wird zunehmend diffus. Bei starker Turbulenz können "Flammeninseln" durch Konvektion in noch unverbranntes Brennstoff/Sauerstoff-Gemisch eingetragen werden. Die Flammenausbreitungsgeschwindigkeit erhöht sich dadurch scheinbar. Einen Übersichtsartikel und Erkenntnisse aus Rechnersimulationen zu diesem Thema publizierte *N. Peters* [60].

Phänomenologisch beschreibt *K. Akita* [61] die Flammenausbreitung entlang einer Polymeroberfläche. Er geht dabei von Temperaturen um 500 °C im Pyrolysebereich und 1200 °C an der Diffusionsgrenze des eindiffundierenden Sauerstoffs aus.

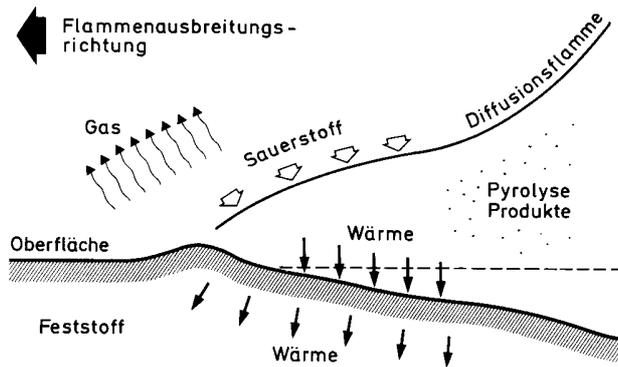


Abb. 15. Flammenausbreitung über eine Polymeroberfläche.

In Abb. 15 ist das Fortschreiten der Reaktionszone nach links über eine, sich zersetzende Polymeroberfläche zu sehen. Das Aufwölben der Polymeroberfläche aufgrund der besonderen Hitzeeinwirkung in der Nähe der Diffusionsgrenze und der nachfolgende Abtrag der Polymeroberfläche als Folge von Zersetzung sind dargestellt.

Die zunehmende Hitzeeinwirkung auf einen Punkt der Polymeroberfläche beim Näherkommen der Flammenfront läßt sich angenähert mit der sogenannten *Einheitstemperaturkurve* (ISO 834) beschreiben. Diese Temperatur-Zeit-Kurve (Abb. 16) gibt die Temperaturzunahme an einem Bauteil in einem geschlossenen Brandraum beim Näherkommen einer Flammenfront an und ist wie folgt definiert:

$$T_t - T_0 = 345 \cdot \lg(8t + 1) ; \quad \begin{array}{l} T_t = \text{Brandkammertemperatur zum Zeitpunkt } t \\ T_0 = \text{Brandkammertemperatur bei Versuchsbeginn} \\ t = \text{Zeit [min]} \end{array} \quad (4)$$

Der Verlauf der Einheitstemperaturkurve wurde nach langen Vorarbeiten auf internationaler Ebene von der ISO als Beurteilungsgrundlage für Brandversuche festgelegt. Viele *natürliche* Brände sind im Anfangsstadium heißer und in der Endphase kürzer als der durch die Heizkurve simulierte Brandverlauf. Die Brandpraxis [62] hat jedoch immer wieder bestätigt, daß mit der Einheitstemperaturkurve eine ausreichende Beurteilung des Brandverhaltens von Bauteilen möglich ist.

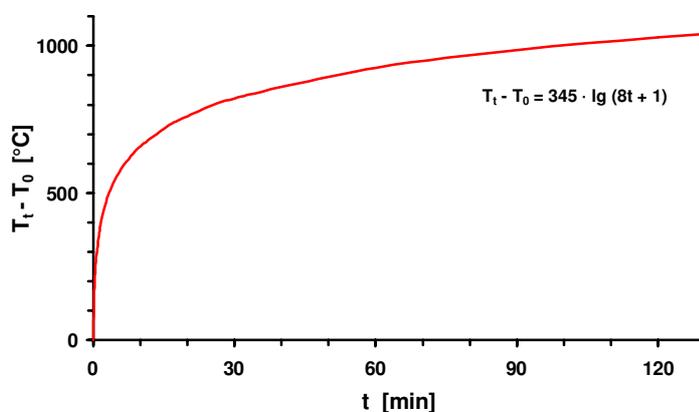


Abb. 16. Einheitstemperaturkurve nach ISO 834.

Oberflächen- und Festphasenreaktionen

Wird ein Polymer Wärme und Luft ausgesetzt, so verändern sich die Eigenschaften des Materials. Wird durch Wärmestrahlung oder Wärmeleitung thermische Energie zugeführt, so kann es bereits bei relativ niedrigen Temperaturen zur *Polymeralterung* (engl. polymer degradation) kommen. Sie äußert sich z. B. durch Erweichung / Verhärtung, Rißbildung oder Verfärbung des Materials. Ein Temperaturbereich von 100 bis 250 °C reicht bereits dazu aus, schwach gebundene funktionelle Gruppen zu eliminieren, schwache Bindungen zu spalten [63] oder Sauerstoff in die Polymerstruktur einzubauen.

Außer durch die unten beschriebene Thermooxidation altert ein Polymer durch:

- Ermüdungsrißbildung,
- UV-Alterung (lichtinduzierte Oxidation),
- Ozonrißbildung und
- Dampfalterung.

Bei Kautschuken treten zusätzliche Alterungsphänomene auf:

- Frosting (reifartiger Belag bei hellen Kautschukmischungen),
- Alterung durch Kautschukgifte (beschleunigte Oxidation durch Schwermetalle),
- Reversion (Abbau des Kautschuknetzwerks),
- Nachvernetzung und Zyklisierung [64].

Die Alterung verursacht nur kleine Änderungen in der Polymerstruktur; jedoch reichen bereits 1 % Bindungsbrüche im Polymerrückgrat aus, um eine katastrophale Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften zu verursachen. Polymeralterung verursacht hohe wirtschaftliche Schäden und ist daher Thema intensiver Forschung.

Durch zugeführte thermische Energie im Temperaturbereich von 250 bis 500 °C werden darüber hinaus Aktivierungsenergien erreicht, die hoch genug sind, um starke chemische Bindungen zu spalten. Durch den dadurch eingeleiteten thermooxidativen Prozess der *Polymerzerersetzung* (engl. polymer decomposition) wird die Polymerstruktur umfangreicher zerstört als bei der Polymeralterung.

Ein rein thermischer Abbau wird mit homolytischen Bindungsspaltungen der thermisch schwächsten Bindungen beginnen und dann über Radikalkettenreaktionen fortschreiten. A. Tkáč konnte mit Hilfe der Elektronenspinresonanz die Bildung von freien Radikalen in der Festphase und in den flüchtigen Zersetzungsprodukten nachweisen [65]. Ist ein primärer Bindungsbruch erfolgt, so können weitere Bindungsbrüche in der Nachbarschaft der Bruchstelle – z. B. durch Radikalkettenreaktionen – induziert werden. Die Fortpflanzung solcher Bindungsbrüche innerhalb einer Polymerkette kann schnell und schon bei niedriger Temperatur erfolgen [66].

Die Mikrostruktur der Polymerkette hat den entscheidenden Einfluß auf den Ort, die Art und Stärke der Bindungsbrüche bei steigender thermischer Belastung. Strukturelle Abnormitäten in der Polymerkette verringern die thermische Stabilität, indem sie Angriffsstellen für thermische Abbauprozesse liefern. Sie können hervorgerufen werden durch

- den Herstellungsprozess:
 - Ungesättigkeit,
 - Kettenverzweigungen,
 - abnorm verknüpfte Monomereinheiten,
 - funktionelle Gruppen,
 - Fremdatome oder
 - Ionenladungen
- die Vorgeschichte des Materials:
 - thermische,
 - mechanische oder
 - Strahlenbelastung.

Die thermische Stabilität einer einzelnen chemischen Bindung beruht primär auf der in ihr enthaltenen Bindungsenergie, die im wesentlichen durch die Bindungspartner bestimmt wird. Die chemische Umgebung einer Bindung kann die Bindungsstärke jedoch in weiten Grenzen positiv oder negativ beeinflussen. Den durchschnittlichen Energiegehalt ausgewählter chemischer Bindungen [67] liefert Tab. 10.

Tab. 10. Durchschnittliche Energiegehalte chemischer Bindungen.

| Bindung | Bindungsenergie kJ/mol |
|---------|---------------------------|
| C–C | 346 |
| C=C | 611 |
| C≡C | 836 |
| C–H | 414 |
| C–O | 358 |
| C=O | 744 |
| C–S | 272 |
| C=S | 691 |
| C–N | 305 |
| C=N | 616 |
| C≡N | 891 |
| C–Cl | 339 |
| C–F | 486 |
| C–Si | 327 |

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind bezüglich homolytischer Spaltung stabiler als jede andere Bindung zwischen gleichartigen Atomen, mit Ausnahme von Wasserstoff-Wasserstoff-Bindungen. Die Bindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff, Sauerstoff und Fluor besitzen zwar höhere Bindungsenergien als die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, sind aber anfälliger für homolytische Spaltungen. Mehrfachbindungen erhöhen grundsätzlich die Dissoziationsenergie, werden aber durch benachbarte elektronegative Atome (außer Fluor) geschwächt.

Bei organischen Polymeren werden vier verschiedene Grundmechanismen des thermischen Abbaus unterschieden [66, 68]: zufällige Kettenbrüche (*engl.* random-chain scission), End-Kettenbrüche (*engl.* end-chain scission oder unzipping), Kettenerfall (*engl.* chain-stripping) und Quervernetzung der Ketten (*engl.* crosslinking).

Als Folge der ersten drei Mechanismen werden Monomere, ausreichend kleine Kettenfragmente oder Kettenerfallsprodukte gebildet und gelangen bei weiterer Energiezufuhr in die Gasphase. Durch Zyklisierungs- und Quervernetzungsreaktionen kann es aber auch zur Ausbildung von passivierenden, verkohlten Oberflächen kommen, die die weitere Zufuhr von brennbaren Substanzen in die Gasphase hemmen. Während einige Polymere nahezu nur in Abbaureaktionen eines Grundmechanismus zerfallen, zeigen andere Mischformen. Einen Überblick über die Grundmechanismen, typische Polymere und Abbauprodukte liefert Tab. 11.

Tab. 11. Grundmechanismen thermischen Abbaus organischer Polymere.

| Mechanismus | Polymerbeispiele | Produkte |
|------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| Zufällige Kettenbrüche | Allgemein | Monomer und Oligomere |
| | Polyethylen, Polypropylen | Alkane, Alkene, etwas Monomer |
| | Polystyrol | Styrol Monomer, Dimer und Trimer |
| End-Kettenbrüche | Allgemein | Monomer |
| | Poly(methyl-co-methacrylat) | 90-100 % Monomer |
| | Polytetrafluorethylen | " |
| Kettenerfall | Polyformaldehyd | " |
| | Allgemein | kleine Moleküle, Rückstand |
| | Polyvinylchlorid | Hydrogenchlorid, Aromaten, Rückstand |
| Quervernetzung | Polyvinylalkohol | Wasser, Rückstand |
| | Allgemein | wenig Flüchtigtes, viel Rückstand |
| | Polyacrylnitril | Rückstand |

Sind Oxidationsmittel im Polymer gelöst, z. B. Sauerstoff oder Stickoxide, oder befindet sich ausreichend Sauerstoff in unmittelbarer Nähe der Polymeroberfläche, so kann das Polymer auch thermooxidativ abgebaut werden. Nach *P. Sykes* [69] wird die Oxidation von organischen Verbindungen bei niedrigen Temperaturen unter Beteiligung von Radikalen als Autooxidation bezeichnet. Dabei wird in einem Zweistufenprozeß ein Hydroperoxid gebildet. Nach anfänglicher Wasserstoffabstraktion, initiiert

durch z. B. Metallspuren, Peroxide oder Lichtinduktion, erfolgt eine O_2 -Addition gefolgt von Rückübertragung des Wasserstoff und Bildung eines Hydroperoxids. Das entstandene Peroxid kann zu den zwei Radikalen $RO\cdot$ und $HO\cdot$ zerfallen, die ihrerseits als Initiatoren und dadurch autokatalytisch wirken. Ausgewählte Zersetzungsschritte des oxidativ-katalysierten radikalischen Abbaus sind nachfolgend wiedergegeben [nach 69, 70, 71]:



Autooxidationsreaktionen sind sehr selektiv, da das entstehende Peroxyradikal $ROO\cdot$ geringe Reaktivität besitzt. Relativ leicht angegriffen werden – wie auch Untersuchungen von *S. K. Braumann* an unterschiedlichen Polymeren zeigen konnten [72] –

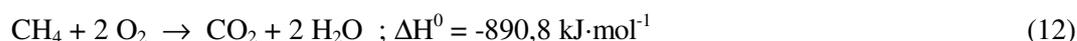
- bei gesättigten Kohlenwasserstoffen tertiäre Wasserstoffatome, z. B. an Verzweigungspunkten der Polymerkette,
- bei ungesättigten Verbindungen allyl- und benzylständige Wasserstoffatome und
- in Ethern die zum Sauerstoff α -ständigen Wasserstoffatome.

Nach der Wasserstoff-Abspaltung entstehen hier besonders stabilisierte Radikale.

Sauerstoff ist bei verschiedenen Polymertypen an der Polymerzerersetzung unterschiedlich stark beteiligt. Während bei der thermischen Zersetzung von Polystyrol die Anwesenheit von Sauerstoff offensichtlich keinen Effekt auf den Abbau der Polymerstruktur hat, beschleunigt sie in einer anderen Studie bei Polypropylen den Abbau stark und erniedrigt die Aktivierungsenergie im Vergleich zum Abbau in sauerstofffreier Atmosphäre [73]. Neben diesen beiden extremen Abbaumechanismen zeigen die meisten Polymere jedoch ein gemischtes Verhalten aus thermisch-induzierter und sauerstoff-katalysierter Polymerzerersetzung.

Gasphasenreaktionen

Die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff in der Gasphase war und ist Ziel umfangreicher Forschungen. Das einfachste denkbare Studienobjekt zur Untersuchung dieser Umsetzung ist die Verbrennung von Methan, die sich bei idealer Umsetzung dieses Kohlenwasserstoffs mit Sauerstoff durch nachfolgende Bruttogleichung beschreiben läßt:



Besonders an vorgemischten Alkan/Sauerstoff-Flammen wurden zahlreiche analytische Untersuchungen durchgeführt. Es hat sich dabei herausgestellt, daß grundsätzlich zwischen brennstoffarmen und brennstoffreichen Flammen unterschieden werden muß, wobei erstere besser untersucht und verstanden sind.

A. A. Westenberg und R. M. Fristrom ermittelten an einer vorgemischten, brennstoffarmen Methan/Sauerstoff-Flamme Konzentrationsprofile ausgewählter Flammenspezies [74]. Aufgrund der Ergebnisse unterteilten sie die Flamme in drei Zonen. In der ersten Zone bis 2 mm oberhalb des Brenners mit Temperaturen kleiner als 1300 K traten keine detektierbaren Konzentrationsänderungen auf, und es wurde angenommen, daß dort hauptsächlich Transportprozesse vorherrschen. In der darüberliegenden, heißeren Zone wurden die Hauptmengen an Wasser, Wasserstoff und Kohlenmonoxid gebildet bei sich gleichzeitig verringernder Methankonzentration. In der dritten Zone fand die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid statt.

Die Gaszusammensetzung in einer Polymerdiffusionsflamme untersuchten erstmals C. P. Fenimore und G. W. Jones mittels Massenspektrometrie am Beispiel eines kerzenartig brennenden Poly(methylen-co-methacrylat)-Rundstabes mit 6,8 mm Durchmesser [75]. Umfangreichere Studien mit Hilfe von gaschromatographischen Verfahren führten S. J. Burge und C. F. H. Tipper ebenfalls an kerzenartig brennenden Polyethylen-Rundstäben (Durchmesser 25 mm) durch [76, 77]. Zwei verschiedene Flammenzonen konnten beobachtet werden. Ca. 1 mm oberhalb einer geschmolzenen Schicht des Polymers bildete sich eine blaue, zylinderförmige Flamme mit ca. 3–4 mm Höhe aus. Ein intensiv gelb-leuchtender Flammenkegel mit bis zu 30 mm Höhe schloß sich an (vgl. Abb. 13 a). Die Temperatur an der Polymeroberfläche betrug ca. 400 °C. Die höchsten Flammentemperaturen konnten 15–25 mm oberhalb der geschmolzenen Oberfläche in der zentralen Flammenachse gemessen werden. Der Konzentrationsverlauf ausgewählter Spezies in der Flamme entlang der zentralen Flammenachse (Abb. 17 a) und ca. 1 mm oberhalb der geschmolzenen Polymeroberfläche quer durch die Flamme (Abb. 17 b) ist nachfolgend wiedergegeben.

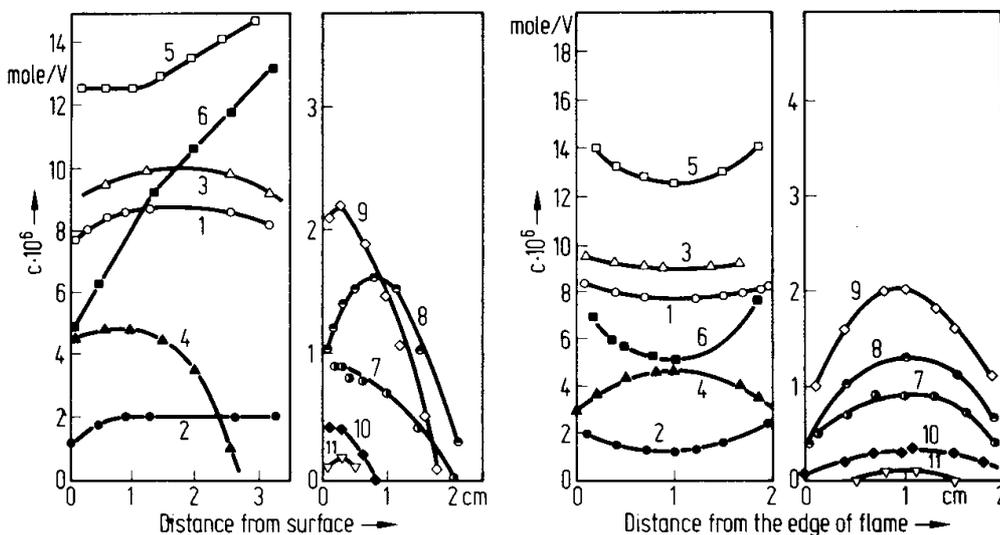
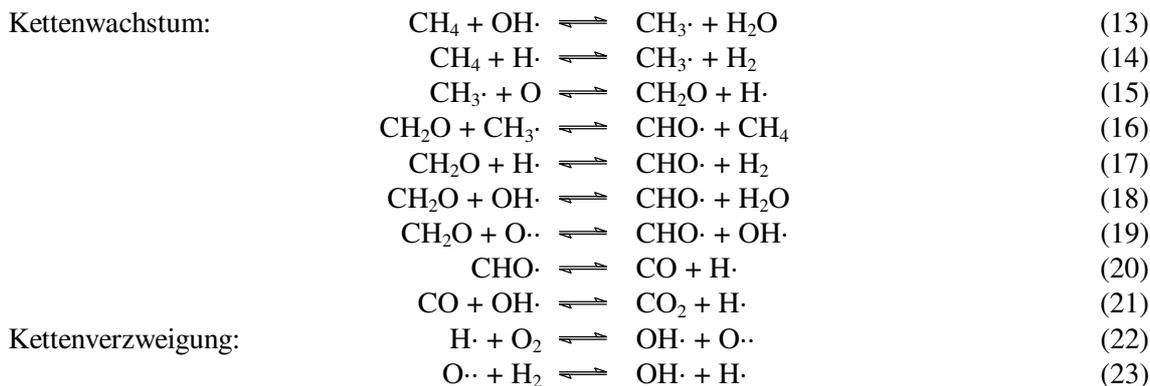


Abb. 17. Konzentrationsprofile von Gasen (a) entlang der Flammenachse und (b) quer durch eine Polyethylenflamme.

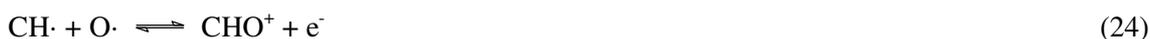
1 N₂ (x 0,1), 2 O₂, 3 verbrauchtes O₂ (x 0,5), 4 CO, 5 CO₂, 6 H₂O, 7 CH₄, 8 C₂H₂, 9 C₂H₄, 10 C₂H₆, 11 C₄H₈, V = const.

Die Autoren ermittelten Verweilzeiten der entstehenden Gase im ersten Millimeter über dem geschmolzenen Polyethylen von 7–10 ms. Dabei berücksichtigten sie die Zersetzungsrate des Polyethylens und die durchschnittliche Temperatur in dieser Region von 450–550 °C.

Die Mechanismen in der Flammenzone beschrieben *R. M. Fristrom* und *A. A. Westenberg* bei einer vorgemischten Methan/Sauerstoff-Flamme durch folgende radikalische Elementarreaktionen [78]:



Auch Ionisierungen treten in Kohlenwasserstoffflammen auf, die jedoch nur eine untergeordnete Bedeutung besitzen und noch weiterer Aufklärung bedürfen. Nach *R. R. Hindersinn* und *G. Witschard* [79] erfolgt der erste ionisierende Reaktionsschritt nach der Gleichung:



Die oben angegebenen Gleichgewichtsreaktionen zeigen nur einen kleinen Ausschnitt möglicher Reaktionen in der Gasphase beim Abbrand von Kohlenwasserstoffen. So beinhalten Computer-Modelle zur Modellierung der Verbrennung von Methan über 100 Elementarreaktionen; für ein Computer-Modell zur Beschreibung der Verbrennung von Butan sind bereits 344 Gleichgewichtsreaktionen nötig. „Is there any hope, then, of constructing one for octane (C_8H_{18}), even assuming the availability of vast computer power?“ schrieb *W. C. Gardiner, Jr.* [80].

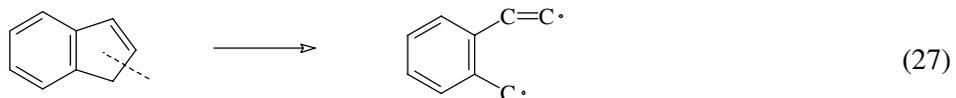
Der Wärmeüberschuß aus den oben genannten Gasphasenreaktionen rührt hauptsächlich aus den Reaktionen unter Beteiligung von Sauerstoff her. Einen entscheidenden Beitrag am Wärmeüberschuß scheint die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid in der äußeren Flammenzone zu liefern. So zeigten Temperaturmessungen an einer vorgemischten Propan/Luft-Flamme, daß am Ende der lumineszierende Flammenzone, in der sich der Propanabbau vollzog (Lumineszenz durch angeregte CH - und C_2 -Radikale), erst 55 % Prozent der insgesamt erzielbaren Wärme freigesetzt waren [81]. Thermochemische Berechnungen konnten die fehlenden 45 % Wärme der Umwandlung von Kohlenmonoxid in Kohlendioxid zuordnen. Die Verbrennungswärme von Kohlenmonoxid ist mit $283,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ nur unwesentlich kleiner als die von Wasserstoff mit $285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Unabhängig von der Anzahl denkbarer Elementarreaktionen sind die wichtigsten Radikale in allen Kohlenwasserstoff-Flammen laut *C. F. Cullis* und *M. M. Hirschler* simple Spezies wie $\text{H}\cdot$, $\text{O}\cdot$ und $\text{OH}\cdot$; und in kleinerem Ausmaß $\text{HO}_2\cdot$, $\text{CHO}\cdot$ und $\text{CH}_3\cdot$ [82]. *R. M. Fristrom* und *A. A. Westenberg* konnten aber in umfangreichen Studien an Flammen mit unterschiedlichen Brennstoff/Sauerstoff-Verhältnissen zeigen, daß dieses Verhältnis einen Einfluß auf die vorherrschenden radikalischen Spezies in der Gasphase hat [78]. So wird in brennstoffarmen Flammen der Brennstoff hauptsächlich von Hydroxid-Radikalen angegriffen. Nimmt der Brennstoff-Anteil zu, wird der Brennstoff in zunehmendem Maß durch Wasserstoff-Radikale an Stelle von Hydroxid-Radikalen attackiert. In einer späteren

Publikation [83] hebt *Fristrom* die zwei Reaktionen hervor, die in der Gasphase in Abhängigkeit vom Brennstoff/Sauerstoff-Verhältnis unterschiedlich ausgeprägt ablaufen:



In brennstoffreichen/sauerstoffarmen Flammenzonen kann es weiterhin durch höhere Stoßwahrscheinlichkeiten zu Sekundärreaktionen der Zersetzungsprodukte untereinander kommen. Die dabei gebildeten Produkte unvollständiger Verbrennung (PIC) können höhere Molekulargewichte als die des Brennstoffs besitzen. Die Bildungsmechanismen der PIC sind noch lange nicht aufgeklärt. Es ist jedoch davon auszugehen, daß die gebildeten radikalischen Brennstofffragmente, z. B. $\text{C}_2 - \text{C}_4$ -Radikale unter den Bedingungen in der Flamme, zu größeren und großteils aromatischen – weil stabilen – Kohlenwasserstoffen rekombinieren und zyklisieren. *B. D. Crittenden* und *R. Long* konnten Phenylacetylen, Styrol und Inden in einer Acetylen/Sauerstoff-Flamme nachweisen [84]. Die beiden letzteren Verbindungen wiesen sie auch in einer Ethylen/Sauerstoff-Flamme nach. Sie bezeichneten Styrol und Inden als wichtige Schlüsselintermediate auf dem Weg der Bildung hochmolekularer polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs). *R. A. Davies* und *D. B. Scully* untersuchten Erdgas/Sauerstoff-Flammen [85] und sahen Inden ebenfalls als wichtiges Intermediat an. Sie postulierten für Inden einen Bindungsbruch gemäß folgender Gleichung:



Durch die Kombination solcher Diradikale können höhermolekulare PAKs, wie z. B. Benzo(a)anthracen oder Chrysen leicht gebildet werden. Je nach Dichte an Brennstofffragmenten können weitere Radikale auf diese PAKs „aufwachsen“. Ein nahtloser Übergang von PAKs über Fullerene als Intermediate hin zu Ruß ist denkbar (s. u. *Rußbildung*).

Die Erkenntnisse aus den oben geschilderten Studien lassen sich in der Art zusammenfassen, daß die Komplexität von Gasphasenreaktionen bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen ansteigt beim Übergang von

- niedrig- zu hochmolekularen Kohlenwasserstoffen
- brennstoffarmen zu brennstoffreichen Flammen
- vorgemischten Flammen zu Diffusionsflammen
- laminaren zu turbulenten Strömungen.

Rußbildung

In brennstoffreichen Kohlenwasserstoffflammen wird als Folge von unvollständiger Verbrennung Ruß gebildet. Ruß besteht entgegen der verbreiteten Annahme nicht aus reinem Kohlenstoff; die empirische Elementarzusammensetzung entspricht $\approx \text{C}_8\text{H}$. Bei den meisten unkontrollierten und kontrollierten Verbrennungen ist Rußbildung unerwünscht. Der Rußausstoß kann bei kontrollierten technischen Verbrennungen zu einer Verstopfung der Ablufteinrichtungen führen. Auf der aktiven und großen

spezifischen Oberfläche kann Ruß Brandprodukte adsorbieren und setzt sich leicht auf kühleren Oberflächen am Randbereich der Verbrennungszone ab. Der Rußausstoß ist für bedeutende Verbrennungsprozesse (z. B. Diesel-Pkw oder Heizungsanlagen) gesetzlich beschränkt. Bei Bränden verursacht Rußbildung neben der Entwicklung von Hitze und toxischen Brandgasen eine zusätzliche Personengefährdung, da er den Brandraum und die Fluchtwege verdunkelt. Dadurch wird die Orientierung in einem Gebäude erschwert und löst unter den betroffenen Personen Panik aus. Die nationalen Gesetzgeber haben diese Gefahr erkannt und beschränken deshalb das Rußbildungspotential von Baustoffen im Brandfall. Überprüft wird dies durch zahlreiche unterschiedliche nationale Brandtests.

Andererseits wird Ruß in ausgeklügelten Prozessen mit jährlichen Mengen von mehr als 7 Millionen Tonnen großtechnisch hergestellt [86]. Der so produzierte Ruß besteht je nach Herstellungsverfahren zu 90 – 99 % aus Kohlenstoff. Die übrigen Bestandteile sind Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel. Dieser Ruß findet Verwendung als Gummiruß (verstärkender Füllstoff), Farbruß (Toner, Farbstoff für synthetische Materialien), Elektrodenmaterial und Rohstoff für z. B. Kohlebürsten, Trockenbatterien und Adsorbentien.

In Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren und der Verfahrensparameter können die Eigenschaften des Rußes in einem breiten Spektrum variiert werden. Beim Furnace-Verfahren wird vorgewärmter Brennstoff (Gas/Öl) und ein heißes sauerstoffarmes Gasgemisch in einen geschlossenen, mit Keramik ausgekleideten Ofen (*engl.* furnace) eingedüst. Durch die im Reaktor herrschende turbulente Strömung gelangt dieses Gemisch in die Verbrennungszone, in der ein Teil des Brennstoffs verbrannt wird (zur Erzeugung der nötigen Temperaturen), der jedoch Großteil pyrolysiert. Am Ende der Verbrennungszone wird die Reaktion durch Eindüsen von Wasser gequenchet. In Abscheideanlagen (Zyklonen, Elektrofilter) wird der entstandene Ruß aus dem Produktgemisch abgeschieden und dann zur vereinfachten Handhabung (naß-) verperlt.

Die Struktur, die Oberflächenaktivität und die Ausbeute des so erhaltenen Rußes ist abhängig von

- der Ofengeometrie,
- der Düsengeometrie,
- dem eingedüsten Brennstoff und Zusätzen,
- dem Brennstoff/Luft-Verhältnis,
- den Temperaturen der Umgebung und Reaktionspartner,
- der Strömung/Verweilzeit im Ofen und
- der nachträglich erfolgenden Verperlung.

Die Rußbildung bei der „natürlichen“ Verbrennung von Kohlenwasserstoffen wurde in Diffusionsflammen intensiver untersucht als in vorgemischten Flammen. In beiden Fällen ist die Rußentstehung entscheidend abhängig vom Brennstoff/Sauerstoff-Verhältnis. Das Versetzen des Brennstoffs mit Sauerstoff oder der molekulare Einbau von Sauerstoff verringern die Rußbildung oder verhindern sie.

Bei vorgemischten Flammen existiert ein kritisches Verhältnis bei dessen Überschreiten eine Rußbildung einsetzt. Dieses Verhältnis liegt leicht unterhalb des stöchiometrisch notwendigen Verhältnisses für eine vollständige Verbrennung. So konnte Rußbildung bei Flammen beobachtet werden, die einen leichten Brennstoffüberschuß besaßen [87].

Untersuchungen mit Diffusionsflammen haben gezeigt, daß neben diesem Verhältnis die molekulare Struktur des Brennstoffs einen starken Einfluß auf die Rußbildung hat. Dabei sinkt die Rußbildungstendenz in der Reihenfolge:



In den meisten Fällen sinkt innerhalb einer homologen Reihe die Menge an gebildetem Ruß mit zunehmendem Molekulargewicht ab, während für Alkane das Gegenteil gilt. Verzweigte Kohlenwasserstoffe rußen stärker als unverzweigte, bei vorgemischten Flammen wurde das Umgekehrte beobachtet. Auch lassen sich in vorgemischten Flammen überraschenderweise Alkene und Acetylen brennstoffreicher als Alkane verbrennen ohne zu rußen [88].

Durch Transelektronenmikroskopie (TEM) konnte der strukturelle Aufbau von Ruß weitgehend aufgeklärt werden. Ruß besteht demnach aus Rußaggregaten (Abb. 18 a), die wiederum aus sphärischen Primärteilchen aufgebaut sind (Abb. 18 b).

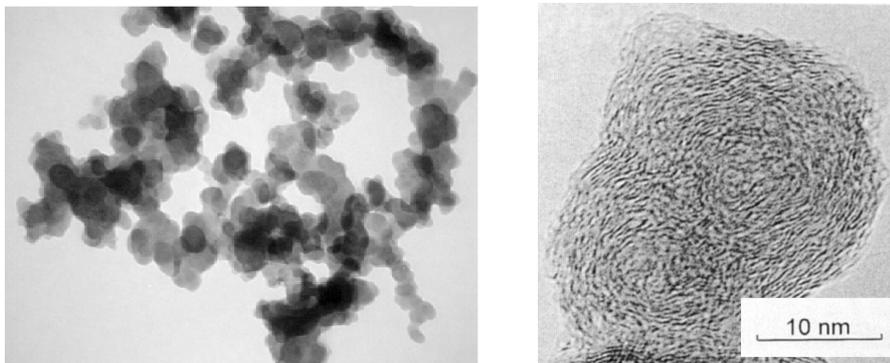


Abb. 18. a) Rußaggregat

b) Primärteilchen.

Die Primärteilchen bestehen aus $10^5 - 10^6$ Kohlenstoffatomen (bei technischen Furnace-Rußen bis 10^9) mit Durchmessern zwischen 10 und 50 nm (bei technischen Rußen bis 500 nm). Untersuchungen an Primärteilchen mit hochauflösender TEM konnten zeigen, daß diese aus amorphem Kohlenstoff und Graphitschichten mit einer zwiebelschalen-ähnlichen Struktur aufgebaut sind [89]. Die inneren Bereiche der sphärischen Teilchen scheinen eine geringere Dichte als die äußeren Schichten zu besitzen oder gar hohl zu sein.

Aus der ermittelten Struktur der Rußaggregate und Primärteilchen den Weg ihrer Entstehung zurückzuverfolgen, kann nur grob gelingen. Zu Beginn wird Brennstoff verdampft und thermolytisch gespalten. In der brennstoff-übersättigten Gasphase herrschen reduzierende Bedingungen vor, unter denen $C_2 - C_4$ -Radikale existieren, die wiederum rekombinieren und zyklisieren können (s. o. *Gasphasenreaktionen*). Die Prozesse, die zur Zusammenlagerung der Brennstofffragmente zu den Primärteilchen führen, sind, wie oben beschrieben, nicht unabhängig vom Flammentyp und lassen sich daher nicht mit einer einzigen Theorie beschreiben. Es existieren 4 Theorien, die die Entstehung der Primärteilchen in der brennstoff-übersättigten Gasphase beschreiben [90].

1. **Keimbildung und Wachstum:** durch das Aufwachsen von (Poly-) Acetylen auf Spezies wie C_2 , C_3 oder C_2H bilden sich „natürliche Keime“, die als Oberfläche für das Aufwachsen von Kohlenstoff aus der übersättigten Gasphase dienen.
2. **Kondensation und Graphitisierung:** hochmolekulare Verbindungen kondensieren zu Tröpfchen und graphitisieren.
3. **Polymerisierung via PAKs:** PAKs werden auf der Oberfläche von wachsenden Rußpartikeln aufgrund der starken strukturellen Ähnlichkeiten adsorbiert.
4. **Polymerisierung über Acetylen-Spezies:** Acetylen, Vinylacetylen und Diacetylen polymerisieren unter der Bildung von Ruß.

Als Keime oder Precursor von Ruß gelten gemeinhin PAKs [91, 92, 93] und Acetylen [94]. Ein Beleg für diese These ist die Tatsache, daß hocharomatische Kohlenwasserstoffe mehr Ruß bilden als aliphatische (siehe oben). Als mögliche Intermediate bei der Rußentstehung oder gar als Kern der Primärteilchen geraten weiterhin zunehmend Fullerene in die Diskussion [95, 96]. Ein Beleg für einen möglichen Fulleren-Kern von Rußprimärteilchen ist der oben genannte Hinweis auf die geringere Dichte im Kern im Vergleich zu den äußeren Schichten.

Bei genügend hoher Dichte von Primärteilchen in der Verbrennungszone kommt es nach ihrer Bildung zur Aggregation und einem weiteren Aufwachsen von graphit-ähnlichen Schichten auf diese Aggregate. Durch den Prozess der Carbonisierung gehen polyzyklische, aromatische Strukturen auf der Oberfläche durch Wasserstoffabspaltung in graphit-ähnliche Überstrukturen über. Defekte in der Oberflächenstruktur bilden dabei hochenergetische Adsorptionszentren. Desweiteren bildet sich eine Porenstruktur aus.

Da, wie beschrieben, besonders für Baustoffe die Rußbildung unerwünscht ist, wurden in vielen Studien Möglichkeiten zur Reduzierung der Rußbildung untersucht. Eine vielversprechende Strategie scheint die Freisetzung von Wasser zu sein. So erniedrigt der Zusatz von wasserabspaltenden Füllstoffen die Rußbildungstendenz von Gummi im Brandfall [97, 98]. Bei Diesel-Motoren kann durch das zusätzliche Eindüsen von Wasser die Bildung von Ruß und NO_x stark reduziert werden [99].

2.3 Brandgase

2.3.1 Allgemeines

Die bei einem Brand entstehenden flüchtigen Verbrennungsprodukte werden in ihrer Gesamtheit oft mit dem Begriff *Brandgase* oder *Rauchgase* (*engl.* fire / combustion effluents, fire gases oder flue gas) belegt. Der Begriff *Rauchgas-aerosole* beschreibt chemisch präziser die bei der Verbrennung entstehenden niedermolekularen, gasförmigen Verbrennungsprodukte, Produkte unvollständiger Verbrennung (*engl.* products of incomplete combustion, PIC) im gasförmigen, flüssigen oder festen Zustand und die festen Rußpartikel (*engl.* soot particle). Der *Rauch* (*engl.* smoke) eines Feuers bildet eine *Brand-* oder *Rauchgaswolke* oder *-fahne* (*engl.* fire plume). Der Brandrückstand wird als *Asche* bezeichnet (*engl.* char, ash, clinker).

Aus den in Kap. 2.2.4 geschilderten Prozessen ist erkennbar, daß die Verbrennungsprodukte über eine Vielzahl von Routen gebildet werden. Thermisch induzierte Radikalreaktionen in der Festphase, Radikalreaktionen mit und ohne Sauerstoffbeteiligung in der Gasphase, Sekundärreaktionen der Zersetzungsprodukte untereinander, etc. erfolgen. Physikalische und chemische Zustandsgrößen unterliegen temporär starken Gradienten. Während in den heißen Brandzonen bei langer Verweilzeit mit hohen Sauerstoffkonzentrationen stabile und sauerstoffreiche Verbrennungsprodukte gebildet werden, werden in anderen Bereichen der Zersetzungszone teilweise sehr reaktive Produkte gebildet, die dann als Produkte unvollständiger Verbrennung emittiert werden.

Daraus ist ableitbar, daß es sich bereits bei Brandgasen einer brennbaren Substanz um äußerst komplexe Gemische handelt, deren Zusammensetzung vom Brennstoff und den Brandparametern abhängt. Diese Problematik vergrößert sich beliebig bei Bränden in gemischten Lagern von Rohpolymeren und Zuschlagstoffen der Gummiindustrie oder bei Bränden von Elastomerprodukten, die oft aufgrund von hohen technischen Anforderungen aus mehreren wiederum komplex aufgebauten Kautschukmischungen bestehen.

Die Freisetzung bestimmter Schadgase pro Zeiteinheit beschreibt die *Schadstofffreisetzungsrates* oder der *Emissionsmassenstrom* in $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$. Das *Brandgasemissionspotential* setzt die freigesetzte Masse eines bestimmten Brandgases ins Verhältnis zur Masse an verbranntem Stoff und ist eine wichtige Größe zur Abschätzung des Brandrisikos [51].

Die Ausbreitung der Brandgase bei einem Brand auf freier Fläche läßt sich makroskopisch mit einer Ausbreitungskeule beschreiben. Die Abbrandrate oder spezieller die Schadgasemissionsrate, die Ventilationsbedingungen (Windrichtung und Stärke) und die thermische Schichtung der umgebenden Atmosphäre beeinflussen die zeitliche Entwicklung und die Form der Ausbreitungskeule [52] (s. Abb. 19).

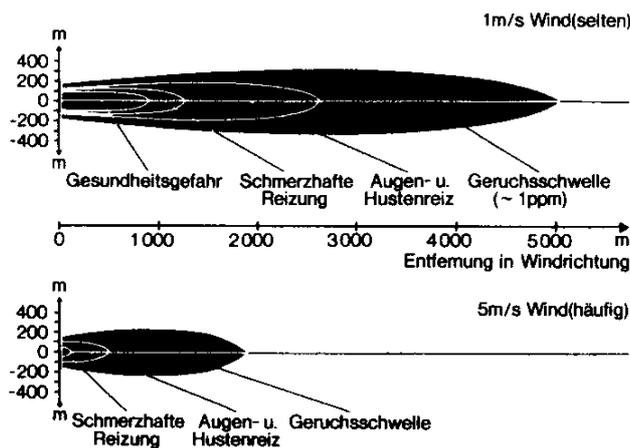


Abb. 19. Ausbreitungskeule.

Zusätzlich zu diesem zweidimensionalen Ansatz bei der Ausbreitungskeule, ist bei der Beschreibung der Ausbreitung als dritte Dimension die Höhe der Brandgase über dem Brandherd zu berücksichtigen. Aufgrund der durch die hohen Brandtemperaturen ausgelösten Thermik über dem Brandherd entstehen hohe vertikale Windgeschwindigkeiten über dem Brand und es kommt zu einem Transportprozess der Brandprodukte in höhere Luftschichten. Bei halbflüchtigen Produkten kann eine Agglomeration, Adsorption auf Partikeln oder Kondensation als Folge von Abkühlung mit anschließender Oberflächen-Deposition in Windrichtung erfolgen (Abb. 20). Durch die aufsteigenden Luftmassen entstehen horizontale Windgeschwindigkeiten in Richtung des Brandherds, die sich bei Großbränden bis zu einem *Feuersturm* mit beträchtlicher Sogwirkung entwickeln können.



Abb. 20. Einwirkungsbereiche eines Brandes in Theorie und Praxis.

2.3.2 Toxikologie

Seit der kontrollierten Nutzung des Feuers ist die Vergiftungsgefahr durch Verbrennungsgase bekannt. So traten in der Vergangenheit bei der Verfeuerung von Brennstoffen im häuslichen Bereich wiederholt Kohlenmonoxid-Vergiftungen aufgrund von Verbrennungen unter Sauerstoffmangel auf.

Untersuchungen von Brandtodesfällen im häuslichen Bereich in verschiedenen Nationen haben gezeigt, daß die Todesursache bei Brandopfern in den meisten Fällen auf Rauchgasvergiftungen zurückzuführen ist. Obduktionen konnten zeigen, daß der Tod durch Verbrennung bei genauerer Betrachtung oft eine Folge der Fluchtunfähigkeit (*engl. incapacitation*) war, die durch die akut toxische Wirkung von Brandgasen hervorgerufen wird. Als besonders gefährdete Personengruppen wurden Kinder, ältere Menschen und alkoholisierte Personen ermittelt. Diese Personengruppen können nicht schnell genug aus dem Gefahrenbereich eines Brandes fliehen, erleiden in der Anfangsphase eines Brandes Rauchvergiftungen und werden dadurch fluchtunfähig oder bewußtlos.

Die Gefährdung für den Menschen bei einem Brand beruht allgemein auf folgenden, zum Teil synergistisch wirkenden Faktoren:

- Anwesenheit größerer Mengen Kohlenmonoxid,
- Sauerstoffmangel,
- Anwesenheit toxischer/reizauslösender Substanzen,
- hohe Temperaturen,
- Rauchentwicklung (Sichtbehinderung),
- Kontakt mit dem Feuer und
- Angstgefühle/Panik.

Durch den zunehmenden Einsatz moderner Polymermaterialien, z. B. für Bekleidung, beim Hausbau und der Inneneinrichtung, ist die Vergiftungsgefahr bei Bränden zum Teil angestiegen. Dieser Tatsache wurde man sich nach einem Klinikbrand in 1929 in Cleveland bewußt, bei dem Röntgenfilmmaterial in Brand geriet. Die meisten der 125 Brandtoten starben nicht durch die direkte Feuereinwirkung sondern durch die Einwirkung von Kohlenmonoxid und Stickoxiden, welche sich bei der thermooxidativen Zersetzung des Nitrozellulose-Materials gebildet hatten [100].

Bei der Wirkung von Brandgasen auf Organismen kann zwischen akuter und chronischer Toxizität unterschieden werden.

Akut toxische Wirkung

Brandatmosphären wirken hauptsächlich über den Respirationstrakt, aber auch über die Schleim- bzw. Bindehäute und untergeordnet durch normale Hautresorption auf den menschlichen Organismus ein. Dabei haben die reduzierten Sauerstoffgehalte in der Brandumgebung eine erste toxische Wirkung auf den menschlichen Organismus. Die Tab. 12 beschreibt die Wirkungen und Symptome in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt [101].

Tab. 12. Anzeichen und Symptome von reduzierten Sauerstoff-Gehalten in Brandatmosphären.

| Sauerstoff-Gehalt % | Anzeichen / Symptome |
|------------------------|---|
| ≥ 20 | Normal |
| 12 – 15 | Verlust der Muskelkoordination für gezielte Bewegungen |
| 4 – 10 | vorhandenes Bewußtsein, aber fehlerhaftes Urteilsvermögen, schnelle Erschöpfung bei Muskelanstrengungen |
| 6 – 8 | Kreislaufkollaps, schnelle Behandlung kann tödlichen Ausgang verhindern |
| ≤ 6 | Tod innerhalb von 6 – 8 Minuten |

Neben den oben genannten Wirkungen und Symptomen erhöht sich bei Sauerstoffmangel und Panik eines potentiellen Brandopfers, z. B. durch Sichtbehinderung und Orientierungslosigkeit, die Atemfrequenz. Damit gelangen weitere Brandgaskomponenten beschleunigt und in erhöhter Dosis über den Atemtrakt in den Organismus und können dort ihre potentiell toxische Wirkung schneller entfalten. Auch erhöhte Kohlendioxidkonzentrationen zeigen eine solche Wirkung. Kohlendioxid sollte als natürliches Ausscheidungsprodukt keine toxische Wirkung zeigen; jedoch haben bei einer Gruppe von Testpersonen Kohlendioxidgehalte in der Atemluft von 10 % Kopfschmerz und Schwindel verursacht. Gehalte über 20 % können zur Narkose führen.

Das dominierende systemtoxische Atemgift bei Realbränden von natürlichen und synthetischen Materialien ist Kohlenmonoxid. Es blockiert den Atemkreislauf im Organismus durch seine – im Vergleich zu Sauerstoff – 300-mal größere Affinität zu Hämoglobin (Hb), welches im Blut den Sauerstofftransport zu den Zellen und den Abtransport von Kohlendioxid zur Lunge durch die Gefäßkapillaren ermöglicht. Das Gleichgewicht bei nachfolgender Gleichung liegt stark auf der rechten Seite.



Eine Anreicherung von Hb mit Sauerstoff zu Oxihämoglobin ($\text{O}_2\text{-Hb}$) in der Lunge wird dadurch verhindert und ein an Kohlenmonoxid gebundenes Hämoglobin (CO-Hb) fällt für den Sauerstofftransport aus. Bei langfristiger Einwirkung reicht bereits ein Gehalt von 0,066 % CO in der Atemluft aus, um 50 % des Hämoglobins zu blockieren. Anzeichen und Symptome einer Kohlenmonoxidvergiftung in Abhängigkeit des Anteils von durch Kohlenmonoxid blockierten Hbs ist in Tab. 13 wiedergegeben [102].

Tab. 13. Intoxikationsstufen von Kohlenmonoxid in Abhängigkeit vom CO-Hb-Gehalt.

| CO-Hb-Anteil % | Anzeichen / Symptome |
|-------------------|---|
| < 10 | Keine |
| 10 – 20 | möglicher leichter Kopfschmerz, Anschwellen kutaner Blutgefäße |
| 20 – 30 | Kopfschmerz und Pochen in der Schläfe |
| 30 – 40 | schwere Kopfschmerzen, Schwächegefühl, Schwindel, Bewußtseinstäubung, Übelkeit, Erbrechen und Kollaps |
| 40 – 50 | wie oben, stärkere Kollapswahrscheinlichkeit, Bewußtlosigkeit, erhöhte Puls- und Atemfrequenz |
| 50 – 60 | Bewußtlosigkeit, erhöhte Puls- und Atemfrequenz, von Krämpfen unterbrochenes Koma |
| 60 – 70 | Koma, Krampfanfälle, abgeschwächte Herztätigkeit und Atmung, möglicher Tod |
| 70 – 80 | geringer Puls und langsame Atmung führen zum Tod innerhalb weniger Stunden |
| 80 – 90 | Tod in weniger als einer Stunde |
| > 90 | Tod in wenigen Minuten |

Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) für Kohlenmonoxid beträgt 30 ppm (*engl. parts per million*, Anteile pro einer Million Anteile, $1 : 10^6$). Bei einer Expositionszeit von 30 – 60 min gelten 1000 ppm (1,2 mg/L) als gefährlich, 5000 ppm (6 mg/L) sind innerhalb von 5 – 10 min tödlich.

Ein weiteres, wichtiges, systemtoxisches Atemgift aus Verbrennungsgasen ist Cyanwasserstoff, welcher als Bittermandel-Geruch aufgrund von Gendefekten nur von einigen Menschen wahrgenommen wird. Es blockiert das Atmungsferment Cytochromoxidase-Fe³⁺ durch Cyan-Komplexierung und unterbricht so die aerobe Energietransportstrecke an einer anderen Stelle als Kohlenmonoxid. Das Einatmen von Cyanwasserstoff stimuliert ebenfalls den Atemreflex und verstärkt damit die Inhalationsdosis. Die toxischen HCN-Konzentrationen für einen Erwachsenen bei leichter Tätigkeit gibt Tab. 14 wieder.

Tab. 14. Toxische HCN-Konzentrationen für einen Erwachsenen bei leichter Tätigkeit.

| HCN-Expositionsdauer | Fluchtunfähigkeit | Tod |
|----------------------|-------------------|---------------|
| 5 min | 150 - 200 ppm | 250 - 400 ppm |
| 30 min | 90 - 120 ppm | 170 - 230 ppm |

Bei den angegebenen Werten muß bedacht werden, daß erhöhtes Atemvolumen infolge von Flucht und Panik die Aufnahmedosis erhöht und die toxikologische Wirkung in diesem Fall früher einsetzt. Einen ausführlichen Übersichtsartikel zu dieser Brandgaskomponente hat *K. D. Pohl* publiziert [103]. Als weitere Komponenten werden beim Brand von stickstoffhaltigen Materialien Stickoxide und Ammoniak gebildet, die wie die nachfolgend beschriebenen Verbindungen zu den *Reizstoffen* zählen.

Beim Brand von chlorhaltigen Kohlenwasserstoffen wird als eine Hauptkomponente Chlorwasserstoff gebildet. Diese Verbindung greift die Schleimhäute und den oberen und mittleren Atemtrakt an. Husten oder Bronchospasmus wird ausgelöst und als Spätfolgen des Einatmens droht mit ca. 12-stündiger Verzögerung ein Lungenödem. Die Wirkungen von Chlorwasserstoff auf den Organismus in Abhängigkeit von der Dosis erläutert die Tab. 15.

Tab. 15. Toxische HCl-Konzentrationen für einen erwachsenen Menschen.

| HCl-Expositionsdauer | schwere Reizung | Tod |
|----------------------|-----------------|-------------------|
| 5 min | 300 - 11000 ppm | 12000 - 16000 ppm |
| 30 min | 300 - 11000 ppm | 2000 - 4000 ppm |

Die bei unvollständiger Verbrennung organischer Materialien gebildeten organischen Säuren und Aldehyde wirken ebenso wie Chlorwasserstoff reizend. Aldehyde und hier insbesondere Acrolein reizen stark die Augen und scheinen besonders bei schlecht ventilierten Bränden in verwinkelten Brandräumen eine wesentliche Rolle zu spielen. Der ausgelöste Tränenfluß verstärkt die Orientierungslosigkeit und Panik bei den potentiellen Brandopfern und erhöht so das Gefahrenpotential.

Gebildete aliphatische Kohlenwasserstoffe besitzen in Abhängigkeit von Struktur und Molekulargewicht unterschiedliche Wirkung auf den Organismus. Mit abnehmendem Molekulargewicht haben einige Verbindungen eine zunehmende narkotische Wirkung. Ungesättigte Verbindungen sind im allgemeinen toxischer als die gesättigten Derivate.

Schwefeldioxid kann aufgrund des enthaltenen Schwefels bei Gummibränden in signifikanten Mengen gebildet werden. Dieses stechend riechende Gas bildet mit Wasser schweflige Säure, was die stark reizende Wirkung auf Atmungstrakt, Schleimhaut, Augen und Haut erklärt. Schwefeldioxid ist schwerer als Luft und der MAK-Wert beträgt 5 ppm. Auch Schwefelwasserstoff, ebenfalls systemtoxisch, kann gebildet werden. Hohe Konzentrationen betäuben die Geruchsnerve und der Geruch nach „faulen Eiern“ wird dann nicht mehr wahrgenommen. Es droht Bewußtseinsverlust und Atemstillstand. Schwefelwasserstoff wirkt systemtoxisch, indem es bestehende Disulfid-Brücken angreift, mit freien Thiolgruppen von Enzymen Disulfidbrücken bildet oder Metalle reduziert. Der MAK-Wert beträgt 10 ppm.

Fluorhaltige Materialien zeigten bei Modellbrandversuchen teilweise extreme Toxizität. Dies beruht auf der systemtoxischen Wirkung der gebildeten Flußsäure, die sehr leicht und schnell über die Haut oder den Atemtrakt resorbiert wird, sich durch extrem hohe Diffusionsfähigkeit im Körper schnell verteilt und jedwedes Gewebe und besonders Knochen angreift. Calcium wird ausgefällt und eine systemische Hypocalcämie kann die Folge sein. Eine sehr hohe Toxizität zeigt auch Oktafluorisobutylen.

Chronisch toxische Wirkung

Langzeitfolgen aus der Brandgas-Exposition, z. B. Lungenkrebs fanden in der Vergangenheit kaum Beachtung, obwohl aus der Tabakforschung bekannt ist, daß beim Brand von Tabak viele hochkondensierte Aromaten entstehen, die als Co-Kanzerogene oder Kanzerogene wirken können. Die Ursache dafür ist die hohe Latenzzeit und die erschwerte Zuordnung von Erkrankungen zum auslösenden Stoff.

Erste Untersuchungen zur Kanzerogenese von PAKs wurden eingeleitet, als Industriearbeiter mit häufigem Hautkontakt zu Ruß, Erdölfraktionen, Asphalt, Kohleprodukten etc. erhöhte Hautkrebsraten zeigten. Es wird angenommen, daß die Luftschadstoffe in urbanen Regionen (und hier hauptsächlich an Schwebeteilchen adsorbierte PAKs) die Hauptursache für die in diesen Gebieten erhöhten Todesraten infolge von Lungenkrebs sind [104].

Seitdem isolierte, synthetisch hergestellte PAKs kommerziell erhältlich sind, wurden systematische Untersuchungen über die Wirkungen von PAKs in biologischen Systemen durchgeführt. Sie haben gezeigt, daß bestimmte, polyaromatische Verbindungen eine kanzerogene Wirkung zeigen oder Tumor-Promotoren sind. Die Wirkungsweise hängt jedoch stark von der chemischen Struktur und der Metabolisierung im Körper ab. Gering unterschiedliche Strukturisomere können gänzlich unterschiedliche biologische Wirkungen zeigen.

Bekannte kanzerogene PAKs sind

- Benzo(a)pyren (BaP),
- 3-Methylcholanthren und
- 7,12-Dimethylbenzo(a)anthracen.

Das häufig als Leitkomponente bezüglich Kanzerogenität betrachtete BaP entsteht bei einer Vielzahl von Verbrennungsprozessen. Bedeutende Emissionsquellen sind u. a. Verkehr und Waldbrände. Die Verbrennung von Holzabfällen in den USA, hauptsächlich in Kaminen, wird für 15 % der BaP-Gesamtmenge in Flugstaub verantwortlich gemacht [105]. Die jährliche Pro-Kopf-Aufnahme von BaP in Deutschland wird auf 0,35 – 1,2 mg geschätzt. Beim Verzehr eines gegrillten 200 g-Steaks werden ca. 10 µg, durch 20 Zigaretten ca. 0,4 – 0,8 µg BaP aufgenommen.

Außer PAKs können weitere Kanzerogene in Brandgasen vorkommen:

- Benzol,
- Monomere,
- diverse halogenierte Kohlenwasserstoffe bei halogenhaltigem Brennstoff,
- aromatische Amine und N-Nitroso-Verbindungen bei stickstoffhaltigen Brennstoffen,
- Ruß,
- lungengängige Partikel,
- Schwermetalle.

Besondere Aufmerksamkeit aufgrund ihrer teilweise hohen Persistenz in der Umwelt und biologischen Halbwertszeit im Organismus haben in der Vergangenheit zwei Stoffklassen erhalten, die bei Bränden von chlorhaltigen Verbindungen gebildet werden: polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/Fs) und polychlorierte Biphenyle (PCBs). Die beiden Stoffklassen besitzen strukturelle Ähnlichkeiten (vgl. Abb. 21 a und b).

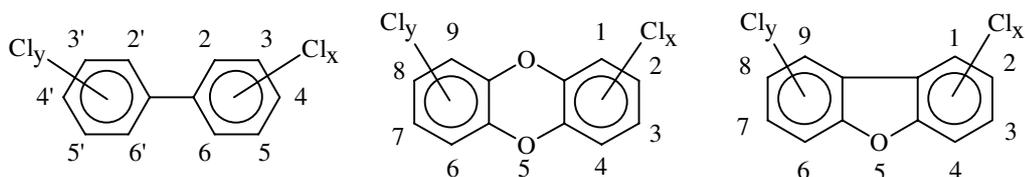


Abb. 21. Grundstruktur von PCBs, PCDDs und PCDFs.

Beim Biphenyl-Grundgerüst von PCBs lassen sich die Wasserstoff-Atome durch maximal 10 Chloratome ersetzen. Durch die unterschiedlichen Chlorierungsgrade und die möglichen Stellungsisomere innerhalb eines Chlorierungsgrades ergeben sich bei dieser Verbindungsklasse insgesamt 209 unterscheidbare Einzelsubstanzen, sogenannte *Kongenere*. Es existiert eine IUPAC-Klassifikation, nach der die PCB-Kongenere von 1 – 209 durchnummeriert sind. Die Dibenzodioxin- und das Dibenzofuran-Grundgerüste besitzen jeweils 8 Chlor-Substitutionsstellen. In der Summe sind bei den PCDD/Fs 210 Einzelverbindungen denkbar, 75 Dioxin- und 135 Furan-Kongenere.

PCBs und PCDD/Fs besitzen eine hohe chemische und physikalische Stabilität und sind aufgrund ihrer

geringen Polarität und überwiegenden Planarität lipophil. Sie werden daher teilweise im Fettgewebe akkumuliert und reichern sich zum Ende der Nahrungskette verstärkt an. Untersuchungen an verschiedenen Spezies haben gezeigt, daß verschiedene Kongenere u. a. in den Fettstoffwechsel eingreifen, die Immunabwehr schwächen und reproduktionstoxisch wirken. Die Metabolisierung, das Akkumulationsmuster und die toxikologische Wirkung dieser Verbindungen sind jedoch stark abhängig vom Kongener und der exponierten Spezies. Allgemein nimmt die Metabolisierbarkeit mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab und ist gleichfalls abhängig von der Spezies und vom Substitutionsmuster. So besitzen orthoständig-substituierte PCBs eine geringe Toxizität; bei diesen sind die beiden Phenylringe nicht koplanar zueinander angeordnet. Beim Menschen wurden für verschiedene Kongenere Eliminationshalbwertszeiten von wenigen Tagen bis hin zu über 10 Jahren bestimmt. Innerhalb dieser Verbindungsklassen zeigte 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin im Tierversuch die stärkste Toxizität. In Abb. 22 ist die chemische Struktur dieses Kongeners und eines strukturverwandten PCBs dargestellt.

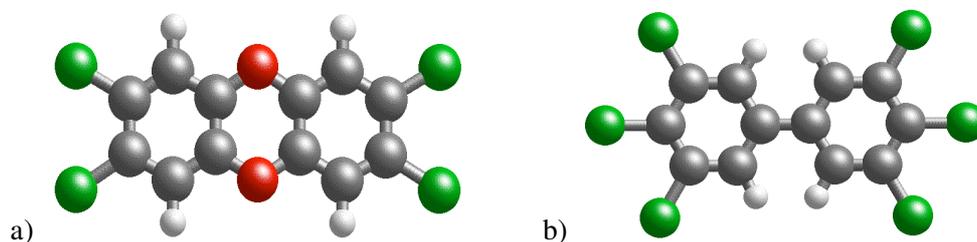


Abb. 22. a) 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin und b) 3,3',4,4',5,5'-Tetrachlorobiphenyl (PCB 169).

Um die toxikologische Wirkung eines Substanzgemisches verschiedener Kongenere mit unterschiedlicher relativer Toxizität beurteilen zu können, wurde das Konzept der Toxizitätsäquivalente (TE) entwickelt. Dabei wurden für die einzelnen Kongenere Toxizitätsäquivalent-Faktoren relativ zu der Leitsubstanz 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin ermittelt, der der Faktor 1 zugerechnet wird. Ermittelte Kongenerkonzentrationen werden dann mit den jeweiligen Faktoren multipliziert und aufsummiert. Man erhält für das Kongenergemisch eine Konzentrationssumme, die unter der Voraussetzung einer strikt additiven Wirkung der Kongenere die toxische Wirkung des Kongenergemisches auf Basis der Konzentration der Leitsubstanz angibt. Die für die Konzentration verwendete Einheit lautet Internationale Toxizitätsäquivalente (I-TE).

In der Vergangenheit gelangten PCBs hauptsächlich über Transformatoren- und Hydrauliköle in die Umwelt. Seit 1978 ist die Verwendung von PCBs in offenen Systemen untersagt und seit 1983 werden keine PCB-haltigen „geschlossenen“ Systeme mehr hergestellt. Über Altlasten, z. B. von Deponien, gelangen PCBs jedoch weiterhin in die Umwelt. Eine weitere Emissionsquelle ist die Verbrennung von chlorhaltigen Materialien. Bei der Verbrennung von Kohle (+ Abfall) mit einem Chlorgehalt von 0,02–0,5 % entstanden in einem Kraftwerk PCB-Konzentrationen in den Abgasen von 10 – 40 ng/m³ [106].

Die wichtigsten PCDD/F-Quellen sind Verbrennungsvorgänge, sowie metallurgische und chemische Prozesse. Wie aus der Müllverbrennung bekannt ist, existiert ein Temperaturfenster, in dem diese Verbindungen gebildet werden. PCDD/Fs entstehen durch Kondensation chlorierter Phenole oder aus Chlorbenzolen. Außerdem gelten PCBs als Precursor der Dioxine und es entstehen PCDD/Fs bei deren thermooxidativer Zersetzung, z. B. beim Brand von PCB-haltigen Transformatoren. Bei der Zersetzung

von PCBs in der Bayer-ICI-Shell-Apparatur unter Sauerstoffüberschuß bildeten sich verstärkt im Bereich von 600 bis 800 °C PCDD/Fs [107].

Ein Erwachsener in Industrienationen nimmt hauptsächlich über lipidreiche Nahrung täglich etwa 100 pg an Dioxinen auf. Die Akkumulation führt zu einer durchschnittlichen Konzentration von 20 ng/kg Fettgewebe. Durch Akkumulation und Abbau der einzelnen Kongenere bildet sich im Fettgewebe eines exponierten Organismus ein Kongenerengemisch, welches abhängig von der Exposition und der Enzymausstattung der Spezies ist. Eine übliche Darstellungsform eines Kongenerengemisches ist die Zusammenfassung der Kongenere nach Chlorierungsgraden und die prozentuale Auftragung der so erhaltenen Gruppen in einer sogenannten *Homologenverteilung*.

Beim Brand von stickstoffhaltigen Verbindungen ist mit der Bildung von Heteroaromaten, aromatischen Aminen und Nitrilen zu rechnen, von denen einige Verbindungen eine chronische Toxizität aufweisen. Es ist auch die Nitrosamin-Bildung bei der thermischer Zersetzung verschiedener Materialien in einer Laborapparatur nachgewiesen und bestimmt worden [108].

Einen Überblick über den Wissensstand zur akuten und chronischen Toxizität der Hauptkomponenten von Brandgasen und Brandrückständen haben A. Engler, J. Pieler und H. J. Einbrodt publiziert [109].

Toxizitätsuntersuchungen

Die Reaktionen eines biologischen Systems auf eine Brandgasatmosphäre ist aus den addierten Wirkungen ausgewählter Brandgaskomponenten oft nicht allein erklärbar. Erst die Summe der additiven, synergistischen und antagonistischen Wirkungen der Brandgaskomponenten löst die Gesamtreaktion eines organischen Systems aus. Daher griff man in der Vergangenheit für Toxizitätsuntersuchungen an Brandgasen von Prüfmaterialien ausschließlich auf Tierversuche zurück und ermittelte in Versuchsreihen das akut toxische Gefährdungspotential. Im Tierversuch konnte der Synergismus zwischen Cyanwasserstoff und Kohlenmonoxid nachgewiesen werden. Es wurden meist Ratten Brandgasen ausgesetzt, und mit den so ermittelten LC₅₀-Werten (Probenmengen, die ausreichten, um 50 % der Testtiere zu töten) wurden „Toxizitätsranglisten“ von Materialien erstellt.

Es hat sich herausgestellt, daß – wie bei anderen Brandtests auch – nicht nur das Material sondern auch dessen äußere Beschaffenheit und das verwendete Brandmodell einen starken Einfluß auf die ermittelten Ergebnisse haben. Dies führte zum Teil zu sehr widersprüchlichen Ergebnissen bei der Einordnung von Materialien in eine Toxizitätsrangliste. Es hat sich gezeigt, daß es sinnvoll ist, relative Toxizitäten im Verhältnis zu Naturstoffen, wie z. B. bestimmte Holzsorten oder Wolle, anzugeben. Zu einer weltweit anerkannten Apparatur zur Simulation von Bränden vor einem toxikologischen Hintergrund hat sich ein Aufbau gemäß DIN 53436 entwickelt (vgl. Kap. 2.5).

Schon früh hat man versucht, die Anzahl an Tierversuchen zu reduzieren oder durch eine rein chemische Analytik zu ersetzen. Es wurden mit dem N-Gas-Modell und dem FED-Modell zwei ernstzunehmende Ansätze entwickelt, die toxische Wirkung eines Brandgasgemischs aus chemisch-analytischen Werten zu bestimmen [110]. Nach G. E. Hartzell *et al.* [111] werden durch ein Gewichtungssystem sogenannte fraktionelle effektive Expositionsdosen (FED) von Einzelstoffen aufsummiert. Dadurch ist es möglich Zeitpunkte zu ermitteln, an denen bestimmte toxikologische Effekte bei einem exponierten Organismus

eintreten. In der ISO 13344 wird dieses Modell aufgegriffen:

$$\text{FED} = \sum_{i=1}^n \int_{t_0}^t \frac{C_i}{(C \cdot t)_i} dt, \quad (29)$$

wobei C_i die Konzentration der toxischen Komponente i und $(C \cdot t)_i$ die Expositions-dosis dieser Komponente ist, ab der der zu untersuchende toxikologische Effekt auftritt. Synergistische oder antagonistische Wirkungen werden dabei vernachlässigt. Durch das System ist es aber möglich, schneller und kostengünstiger Toxizitätsuntersuchungen durchzuführen und die Anzahl benötigter Versuchstiere zu reduzieren [112].

Ein interessanter Ansatz ist auch, die toxikologische Wirkung von Brandgasen durch einen Leucht-bakterientest zu ermitteln. Dabei werden die Brandgase durch eine Bakterien-Lösung geleitet und die dadurch verminderte Leucht-tätigkeit der Bakterien *Photobacterium phosphoreum* mittels Photometer registriert [113]. Auch die Einsetzbarkeit der Fruchtfliege *Drosophila melanogaster* für Toxizitäts-untersuchungen an Brandgasen wurde untersucht [114].

2.3.3 Probennahme

Allgemeines

Bei der Probennahme von Brandgasen für die chemische Analytik kann auf Verfahren aus dem Bereich der Analytik von Luftschadstoffen zurückgegriffen werden. Viele Prinzipien der dort angewandten Probennahmetechnik lassen sich auch für die Probennahme von Produkten aus Verbrennungsvorgängen einsetzen. Es bedarf in der Regel jedoch der Modifikation dieser Verfahren, da Brandgase einige besondere Eigenschaften besitzen:

- komplexe Zusammensetzung,
- Möglichkeit von zeitlich starken Konzentrationsschwankungen einzelner Inhaltsstoffe,
- reaktive und korrosive Inhaltsstoffe,
- wechselnde Feuchte aufgrund des gebildeten Verbrennungswassers,
- erhöhte Temperatur und
- Gehalt an Rußpartikeln.

Letztere können für den Analyten aktive Adsorptionszentren bilden (Analytverlust) oder die Proben-nahmeeinrichtung verstopfen.

Die ISO/TR 9122-3 beschreibt die Probennahme bei der Analyse von Brandgasen als den möglicher-weise kritischsten Schritt des Analysenverfahrens. Der technische Bericht beschreibt die allgemeinen Anforderungen und gibt allgemeine Empfehlungen zum Aufbau eines Probennahmesystems:

- Die der Analysenmethode zugeführte Probe sollte so repräsentativ wie möglich sein und nicht durch den Probennahme-prozeß in irgendeiner Weise verändert werden.
- Der Probennahme-prozeß sollte die Testatmosphäre so wenig wie möglich beeinflussen.

- Während der Probennahmedauer sollte der Prozeß ohne Verstopfung der Probennahmestrecke, das Schmelzen oder Zerstören von Sensoren, Kondensation von Feuchtigkeit und ähnlichem operieren können.
- Bei Sensormessungen sollte die Gastemperatur am Meßpunkt bestimmt werden. Ideales Gasverhalten sollte für Gase und Konzentrationen angenommen werden.
- Geeignete und effektive Filterung sollte durchgeführt werden, um die Analysetechnik zu schützen.
- Der Probennahmeprozess sollte so unkompliziert wie möglich sein und doch notwendigerweise alle oben genannten Anforderungen erfüllen.

Die zahlreichen, für die Probennahme von Gasen existierenden Methoden werden nachfolgend beschrieben und im Hinblick auf ihre Einsatztauglichkeit für Brandgase bewertet.

Gasbeutel und evakuierte Gefäße

Mit relativ wenig Aufwand können Gase in einem Sammelbehältnis, z. B. einem aluminium-beschichteten Polyethylenbeutel mit angesetztem Ventil, eingeschlossen und aufbewahrt werden. Dadurch ist es möglich, über einen längeren Zeitraum eine Probe zu nehmen. Will man kurzfristig eine Gasprobe ziehen, so kann man dies erreichen, indem man ein Ventil an einem vorher evakuierten, starren Behältnis öffnet. Die Gasproben können dann für die anschließende Analyse mittels gasdichter Spritze direkt aus diesen Behältern entnommen werden. Als Problem bei dieser Art Probennahme sind hauptsächlich *Wandeffekte* zu nennen; damit werden Adsorptionsvorgänge der Analyten an der Wand oder Reaktionen der Analyten untereinander oder mit anderen Verbindungen auf der Wand bezeichnet. Bei letzterem spielt besonders die Gasfeuchte eine Rolle. Polare und reaktive Gaskomponenten können schnelle Reaktionen eingehen und geringe Wiederfindungsraten sind die Folge. Auch die Gasdichtigkeit der Gefäße gegenüber bestimmten Analyten kann bei dieser Probennahmetechnik ungenügend sein. Demzufolge eignet sich dieses Verfahren nur für kurzfristige Aufbewahrungen für direkt anschließende Analysen. Relativ unproblematisch ist diese Probennahmetechnik bei der Analyse von reaktionsträgen Gasen wie z. B. CO₂ und CO.

Kondensation

Als weitere Möglichkeit einer universellen Probennahme bietet sich die Kondensation an. Dazu werden die zu analysierenden Gase in einer oder mehreren Kühlfallen (Abb. 23) ausgefroren. Mittels seriell geschalteter Kühlfallen mit gestaffelten, abnehmenden Kühltemperaturen ist eine fraktionierte Kondensation möglich. Nachteile dieser Art der Probennahme sind der mögliche Verlust an leichtflüchtigen Analyten bei zu hohem Volumenstrom und die Artefaktbildung durch Reaktion der ausgefrorenen Analyten untereinander [115]. Die Analytik wird durch das Einkondensieren von Wasserdampf aus der Luft (Eisbildung) gestört. Dadurch, aber speziell auch durch Rußkondensation, besteht die Gefahr des Verstopfens des Probennahmesystems. Durch die Adsorption von Analyten an nicht abgeschiedenen Rußpartikeln kann es indes aber auch zu Verlusten infolge Durchbruchs kommen.

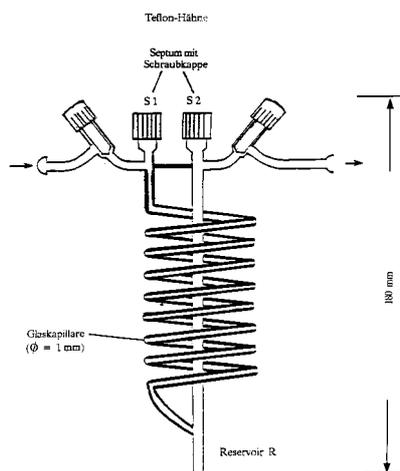


Abb. 23. Kühlfalle.

Die Entnahme des/der Analyten aus der Kondensationsfalle für die anschließende Analyse erfolgt in der Regel durch Lösungsmittellelution. Zusätzlich zu diesem Verdünnungseffekt (Verlust an Empfindlichkeit) besteht die Gefahr von Nebenreaktionen zwischen Lösungsmittel und Analyt. Durch eine direkte Thermodesorption ins Analysegerät würde dies verhindert. Die für eine anschließende gaschromatographische Trennung nötige, pulsformige Probenaufnahme der Kondensate ist aufgrund unzureichender Aufheizraten jedoch nur schwer zu realisieren.

Absorption

Bei der Absorption von gasförmigen Substanzen in Flüssigkeiten muß für eine ausreichende Austauschfläche zwischen Gas und Flüssigkeit gesorgt werden. Dies läßt sich durch in Serie geschaltete Gaswaschflaschen erreichen, die geeignete Luftdüsen am Boden der Behälter besitzen. Eine feine Zerteilung des Luftstroms erreicht man entweder durch spitz ausgezogene Glasrohre (Impinger) oder durch den Einsatz von Glasfritten-Düsen (Abb. 24).

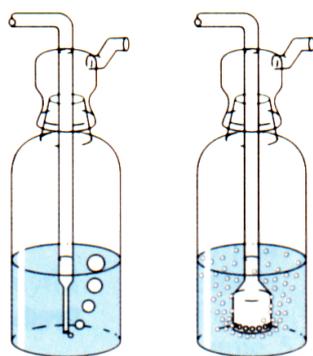


Abb. 24. Impinger- und Glasfritten-Gaswaschflasche.

Eine unzureichende Löslichkeit des Analyten in der vorgelegten Flüssigkeit, unzureichende Gaswaschflaschengeometrie (Düse und „Blubberstrecke“) und zu hohe Gasströme verringern die Effizienz dieses Probennahmeverfahrens. Nachteilig ist ebenfalls die systembedingte, verhältnismäßig große Absorptionsflüssigkeitsmenge, die vor der Quantifizierung von Spurenstoffen in der Regel eingengt oder aus der angereichert werden muß. Dabei können Analytverluste auftreten. Für die Analyse von Haupt- und Nebenprodukten, z. B. durch Absorption und anschließender Titration, ist dieses Verfahren jedoch gut

geeignet. Ein weiteres Problem sind bei Brandgasen die Partikel, die die Düsen verstopfen können. Vorgesaltete Partikelfilter sind daher teilweise erforderlich.

Adsorption

Für die Probennahme von spezifischen Stoffgruppen oder Spurenstoffen aus Gasen bietet sich die selektive Adsorption an festen Adsorbentien, z. B. Harzen, an. Durch die Auswahl eines geeigneten Adsorbens kann eine Vortrennung und selektive Anreicherung aus einer matrixbelasteten Probe erfolgen (solid phase extraktion). Es existieren heutzutage eine Vielzahl maßgeschneiderter kommerzieller Adsorbentien für die unterschiedlichsten Anwendungen. Diese Adsorbentien

- sind einfach zu handhaben,
- sind kompakt,
- besitzen eine hohe Adsorptionseffizienz und
- können direkt am Probennahmeort plaziert werden.

Die Desorption des Analyten vom Adsorber kann thermisch oder durch Lösungsmittel erfolgen und ist im Idealfall zu 100 % quantitativ. Durch die Aufgabe einer Verbindung bekannter Menge auf das Adsorbens vor der Probennahme, die dem Analyten so chemisch ähnlich wie möglich sein sollte, läßt sich für quantitative Analysen die Desorptionsrate – bei weiterer Aufarbeitung die Wiederfindungsrate – für diese Verbindung ermitteln und auf den Analyten übertragen. Dieser Vorgang wird als *Spiken* bezeichnet.

Bei der thermischen Desorption wird das Adsorptionsröhrchen in eine Thermodesorptionseinheit eingespannt, die über eine geheizte Transferline mit dem Analysengerät (z. B. GC) verbunden ist. Durch schlagartiges Aufheizen werden die Analyten desorbiert und direkt in das Analysengerät überführt. Vorteil dieses Verfahrens ist die hohe Empfindlichkeit (kein Verdünnungseffekt) sowie die Reduktion von möglichen Querreaktionen. Nachteilig ist jedoch, daß die Desorption und anschließende Analyse einmalig und bei Bedarf nicht wiederholbar ist. Auch beschränkt die thermische Stabilität von Analyt und Adsorbens den Anwendungsbereich dieses Verfahrens.

Die Lösungsmitteldesorption besteht indes durch die apparativ einfachere Durchführung und die Wiederholbarkeit der Analyse; jedoch ist hier der Verdünnungseffekt durch die eingebrachte Menge an Lösungsmittel von Nachteil.

Kriterien zur Auswahl eines geeigneten Adsorbens bei gegebenem Analyt sind:

- Selektivität,
- Adsorptionskapazität,
- Durchbruchverhalten (Chromatographieeffekte),
- Partikel-Größe (limitiert Flußraten),
- Lösungsmittel-Kompatibilität (bei Lösungsmitteldesorption) und
- thermische Stabilität (bei heißen Brandgasen und Thermodesorption).

Bei der Anwendung von Adsorptionsverfahren sind Verdrängungseffekte, Nebenreaktionen und Kapazitätsgrenzen zu beachten. Es hat sich z. B. herausgestellt, daß bei einigen Kombinationen Analyt/Adsorbens hohe Luftfeuchten (> 50 %) die Sammeleigenschaften und Kapazitäten der Adsorbentien negativ beeinflussen [116]. Bei schwankenden Luftfeuchten sind in diesem Fall keine gesicherten Quantifizierungen durchführbar. Auch kann es bei diesem Probennahmeverfahren zu einer teilweisen oder totalen Verstopfung und einer Abnahme des Flusses durch das Adsorbens kommen. Dies kann durch Rußpartikel oder durch eine Verklumpung von Adsorbensmaterial durch Eintrag von Verbrennungswasser begründet sein. Eine vorherige Filterung durch z. B. lose Quarzwollepfropfen im Einströmbereich der Brandgase wäre im Fall der Rußpartikel geeignet, das Verstopfungsrisiko zu reduzieren. Im Zusammenhang mit dem immer entstehenden Verbrennungswasser muß ein Adsorbens ausgewählt werden, daß nicht aus zu kleinen Partikeln besteht und generell unempfindlich gegen Wasser ist.

Für alle oben beschriebenen Probennahmetechniken – mit Ausnahme der Gasbeutel und evakuierten Gefäße – müssen besonders für leichtflüchtige Analyten die entsprechenden Durchbruchvolumina bekannt sein oder durch geeignete Kontrollmechanismen (z. B. separierter Kontrollbereich am Adsorberröhrchenausgang) auf Durchbruch untersucht werden, um quantitative Informationen abzusichern.

2.3.4 Analysenmethoden

Bei der Auswahl von Analysenmethoden für Brandgase müssen die oben genannten besonderen Eigenschaften von Brandgasen berücksichtigt werden.

Allgemein müssen aufgrund der hochkomplexen Zusammensetzung der Brandgase hochselektive und möglichst auch hochspezifische Methoden zum Einsatz kommen. Stehen diese für den zu untersuchenden Analyten nicht zur Verfügung, muß eine ausreichende Abtrennung der komplexen Matrix vom Analyten während einer Probenaufarbeitung erfolgen.

Die größten Anforderungen müssen an Analysenmethoden für Online-Analytik gestellt werden. Die Methode muß in der Lage sein, die möglicherweise raschen, zeitlichen Konzentrationsänderungen zu detektieren – unbeeinflusst von wechselnden Brandgasfeuchten. Die Sensorik muß hitzebeständig sein und korrosiven Inhaltsstoffen standhalten können. Dies sind Eigenschaften, die sich nur äußerst schwierig mit Meßgeräten realisieren lassen, die in der Regel auf hohe Analytempfindlichkeiten hin optimiert werden.

Bei Offline-Analysen kann eine geschickte Probennahme und Probenaufarbeitung helfen, die oben genannten Anforderungen zu reduzieren und die Meßtechnik zu schützen. Höhere Analytempfindlichkeiten sind durch Aufkonzentrierung und stationäre Meßmethoden erreichbar.

In der ISO TR 9122-3 [117] werden für die chemische Charakterisierung von Brandgasatmosphären für ausgewählte, wichtige Brandgaskomponenten jeweils mehrere geeignete Analysenmethoden beschrieben, bewertet, Problematiken aufgezeigt und eine Referenzmethode genannt.

2.4 Realbranduntersuchungen

Analytische Untersuchungen vor Ort bei einem Realbrand unterliegen einer Vielzahl Restriktionen. In der Regel sollen sie die Einsatzkräfte unterstützen, welche unter hohem Zeitdruck Entscheidungen treffen müssen: Ist die Bevölkerung in der Umgebung des Brandes durch toxische Brandgase so stark gefährdet, daß eine Evakuierung notwendig ist? Wie stark sind die Einsatzkräfte selbst gefährdet?

Es können daher nur Analysenverfahren zum Einsatz kommen, die schnell Ergebnisse liefern und mit möglichst geringem apparativen und personellen Aufwand durchzuführen sind. Auch nur gering geschultes Personal sollte die Analysen durchführen können. Ein weiteres Problem bereitet die repräsentative Probennahme, die bei einem Realbrandfall besonders schwierig durchzuführen ist. Durch das komplexe Zusammenspiel von Abbrand und Ausbreitung der Brandgase (vgl. 2.3.1) haben der Zeitpunkt, die Entfernung und die Richtung der Probennahme relativ zur Windrichtung einen starken Einfluß auf das spätere Analysenergebnis. Wechselnde Temperaturen und Feuchten der Brandgase erschweren zusätzlich die Arbeit des Analytikers.

Diese Vorgaben schränken die Zahl und die Aussagekraft der Analysenergebnisse der einsetzbaren Verfahren stark ein. Es gibt zur Lösung dieses komplexen Analyseproblems unterschiedliche Ansätze. Im Feuerwehralltag haben sich Schnelltests mit Analyse-Röhrchen-Sets (z. B. DRÄGER-Röhrchen) durchgesetzt (s. Abb. 25). Dabei werden schnell und simultan halbquantitative Informationen über einzelne, im Brandfall häufig anzutreffende, problematische Gase gewonnen. Die Drägerröhrchen-Sets 1, 2 und 3 werden üblicherweise bevorratet und erhalten Röhrchen zur Analyse auf typische Rauchgase wie Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid. Darüber hinaus existieren zahlreiche, zum Teil sehr spezielle Analyse-Röhrchen, die vor allem von Werksfeuerwehren im Hinblick auf Chemikalienstörfälle bevorratet werden. Mit Hilfe dieser Schnelltests werden die Einsatzkräfte in einer ersten Gefahrenabschätzung unterstützt. Die dazu geeigneten Meßstrategien und die Abschätzung von Gefährdungspotentialen anhand von Prüfröhrchen wurden diskutiert [118, 119, 120].



Abb. 25. Vor-Ort-Analyse von Brandgasen mit DRÄGER-Röhrchen-Set.

„Unübliche“ toxische Brandgaskomponenten werden mit diesem Verfahren jedoch nicht erfaßt. Eine Analysenmethode, welche auch solche Verbindungen erfassen würde, ist die Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie. In einem Forschungsprojekt wurde die Einsetzbarkeit eines

mobilen GC-MS-Systems für Schnellanalytik bei Chemieunfällen und Bränden untersucht. Das Analysengerät ist auf eine Standard-Rettungstrage montiert und kann z. B. vom Hubschrauber oder Einsatzfahrzeug an den Brandort gebracht werden [121]. Im Rahmen der Studie wurden Probennahmetechniken und weitgehend automatisierte Analysenmethoden entwickelt, die auf spezielle Spektrenbibliotheken zurückgreifen. Bei Problemen mit der Identifizierung von unbekanntem Emissionen können GC-MS-Spektren per Mobil-Datenfunk an Experten zur schnellen Auswertung übertragen werden. Seit 1998 werden entsprechend ausgerüstete Systeme in Feldversuchen bei der Feuerwehr Frankfurt und Mannheim [122] und beim Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt erprobt und kommen bei Großbränden und Stofffreisetzungen aller Art zum Einsatz.

Trotz der Fortschritte auf dem Gebiet der Realbranduntersuchungen ist eine systematische Untersuchung der qualitativen Brandgaszusammensetzung auf diesem Weg nicht zu erreichen. Für eine fundierte qualitative Analyse ist der zur Verfügung stehende Untersuchungszeitraum unzureichend. Quantitative Analysen im Hinblick auf Gesamtemissionen einzelner Brandgaskomponenten sind auf diesem Weg gleichfalls unrealisierbar, da ein offenes System vorliegt. Der Ort und Zeitpunkt der Probennahme (Entfernung zum Brandherd, beprobte Brandphase), die Windverhältnisse und die Abbrandrate sind nur einige Parameter, die die gemessenen Konzentrationen beeinflussen und z. B. eine Abschätzung der Gefahrensituation für Anwohner oder eine Extrapolation auf die Gesamtemissionsmenge außerordentlich erschweren. Die grundsätzlichen Schwierigkeiten bei der Probennahme und der „öffentlichen Interpretation von Meßergebnissen im Spannungsfeld zwischen Sorglosigkeit und zunehmender Umwelthysterie“ analysierte *D. Trepsch* [123].

2.5 Brandprüfungen und -simulationen

2.5.1 Allgemeines

Der Begriff *Brandprüfung* bezeichnet Prüfverfahren, die brandrelevante Parameter von Materialien bestimmen sollen. Werden Brände simuliert, mit dem Ziel einen „natürlichen“ oder besser typischen Brand nachzustellen und zu untersuchen, so werden für diesen Vorgang eher die Begriffe *Modellbrand* oder *Brandsimulation* (engl. model combustion oder fire simulation) benutzt. Der Begriff *Brandtest* (engl. fire test) umfaßt die beiden nicht immer strikt zu trennenden Bereiche. Das bei einem Modellbrand verwendete *Brandmodell* (engl. fire model) bezeichnet nach ISO 13344 eine Laborverbrennungsapparatur und die Bedingungen unter denen sie betrieben wird. Es determiniert den Brandtyp oder die Brandphase, die durch den nachgestellten Brand überwiegend repräsentiert wird (z. B. Entstehungsbrand). *Brandmodell* wird leider weiterhin aber auch als Begriff für Gleichungssysteme verwendet, die zum Zwecke der rechnerischen Brandsimulation mittels Computer aufgestellt werden (engl. ebenfalls fire model).

In der Vergangenheit wurden in hochtechnisierten Ländern voneinander unabhängig zahlreiche Brandtests, meist zur Bestimmung brandrelevanter physikalischer Parameter von Materialien, entwickelt [124]. Mit Hilfe der Prüfverfahren werden „Materialeigenschaften“, wie z. B. Entflammbarkeit, Flammenausbreitungsgeschwindigkeit oder die sich entwickelnde maximale Rauchgasdichte bei einer normierten Brandraumgeometrie, Probengeometrie und Prüfbedingungen, gemessen. Die weite Spanne der Verfahren reicht von Tests in Apparaturen im Labormaßstab (engl. small scale fire tests) bis hin zu Großbrandversuchen (engl. large scale fire tests) im Wohnungsmaßstab oder simulierten Großbränden in eigens errichteten Brandhäusern [125].

Im Rahmen der zunehmenden Globalisierung wurde festgestellt, daß die in den verschiedenen Nationen entwickelten Prüfverfahren zur Charakterisierung des Brandverhaltens von Materialien oftmals keine vergleichbaren Ergebnisse liefern. Während bei einem Brandtest Material A durchfällt und Material B besteht, kann ein anderes Prüfverfahren mit einem ähnlichen Prüfziel ein entgegengesetztes Bild liefern. Die Erläuterungen zu der Parameterabhängigkeit von Verbrennungsprozessen (vgl. Kap. 2.2.3 und folgende) und die Erfahrungen mit Brandsimulationsapparaturen zeigen, daß auch die Brandraum- und Probengeometrie beim Modellbrand einen wichtigen Beitrag zum Brandverhalten von Materialien liefern. Diese Tatsache erschwert die Vergleichbarkeit von Ergebnissen aus unterschiedlichen Prüfapparaturen und verhinderte bisher eine internationale Standardisierung von Brandtests.

Einige ausgewählte Brandtestapparaturen und ihre Vor- und Nachteile sind nachfolgend erläutert.

2.5.2 Brandprüfungen im Labormaßstab

Limitierender Sauerstoff-Index-Test (LOI oder OI)

Ein aufgrund seiner einfachen Durchführung vielfach angewandter Brandtest erfolgt auf Grundlage der ISO 4589. Mit diesem Prüfverfahren wird der minimale Prozentanteil von Sauerstoff in einem

Sauerstoff/Stickstoff-Gasgemisch bestimmt, der gerade noch ein kerzenartiges Brennen eines Materials unter den vorgegebenen Prüfbedingungen unterstützt. Dazu wird eine Probe mit definierten Außenmaßen und definiertem Probenhalter in einem oben offenen Glaszylinder positioniert, von unten her mit dem Gasgemisch umströmt und von oben mit einer Brennerflamme angezündet (Abb. 26). Anschließend wird die Gaszusammensetzung solange variiert, bis die Sauerstoffgrenzkonzentration ermittelt ist, ab der die Flamme erlischt. Diese Grenzkonzentration wird als Volumenanteil Sauerstoff in dem Sauerstoff/Stickstoff-Gasgemisch als LOI- oder OI-Wert in der Regel in Prozent angegeben.

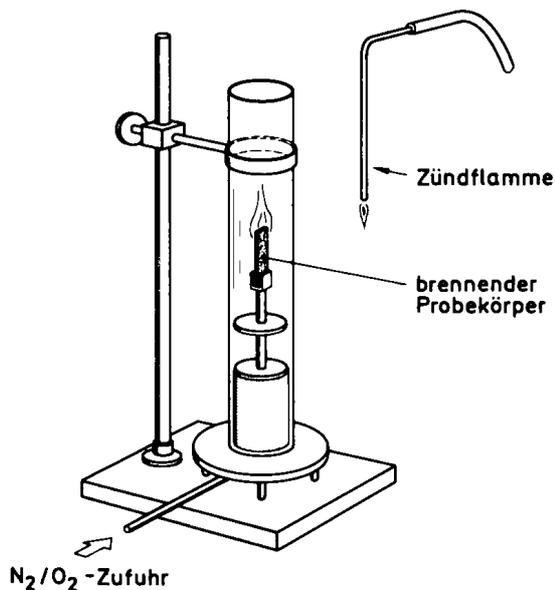


Abb. 26. Limitierender Sauerstoff-Index-Test.

Der Test ist gedacht für die Qualitätskontrolle von Materialien, besonders im Hinblick auf Flammenschutz von Polymeren, und für Forschung und Entwicklung. Er wird entgegen seiner Bestimmung oft für eine Abschätzung des Brandverhaltens eines Materials eingesetzt, für die er nicht ausreicht. Es muß bedacht werden, daß der LOI-Wert keine Materialkonstante ist und nur unter den Bedingungen des Prüfverfahrens gilt. So haben Untersuchungen an dem Prüfverfahren gezeigt, daß die ermittelten LOI-Werte signifikant von der Gastemperatur, der Probentemperatur oder der Wärmeleitfähigkeit des Inertgases abhängen. Dies wurde in der ISO-Norm berücksichtigt und so kann der Test bei 23 °C (Part 2) oder in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 150 °C (Part 3) durchgeführt werden. Über die Variation der Temperatur kann ermittelt werden, bei welcher Temperatur die Probe in normaler Luft (20,9 % Sauerstoffgehalt) gerade noch kerzenartig brennt.

Die LOI-Werte ausgewählter Materialien gibt die wieder Tab. 16, die ausgewählter Elastomere Tab. 20.

Es wurde wiederholt versucht, LOI-Werte mit anderen Materialeigenschaften, wie z. B. dem Heizwert [126], zu korrelieren. *D. W. VanKrevelen* fand eine empirische Formel die den Gewichtsanteil an verkohltem Rückstand bei einer Pyrolyse bei 850 °C (CN, engl. char number) mit dem LOI-Wert verknüpft, soweit die Pyrolyseprodukte des Polymers Flammenreaktionen nicht inhibieren:

$$\text{LOI} [\%] = 17,5 + 0,4 \cdot \text{CN} [\%] \quad (30)$$

Tab. 16. LOI-Werte ausgewählter Materialien.

| Material | LOI % |
|------------------------|------------------|
| Wasserstoff | 5,4 |
| Kohlenmonoxid | 7,6 |
| Ethylen | 10,5 |
| Cyclohexan, Benzol | 13 |
| Polyethylenoxid | 15 |
| Paraffinwachs | 16 |
| Polyethylen | 17 |
| Polypropylen | 17 |
| Polyisobutylen | 18 |
| Polystyrol | 18 |
| Polyvinylfluorid | 23 |
| Polycarbonat | 26–28 |
| Polyvinylchlorid | 45–49 |
| Kohlenstoff, porös | 56 |
| Kohlenstoff, Elektrode | 64 |
| Polytetrafluorethylen | 95 |

DIN 4102

In Deutschland werden Baustoffe nach DIN 4102 Teil 1 geprüft. Anhand der dort beschriebenen Prüfverfahren erfolgt die Einteilung von Baustoffen in die Baustoffklassen

- A1, A2 – nichtbrennbar und
- B1 – schwerentflammbar, B2 – normalentflammbar und B3 – leichtentflammbar.

Das Prüfverfahren beinhaltet u. a. einen Kleinbrennertest, bei dem ein Prüfkörper mit einer Neigung von 45° mit einer 20 mm langen Flamme beflammt wird. Für die Baustoffklasse A muß eine Toxizitätsprüfung der Brandgase nach DIN 53436 durchgeführt werden, die nachfolgend beschrieben ist.

DIN 53436

Der Brandtest nach DIN 53436 ist eines der wenigen Prüfverfahren, das das Näherkommen einer Flammenfront simuliert. Bei diesem Prüfverfahren (Abb. 27) wird der Prüfkörper mit definierten Außenabmessungen in einer Küvette in einem waagerechten Quarzrohr vorgelegt. Nach der Einstellung eines Luftstromes von 300 L/h (bzw. 100 L/h gemäß Teil 3 der Prüfnorm) wird ein Ringofen mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit von 10 mm/min entgegen der Strömungsrichtung über den Prüfkörper gefahren, der sich dann langsam mit einer definierten Heizkurve bis zur eingestellten Temperatur erhitzt und thermooxidativ zersetzt – je nach Probe und Ofentemperatur mit Selbstentzündung und sichtbarer Flammenbildung. Durch das langsame Fortbewegen des Ofens und der Zersetzungsfront über den Probenkörper erreicht man kurzfristig einen quasi-stationären Zustand. Die entstehenden Brandgase werden bei der Toxizitätsprüfung in Tier-Expositions-Kammern geleitet (bei Teil 3 mit 200 L Frischluft/h verdünnt), in denen pro Versuch mindestens 5 Ratten 30 min exponiert werden. Am Versuchsende wird der

COHb-Wert im Blut der Versuchstiere sowie deren Todesrate innerhalb von 14 Tagen Beobachtungszeit ermittelt.

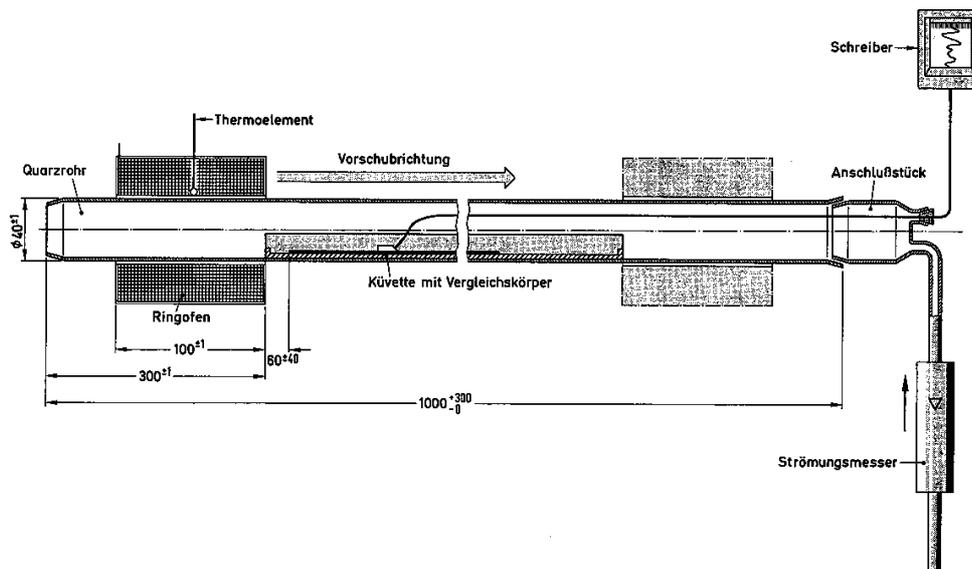


Abb. 27. Zersetzungsapparatur nach DIN 53436.

Zahlreiche Toxizitätsuntersuchungen, aber auch chemische Analysen von Brandgasen [127, 128, 129], wurden mit dieser genormten Apparatur durchgeführt.

Bei der Zersetzung von Proben kann es vorkommen, daß sich nach Selbstentzündung über der Probenoberfläche eine Flammenfront mit größerer Geschwindigkeit als der Ofenvorschubgeschwindigkeit ausbreitet. Dies hätte eine beschleunigte Zersetzungsrate und erhöhte Brandgaskonzentrationen zur Folge. Eine Sektionierung der Probe wäre in diesem Fall notwendig, um mit anderen Proben vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

2.5.3 Großbrandversuche

Um möglichst reale Brandszenarien zu generieren, werden in Brandräumen originalgetreu aufgebaute Wohnungseinrichtungen entflammt oder in Brandhäusern Lagergut entzündet [130]. Solche Großbrandversuche kommen „dem Realbrand“ ziemlich nahe und es lassen sich so physikalische Parameter, wie die Rauchentwicklung beim Brand von Baustoffen in verbauter Form, realitätsnah testen. Solche Großbrandtests sind aber mit einer zeitintensiven Vorbereitung, immensen Kosten und Umweltschutzaufgaben für die Durchführung und anschließende Entsorgung verbunden. Sie können aus diesen Gründen meist nur einmalig durchgeführt werden und eignen sich daher nicht für systematische Untersuchungen.

2.5.4 Brandsimulationsapparaturen für Brandgasanalysen

Ein Modellbrandversuch im Original-Maßstab und -Ausmaß der zu untersuchenden Probe ist realitätsnäher als Simulationen, die von diesem Ideal abweichen. Für Untersuchungen an Brandgasen aus Großbränden erscheint es daher zunächst erstrebenswert zu sein, systematische Großbrandversuche in einer „Original-Konfiguration“ durchzuführen.

Abgesehen von den oben geschilderten ökonomischen und ökologischen Komplikationen einer solchen Vorgehensweise sind Großbrandversuche für chemisch-analytische Untersuchungen von Brandgasen nur bedingt geeignet, da das Problem einer repräsentativen Probennahme hier nicht gelöst ist. Bei Auffang-einrichtungen für Brandgase in Form von Kaminen über dem Brandherd variiert mit schwankenden Abbrand- und Brandgasemissionsraten die Probennahmeeffizienz. Außerdem kondensieren in einem solchen offenen System der entstehende Ruß und halbflüchtige Verbindungen in kalten Bereichen der Brandräume und sind damit für eine Analyse verloren. Reproduzierbares Arbeiten für systematische qualitative und quantitative Untersuchungen wird dadurch unmöglich.

Es ist daher notwendig, kompaktere Systeme zu verwenden. *W. Merz et al.* [8] haben weitere spezielle Anforderungen aufgestellt, die Simulationsapparaturen zur umfassenden und richtigen Brandgasanalyse erfüllen sollten:

- Die Verbrennungen sollten unter definiert regelbaren Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Sauerstoffangebot in der Verbrennungsluft und Verweilzeit der gebildeten gasförmigen Produkte in der heißen Zone durchzuführen zu sein.
- Die Betriebsbedingungen sollten sich an den Erfordernissen der analytischen Probennahme orientieren.
- Die Größe der Apparatur sollte im Labormaßstab liegen.
- Die verwendeten Brandgutmassen sollten keine erhöhten Sicherheitsanforderungen im Labor erzwingen.

Mit Apparaturen, die diese Vorgaben erfüllen, sollte man prinzipiell in der Lage sein, in systematischen Studien qualitative und quantitative Brandgasanalysen auf höherem Qualitätsniveau durchführen zu können.

Nachfolgend sind einige ausgewählte Apparaturen beschrieben, die für eine chemische Analyse von Brandgasen entwickelt wurden.

Bayer-ICI-Shell-Apparatur

Eine Apparatur, die die oben gestellten Anforderungen weitgehend erfüllt, stellt die Bayer-ICI-Shell-Apparatur (BIS-Apparatur) dar (Abb. 28). Hierbei handelt es sich um ein Quarzrohr in einem waagerechten, stationären Röhrenofen. Das Quarzrohr wird vom Ofen auf eine vorgegebene Temperatur gebracht und dabei von einem definierten Luftstrom durchströmt. Nach Abwarten eines thermischen Gleichgewichts wird die Probe mittels eines Porzellanschiffchens in das beheizte Quarzrohr eingebracht. Es kommt zu einem schnellen Aufheizen der Probe und einer thermooxidativen Zersetzung. Je nach Probe und Ofentemperatur entzündet die Probe nach wenigen Sekunden infolge Selbstentzündung. Die entstehenden Brandgase werden durch den kontinuierlichen Luftstrom aus der heißen Zone zur Probennahmeeinrichtung gespült. In weiten Grenzen können die Ofentemperatur, die Ventilation (beeinflusst Luftversorgung und Verweilzeit der Brandprodukte im Ofen), die Zusammensetzung des durchströmenden Gasgemisches (z. B. reduzierter Sauerstoffanteil) und die Probenkörpermasse und -zerteilungsgrad variiert werden. Die Variationsbreite der Parameter wird in der Praxis jedoch vor allem durch die verwendete Probennahme- und Analysenmethode beschränkt.

Ein Hauptproblem bei der Versuchsdurchführung ist die Öffnung der Apparatur und die dadurch bedingte Störung der thermischen Gleichgewichte sowie der Luftströmung beim Einbringen der Probe. Zur Umgehung dieses Problems, wurde ein auf Magnetismus beruhendes Verfahren erdacht. Dabei wird an dem Porzellanschiffchen ein Magnet mit einem Verlängerungsstab befestigt. Das mit Probenmaterial gefüllte Schiffchen wird außerhalb des Ofens ins Quarzrohr plaziert und nach dem Verschließen der Apparatur und dem Abwarten einer Gleichgewichtseinstellung mit einem weiteren äußeren Magneten in die Ofenmitte verbracht. Da die Ofentemperatur vorgegeben wird, spricht man im Zusammenhang mit der Temperatur von einem statischen Verfahren.

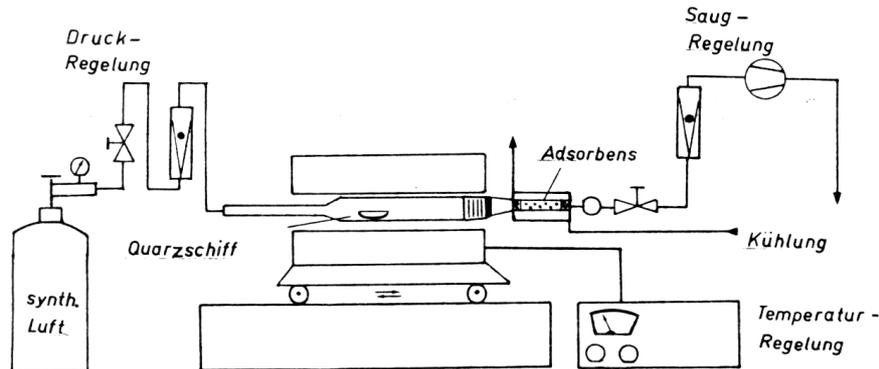


Abb. 28. Bayer-ICI-Shell-Apparatur.

Ein dynamisches Verfahren ist die Zersetzung in der oben beschriebenen DIN 53436-Apparatur, die der BIS-Apparatur ähnelt. Im Vergleich zur BIS-Apparatur existiert hier jedoch ein weiterer variierbarer Versuchsparameter: in Abweichung von der Norm läßt sich die Ofenvorschubgeschwindigkeit und damit die Dynamik der Zersetzung beeinflussen. Mit ihrem genormten Aufbau lassen sich die genannten Anforderungen an eine Apparatur zur Brandgaserzeugung im Hinblick auf Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit von Ergebnissen mit Literaturwerten besser erfüllen als bei der BIS-Apparatur.

VCI-Apparatur

BAYER, BASF und HÖCHST entwickelten für den VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE (VCI) eine Brandsimulationsapparatur (VCI-Apparatur), die sich für analytische Brandgasuntersuchungen unter Erfüllung der oben genannten Anforderungen eignen sollte [8]. Um das zu erreichen, wurde im Unterschied zu den oben beschriebenen Apparaturen eine abweichende Ofenkonstruktion und eine besondere Probenzuführung gewählt (Abb. 29).

Das Verbrennungsrohr ist hier senkrecht angeordnet und die Proben werden mittels kleiner Quarznäpfchen, in der die Proben mit Quarzwolle abgedeckt sind, über eine Schleuse in den Ofen eingebracht. Die Luftströmung und die thermischen Bedingungen in der Apparatur werden dabei nicht wesentlich gestört. Die Quarznäpfchen fallen bei der Original-Apparatur direkt in die heiße Zone des Ofens auf eine eingesezte Glasfritte, wo sie sich schlagartig aufheizen und thermooxidativ zersetzen, je nach Probe und Ofentemperatur wenige Sekunden nach Einschleusung unter Selbstentzündung. Die entstehenden Brandgase werden von der von oben einströmenden Luft durch die Fritte und durch den Ofen zum Probennahmesystem am Ofenausgang gespült. Dabei passieren sie zweimal die heiße Zone des Ofens durch zwei ineinander gestellte Quarzrohre, die als Umlenkeinheit dienen. Durch diese verlängerte

Verweilzeit in der heißen Ofenzzone und dem räumlich begrenzten Strömungsspalt erzielt man eine stärkere Einwirkung der eingestellten Ofentemperatur auf die Verbrennungsprodukte im Vergleich zu anderen Apparaturen. Die quantitative Reproduzierbarkeit sollte aufgrund der Probenzufuhr über eine Schleuse ebenfalls gut sein. Auch hier handelt es sich um ein statisches Verfahren in Hinblick auf die voreingestellte Temperatur.

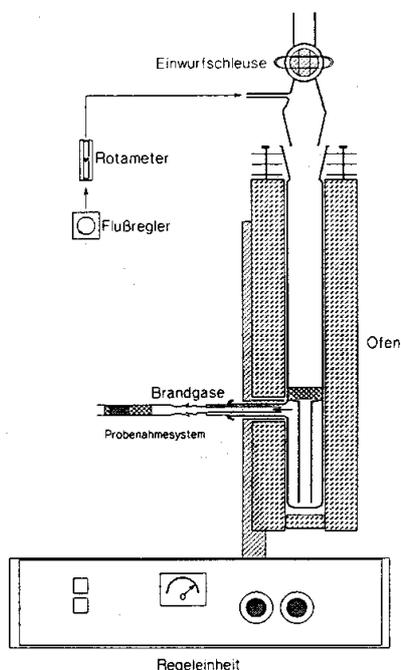


Abb. 29. VCI-Apparatur.

In der Praxis hat sich gezeigt, daß die Glasfritte leicht verstopft. Als Austausch für eine Glasfritte bietet sich ein Quarzwollepfropfen an, der bei Bedarf vom Anwender leicht ausgetauscht werden kann.

Es wurden weitere Apparaturen entwickelt, die sich für analytische Brandgasuntersuchungen eignen.

R. Kübler, E. Schlumpf und C. Büchel entwickelten für CIBA-GEIGY eine Apparatur mit waagrechtem Röhrenofen mit zwei Heizzonen und Probennahmeeinrichtung und verglichen die Apparatur mit anderen hier genannten Apparaturen [131].

Von R. Denig wurde eine Mikroverbrennungsapparatur konstruiert, die sich direkt auf den Injektor eines GCs montieren läßt [132]. Bei der Kopplung dieser Apparatur mit GC-MS lassen sich auch sehr reaktive Brandgaskomponenten online charakterisieren.

Eine Apparatur im Technikumsmaßstab für flüssige Proben wurde von R. Römer und G. Hemmer konstruiert [59]. Mit ihr lassen sich Luftüberschußzahlen von $\lambda = 1$ bis $\lambda = 5$ einstellen.

Scale-up Problematik

Zur systematischen Erforschung von Brandverhalten und Brandgasemissionen von Materialien kann aus den oben geschilderten Gründen nicht auf Realbrände oder regelmäßige Großbrandversuche zurückgegriffen werden. Es bleibt nur die Brandsimulation im Labormaßstab.

Wie beschrieben haben bei Brandsimulationen im Labormaßstab, ebenso wie bei größeren Maßstäben, außer der chemischen Zusammensetzung der Probe weitere Variablen, wie z. B. die Brandparameter, die Probenkörper- und die Brandraumgeometrie, einen Einfluß auf die Art und Menge gebildeter Produkte. Ebenso verändert sich beim Übergang von kleineren zu größeren Brandmaßstäben das Brandverhalten, was z. B. mit der zunehmenden Turbulenz der Flammen erklärt werden kann (vgl. Kap. 2.2.4). Dadurch werden Vergleiche zwischen Ergebnissen aus unterschiedlichen Apparaturen des gleichen Simulationsmaßstabes und auch die Extrapolationen auf einen Großbrand immens erschwert.

In der Vergangenheit wurde von verschiedenen Kritikern behauptet, mit Modellbrandversuchen im Labormaßstab wäre man generell nicht in der Lage, einen „natürlichen“ oder realen Wohnungs- oder Großbrand nachzustellen. Die Kritik war begründet, denn es waren keine Studien zur Charakterisierung typischer Brände und der Übertragbarkeit von Kleinbrandversuchen auf größere Maßstäbe durchgeführt worden. Wie beschrieben ist man beim Abschätzen von Brandgasemissionen auf Kleinbrandversuche angewiesen. Daher mußte diese These überprüft und gegebenenfalls fundiert widerlegt werden. Dazu waren zwei Fragen zu klären:

1. Was für Bedingungen herrschen bei einem typischen Brand?
2. Lassen sich mit einem Kleinbrandversuch diese typischen Brandbedingungen nachstellen?

„Jeder Brand ist anders“ ist ein geflügeltes Wort der Feuerwehr und mag verdeutlichen, welche Anstrengungen unternommen werden mußten, bis es auf internationaler Ebene zu einer Einigung und Definition eines typischen Brandes gekommen ist. 1989 erschien mit der ISO TR 9122-1 [133] ein technischer Report vom Typ 2. Ein derartiger Report der ISO ist eine Zusammenfassung von internationalem Expertenwissen zu einem Thema, welches weiterhin technisch entwickelt wird und weiterer Erforschung bedarf. In dem Report hat die Arbeitsgruppe *ISO/TC 92* versucht, sechs typische Brandphasen, die bei realen Bränden auftreten, anhand von wenigen Parametern, wie z. B. dem CO_2/CO -Verhältnis, zu charakterisieren (vgl. Tab. 8).

Desweiteren wurden Studien durchgeführt, die sich grundsätzlich und fundiert mit der Korrelierbarkeit von Brandtestatmosphären, die durch verschiedene Prüfapparaturen erzeugt werden, [134, 131] oder der Korrelierbarkeit von Kleinbrandatmosphären zu Großbrandatmosphären [135, 59] beschäftigen.

Während es in diesen Studien bei einigen Apparaturen gelang, gute Übereinstimmungen zwischen der Zusammensetzung der simulierten Brandatmosphäre und den beprobten Atmosphären von Realbränden oder Großbrandversuchen nachzuweisen, gelang es bei anderen Apparaturen auch unter Ausnutzung der Variationsbreite einstellbarer Verfahrensparameter nicht, reale Brandatmosphären nachzustellen.

Bei einigen Apparaturen stellte sich heraus, daß bei der Versuchsdurchführung unter Verwendung der bis dahin üblichen Brandparametersätze in den Testatmosphären Brandgaskonzentrationen auftraten, die tendenziell höher waren als bei Großbrandversuchen oder untersuchten Realbrandatmosphären. Man schloß daraus, daß bei diesen Kleinbrandversuchen zu starker Luftmangel geherrscht haben mußte. Dies hätte einen verringerten Abbrand und im Gegenzug überhöhte Brandgaskonzentrationen zur Folge gehabt.

Es wurde daraufhin versucht, die Luftversorgung bei Kleinbrandversuchen im Labormaßstab zu charakterisieren. Bei stationären Bränden wird zur Charakterisierung des Luftangebots in der Verbrennungszone der λ -Wert oder vereinfacht das CO_2/CO -Verhältnis in der Brandatmosphäre ermittelt. Diese wichtigen Kenngrößen lassen sich jedoch bei Verbrennungen im Labormaßstab in der Regel nicht bestimmen, da sich keine ausreichend lange andauernden, stationären Brandzustände einstellen. Das Verhältnis des Luftangebots, repräsentiert durch den eingestellten Luftstrom während der in der Regel kurzen Versuchsdauer, zum stöchiometrischen Luftbedarf der Probe würde hier keine sinnvollen Ergebnisse liefern. Der bei der kurzzeitigen Verbrennung unter meist laminarer Luftströmung zur Verfügung stehende Sauerstoff kann durch den beschränkten Massentransport nur aus einem Raumelement der unmittelbaren Nachbarschaft des Brennstoffs kommen und ist daher geringer, als durch die Luftzufuhr suggeriert wird.

Ausbrandgrad λ' bzw. α'

N. Sistovaris et al. haben dieses Problem erkannt und einen interessanten Lösungsweg zur Charakterisierung des Luftangebots und der Verbrennungseffizienz bei Kleinbrandversuchen publiziert [134]. In Anlehnung an den λ -Wert bei technischen Verbrennungen definierte er einen λ' -Wert, der durch das Verhältnis der während des Verbrennungsexperiments aufgenommenen Sauerstoffmenge zu der nötigen Sauerstoffmenge für eine vollständige stöchiometrische Verbrennung gebildet wird.

Die aufgenommene Sauerstoffmenge $O_{2 \text{ gef.}}$ wird „post-experiment“ aus den Mengen gebildeten Kohlenmonoxid und Kohlendioxid bestimmt. Die für eine stöchiometrische Verbrennung benötigte Sauerstoffmenge $O_{2 \text{ theo.}}$ kann aus dem Gesamt-Kohlenstoffgehalt der eingesetzten Probe und auf Basis der Reaktion $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$ ermittelt werden. Werden die beiden Stoffmengen zueinander ins Verhältnis gesetzt, dann erhält man den Ausbrandgrad λ' :

$$\lambda' = \frac{O_{2 \text{ gef.}} (\text{aus } \text{CO}_2 \text{ und } \text{CO})}{O_{2 \text{ theo.}} (\text{C} \rightarrow \text{CO}_2)} \quad . \quad (31)$$

λ' kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Ein λ' -Wert von 0 bedeutet, daß kein Sauerstoff aufgenommen wurde, was einem Pyrolyseprozeß entsprechen würde. Bei einem λ' -Wert von 1 wäre der gesamte eingesetzte Kohlenstoff in Kohlendioxid umgesetzt worden und die Verbrennung wäre idealstöchiometrisch erfolgt. Enthält das Brandgut zu berücksichtigende Mengen an Schwefel, so kann der Parameter im Zähler um die in Form von SO_2 und SO_3 aufgenommene Sauerstoffmenge und im Nenner durch die für die Reaktion $\text{S} \rightarrow \text{SO}_3$ theoretisch benötigte Sauerstoffmenge erweitert werden.

Der Parameter λ' beschreibt die Verbrennungseffizienz und kann auch als ein modifizierter Ausbrandgrad betrachtet werden. Aufgrund üblicher Benennungsweisen in der Literatur mag es daher gerechtfertigt sein, diesen Wert mit α' anstelle von λ' zu bezeichnen. In dieser Arbeit wird dieser Parameter jedoch durchgängig mit λ' bezeichnet.

Durch den Vergleich von fremden und eigenen Ergebnissen aus Kleinbrandversuchen in den oben genannten Apparaturen mit Freibrandversuchen – brennende Flüssigkeitsspiegel von 1 und 10 m² Oberfläche – von *R. Römer* und *G. Hemmer* [59] wurde postuliert, daß bei offenen Freibränden in den Brandgasen ein $\lambda' > 0,9$ herrscht und Schwelbrände λ' -Werte von $< 0,8$ besäßen. Bei der Simulation

dieser Brandzustände im Labormaßstab sind diese Werte durch Variation der Verfahrensparameter einzustellen.

Der λ' -Wert bildet darüberhinaus die essentielle Grundlage für Vergleiche der Luftangebote und der Verbrennungseffizienzen bei Modellbränden in einer Apparatur mit verschiedenen Brandparametersätzen und in verschiedenen Apparaturen – auch unterschiedlichen Brandmaßstabs. Bei Substanzen mit bekanntem Kohlenstoffgehalt läßt sich λ' mit geringem Aufwand bestimmen und ermittelte Brandgaskonzentrationen können vor dem Hintergrund der Verbrennungseffizienz betrachtet werden. Um die Aussagekraft von Ergebnissen aus Modellbrandversuchen generell zu erhöhen, ist es wichtig, das verwendete Brandmodell zu charakterisieren – besonders das Luftangebot/die Verbrennungseffizienz bei quantitativen Untersuchungen. Der λ' -Wert ist dazu ein probates Mittel.

Der Arbeitskreis „Brandgase“ im Ausschuß für gefährliche und umweltrelevante Stoffe (AGUS) des VCI hat die Ergebnisse aus den oben genannten Studien und dem technischen Report der ISO zusammengefaßt und zwei Jahre später Empfehlungen zur Erzeugung von Brandgasen im Labormaßstab für eine Abschätzung potentieller Schadgasemissionen im Brandfall gegeben [136]. Dort wurden für einige Brandsimulationsapparaturen Parametersätze zur Simulierung von Brandphasen gemäß Tab. 8 aufgelistet. Ebenso wurden die Anwendungsgebiete angegeben, für die die Apparaturen vorzugsweise geeignet sind (Tab. 17).

Tab. 17. Betriebsbedingungen und Anwendungsgebiete für Brandsimulationsapparaturen.

| Apparatur | Einwaage mg | Temperatur °C | Luftstrom L/min | Brandzustand nach ISO/TC 92 | Anwendungs- gebiet (vorzugsw.) |
|--------------|----------------|------------------|--------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| VCI | 2 | 950 | 0,4 | 3b | Chemikalien |
| | 25 | 600 | 0,4 | *) | |
| MICRO | 0,05 | 950 | 0,05 | 3b | Chemikalien |
| | 0,2 | 600 | 0,05 | 1b | |
| DIN 53436 | < 5000 | 950 | 5 | 3b | Werkstoffe |
| | > 5000 | 600 | 1 | 3a | |
| CIBA-Geigy | 30 | 950 | 3 | 3b | Chemikalien/ Werkstoffe |
| | 300 | 600 | 3 | 3a | |
| Römer/Hemmer | < 10000 | | < 300 | 3b | Flüssigkeiten |

*) stoffabhängig, überwiegend thermische Zersetzung unter Sauerstoffmangel

Nach Aussagen des Arbeitskreises ist ein vollentwickelter Brand durch ein CO_2/CO -Verhältnis von 10 bis 100 und einen Ausbrandgrad λ' von 0,955 bis 0,995 gekennzeichnet. Die Kohlenstoffausbeute, der Umwandlungsgrad des im Brandgut enthaltenen Kohlenstoffs zu CO bzw. CO_2 , solle 1,0 betragen.

2.6 Elastomerbrände

2.6.1 Historie

Elastomere fanden und finden aufgrund der hohen Verbrennungsenthalpien Verwendung als Brennstoff. Die Ureinwohner Mittelamerikas stellten im ersten Jahrtausend vor Christus bereits (stark rauchende) Gummi-Fackeln her und die Zementindustrie schätzt noch heute den hohen Heizwert von Altreifen für die Unterhaltung ihrer Hochofenprozesse. Mischungen aus Butadienkautschuk mit Perchloraten wurden in der Vergangenheit als Raketentreibstoff für Feststoffraketen verwendet. Neben diesen Nutzfeuern gab es in der Vergangenheit jedoch zahlreiche unkontrollierte Verbrennungen von Elastomeren.

Brände bei Gummiherstellern und Zulieferern

Zahlreiche negative Erfahrungen mit der guten Brennbarkeit und den intensiven Freisetzen von Hitze und Brandprodukten hat die gummiverarbeitende Industrie in der Vergangenheit sammeln müssen. Brände auf Werksgeländen sind bei vielen Gummiherstellern nur unzureichend publiziert. Es ist jedoch bekannt, daß die meisten Hersteller bereits Brände im Rohstofflager, in der Nähe der Maschinen (durch in Brand geratenes Halbzeug) oder im Endproduktlager zu verzeichnen hatten. Als Brandursache konnten lokale Überhitzungen, aber oft auch Brandstiftung ermittelt werden.

In Rohstofflagern kann es zusätzlich zur Selbstentzündung von Rohpolymeren kommen. Dies wird durch überschüssige Reaktionswärme aus Vernetzungsreaktionen hervorgerufen, die innerhalb bestimmter Polymere stattfinden können, wenn sie gegen diese Reaktionen nicht ausreichend stabilisiert wurden. Zu einer solchen Selbstentzündung neigt z. B. Polybutadien mit einem ausreichenden Anteil 1.2-verknüpfter Monomereinheiten und Polynorbornen.

- Im Werksbereich der Firma METEOR in Bockenheim, einem Hersteller technischer Gummiprodukte, geriet 1997 das Abluftsystem in Brand und verursachte einen Schaden in Höhe von ca. einer Million DM. Es stellte sich heraus, daß halbflüchtige Emittenten bei der Gummiherstellung in den Rohren des Abluftsystems auskondensiert waren, die infolge einer lokalen Überhitzung mit schneller Flammenausbreitung abbrannten.
- In den 1970er und 1980er Jahren brannten im Hamburger Hafen Lager mit 300 t und mit 3000 t importierten Naturkautschuk-Ballen. Lösversuche der Feuerwehr mißlangen und verflüssigter NR floß brennend durch die Lagerhallen. Beim ersten Brand konnte nur mit Mühe ein angrenzendes Tanklager vor Flammenübergriffen geschützt werden. Im Umfeld gelagerte Neuwagen trugen durch Rußkondensationen schwere Lackschäden davon und erhöhten die Schadenssumme beträchtlich. Beim zweiten Fall flossen große Mengen brennenden NRs in die Kanalisation und verhinderte u. a. den Abfluß des Löschwassers. Hohe Brandfolgeschäden waren zu verzeichnen.
- Im Außenbereich des CONTINENTAL-Werks Hannover-Limmer geriet 1965 ein Reifenstapel in Brand (wahrscheinlich eine dort deponierte Fehlcharge). Der Brand dauerte zwei Wochen, in denen zahlreiche Feuerwehrleute zum Einsatz kamen (Abb. 30).



Abb. 30. Reifenbrand im CONTINENTAL-Werk Hannover-Limmer, 1965.

Brände in Reifenlagern und -deponien

Umfangreichere Dokumentationen zu Elastomerbränden existieren über Reifenbrände in Reifenlagern, auf den Geländen von Altreifenverwertern und Altgummidepoien. Diese von weitem sichtbaren Großbrände geraten leicht in das öffentliche und Medien-Interesse. Einige Zwischenfälle in Deutschland sind nachfolgend angegeben.

- Eine illegale Reifendeponie mit ca. einer Million Reifen geriet 1999 bei Lübz, Stendal in Brand. Auf ca. 10 000 m² brannten 100 000 Reifen ab, Löschversuche blieben erfolglos (Abb. 31). Während der Vollbrandphase wurden Schwefeloxide nachgewiesen; bei dem vergeblichen Löschversuch des Schwelbrandes nach drei Tagen wurde „Schwefelgestank“ wahrgenommen.



Abb. 31. Löschversuche beim Brand einer illegalen Reifendeponie bei Stendal, 1999.

- In einem Außenlager für Endprodukte des Elastomerherstellers CONTINENTAL im hessischen Korbach gerieten 1992 110 000 Reifen in Brand. Bei Windstille stieg eine riesige Rauchsäule kerzengerade in die Luft. Der Brand hinterließ 270 t Brandasche, die auf Rückstände untersucht wurden. Auf diesem Gelände entzündete sich 1998 erneut eine Lagerhalle [137]. Die Feuerwehr konnte in diesem Fall verhindern, daß das Feuer auf ein benachbartes Gebäude mit Reifen übergriff.

- Bei Köln-Bergheim wurde 1995 ein Reifenlager innerhalb von 24 Stunden zweimal in Brand gesteckt [138]. 200 Feuerwehrleute waren im Einsatz und haben mehrere Hundert Pkw- und Lkw-Reifen in einer Feuerwehrrkette einzeln aus dem Brandherd geholt, abgelöscht und auf einer Freifläche verteilt. Anschließend legte man einen Schaumteppich über die ausgebreiteten Reifen, da sich vielfach bereits abgelöschte Reifen wieder entzündet hatten.
- 1998 bekämpften 120 Feuerwehrleute einen Brand in einem Reifenlager in Hannover-Wedemark mit über 1000 Reifen. Bis zu 15 Meter hohe Flammen schossen aus dem Gebäude, und die sich ausdehnende Hitze ließ die Außenwände der Lagerhalle bersten. In den Rauchwolken, die der Wind durch den Nachbarort Elze trieb, wies ein Meßfahrzeug der Feuerwehr Ammoniak nach. Die Landesstraße 190 mußte für mehrere Stunden gesperrt werden.
- Ein Altreifenlager geriet in Köln-Ostheim 1996 in Brand [139]. Für mehrere Stunden mußte die angrenzende Autobahn 3 wegen der starken Rauchentwicklung gesperrt werden. Zwei über dem Lager verlaufenden Starkstrom-Überlandleitungen schalteten sich durch einen Sicherheitsmechanismus ab.
- 1992 brach bei einem Altgummiverwerter bei Gernsheim ein Großbrand aus [140]. Auf dem 26.000 m² großen Gelände waren 530 000 Gebrauchtreifen und sonstiges Altgummimaterial mit einer Gesamtmasse von ca. 5010 t brennbarem Material gelagert. 8 Feuerwehren waren über 21 Tage im Einsatz. Der Betrieb auf der angrenzenden Bahnstrecke Frankfurt – Mannheim mußte für ca. 8 Stunden eingestellt werden.

In den USA und Kanada fallen aufgrund des stärkeren Autoverkehrs und der größeren, zu überbrückenden Entfernungen mehr Altreifen an als in Europa. Ein Großteil dieser Altreifen wird deponiert oder gelangt auf die Gelände von Altreifenverwertern (vgl. Tab. 5). Billiges und wenig besiedeltes Land haben in der Vergangenheit in Nordamerika dazu geführt, daß sich große legale und illegale Altgummi-deponien gebildet haben. Die Deponien besitzen teilweise mehrere Hektar große Flächen, auf denen Millionen von Reifen bis zu zehn Meter hoch gestapelt sind [141]. In der Vergangenheit sind auf solchen Deponien eine Vielzahl von Bränden ausgebrochen (vgl. Kap. 1.1), bei denen eine starke Hitze- und Rauchentwicklung beobachtet werden konnte. Bei solchen Großbränden entstehen desweiteren große Mengen an öligen Zersetzungsprodukten, wie z. B. bei einem Brand in Palmetto, Georgia, USA. Dort gerieten am 30.06.1992 mehrere 100 000 Reifen auf einer 60 000 m² großen Deponie mit insgesamt mehr als 4 Millionen Reifen in Brand. Aus Mangel an geeigneten Löschtechniken ließ man diesen Brand nach dem Anlegen von Schneisen und Erdwällen ausbrennen. Beim Ausbrand liefen öligen Zersetzungsprodukte aus dem Brandherd heraus und verursachten eine der größten Ölkatastrophen in der Geschichte dieses Bundesstaats [142].

Eine Übersicht über weitere Reifenbrände in Nordamerika, bei denen ausreichend dokumentierte Vor-Ort-Analysen an Brandgasen durchgeführt wurden, enthält eine Studie der EPA [5]. Tab. 18 gibt einen Auszug daraus wieder.

Tab. 18. Ausgewählte Reifenbrände in Nordamerika.

| Ort, Staat | Reifenanzahl | Abbrand % | Branddauer Tage | Fläche m ² |
|----------------------|--------------|--------------|--------------------|--------------------------|
| Chadbourn, NC | 90 000 | 100 | 1 | unb. |
| Spencer, MA | 200 000 | unb. | 5 | 50 000 |
| Minden, IA | 300 000 | 98 | 2 | unb. |
| Wawina, MN | 500 000 | 65 | 3 | 8 000 |
| Wakefield, VA | 625 000 | 60 | 3 | 16 000 |
| Webber, UT | 700 000 | unb. | 5 | 8 000 |
| Andover, MN | 800 000 | 50 | 2 | unb. |
| Everett, WA | 1 000 000 | 75 | 60 | unb. |
| St. Amable, Quebec | 2 000 000 | 45 | 3 | 220 000 |
| Level Cross, NC | 3 000 000 | 60 | 14 | 28 000 |
| Belchertown, MA | 4 250 000 | unb. | 40 | unb. |
| Winchester, VA | 5 000 000 | unb. | 270 | > 20 000 |
| Catskill, NY | 5 000 000 | unb. | unb. | unb. |
| Danville, NH | 5 000 000 | unb. | unb. | unb. |
| Sommerset, WI | 6 000 000 | 33 | 5 | 60 000 |
| Hagersville, Ontario | 14 000 000 | 99 | 17 | 50 000 |

unb. = unbekannt

Nach dieser Studie ist der bisher größte und am besten dokumentierte Reifenbrand, an dem auch die umfangreichsten Brandgas-Analysen durchgeführt wurden, das auch in Kap. 1.1 beschriebene Großfeuer in Hagersville, Kanada, im Jahr 1990. Dort wurden über 3000 Messungen an insgesamt 100 Analyten durchgeführt. Auch wurden Bioassay-Untersuchungen an Rauchgasen und aus dem Brandherd herauslaufendem Öl durchgeführt [143].

Bei den oben genannten Bränden handelt es sich zum überwiegenden Teil um sogenannte *offene Brände* oder *Freibrände*, bei denen der Sauerstoffzutritt nicht durch Gebäude oder sonstiges beschränkt ist. Aus Großbritannien ist aber auch ein Reifenbrand unter sauerstoffarmen Bedingungen dokumentiert [144]. Auf dem Gelände der MOTORWAY REMOULDS bei Knighton, Powys, brannten 1990 in einer Grube 8 – 10 Millionen Reifen auf einer Fläche von 16.000 m². Nach Angaben der örtlichen Brandmeister brannte das Feuer noch fünf Monate nach Brandbeginn ohne sichtbare äußerliche Zeichen in einer Tiefe von 20 Meter weiter. Wasseruntersuchungen an einer Quelle, die unter der Deponie entspringt, ergaben stark erhöhte Phenol-Konzentrationen, die anfänglich während des Hauptfeuers mehrfach die EU-Grenzwerte für Trinkwasser überschritten.

Nach den zahlreichen Großbränden auf dem Gebiet der USA und Kanada haben die Umweltbehörden der USA inzwischen das Gefährdungspotential solcher Deponien erkannt. Es wurde beschlossen, im Rahmen des *Waste Tire Recycling Acts* Altreifendeponien aufzulösen und die Altreifen zu verwerten. Das *Department of Environmental Protection* des Bundesstaats Pennsylvania hat dazu in einer Liste alle Deponien erfaßt, die 10 000 oder mehr Reifen enthalten [145].

2.6.2 Brandbekämpfung

Die Möglichkeiten der Feuerwehr beschränken sich beim Eintreffen am Brandort in der Regel auf die Aufgabe, weitere Brandübergriffe zu verhindern und noch nicht entzündetes Material vom Brandort zu entfernen oder durch das Anlegen von Schneisen abzusichern.

Handelt es sich um Brände in Reifenlagern oder -deponien, dann bereitet die äußere Reifengeometrie, die dadurch bedingte Art der Lagerung/Deponierung und die enthaltene Stahlkarkasse zusätzliche Probleme:

- Das Löschmittel tropft leicht von den hochgestapelten Reifen ab.
- Das Innere der Reifenstapel ist zur Brandbekämpfung schlecht erreichbar.
- Die geringe Lagerdichte und der freie Luftzutritt zum inneren Kern der Reifenstapel gewährleisten eine ausreichende Sauerstoffzufuhr für die Brandunterhaltung.
- Die Stahlkarkasse in einem Reifen kann im Brandfall eine Energiemenge speichern, die ausreicht, den abgelöschten Reifen wieder zu entzünden.

Die Löschwirkung von reinem Wasser ist besonders in diesen Fällen unzureichend. Das Wiederentzünden von Reifen aufgrund der in der Stahlkarkasse gespeicherten Hitze hat im Fall des Reifenbrandes bei Köln-Bergheim (siehe oben) dazu geführt, daß die Reifen von den Einsatzkräften einzeln aus dem Brandherd entfernt, gelöscht und mit Schaum abgedeckt wurden.

Für die Brandbekämpfung von Reifenstapeln kleinerer Dimension hat sich in den letzten Jahren jedoch zunehmend filmbildender Löschschaum bewährt. Durch den Zusatz eines Filmbildners ist der Löschschaum in der Lage, die Reifenoberfläche langfristiger zu benetzen. Er kühlt dadurch intensiver und verhindert effizienter den Sauerstoffzutritt. Damit ist eine Verhinderung der Wiederentzündung möglich, auch wenn die Reifentemperatur noch oberhalb der Zündtemperatur liegt. Filmbildender Löschschaum wird mit Hilfe von fluorhaltigen Tensiden (AFFF) erzeugt, deren hydrophober Teil aus einem Perfluoralkyl-Rest besteht. Die Tenside werden dem Löschwasser mit einem Anteil von 2 – 6 % zugesetzt. Dadurch kann aus 1 L Wasser bis zu 1000 L Leichtschaum erzeugt werden. Die Filmbildner besitzen einen hohen Wirkungsgrad; jedoch belaufen sich die Kosten je nach Hersteller leicht auf mehrere 100 DM/kg.

Gute Löschwirkungen wurden auch durch den Einsatz von sogenanntem *Depotwasser* erzielt, einer 3 %-igen Aufschlämmung einer amorphen Kieselsäure in Wasser mit geringem Detergentien-Zusatz für eine verbesserte Fließfähigkeit. Die Löschwirkung beruht auf einer Fixierung des hohen Wasseranteils auch auf senkrechten Flächen, da sich nach der Ausbringung ein luftundurchlässiger, stabiler angesteifter Belag bildet. Ein Abfließen des enthaltenen Wassers wird durch die amorphe, hygroskopische und haftende Kieselsäure verhindert. Die entstehenden Pyrolyseprodukte werden als „Nebeneffekt“ auf der großen Oberfläche der Kieselsäure gebunden und fließen nicht, wie sonst üblich, mit der Löschwasserfracht ab [146].

Bei Großbränden kann stabiler, d. h. auch teurer Löschschaum aus Kosten- und Umweltschutzgründen nicht eingesetzt werden. Aus dem intensiven Einsatz von Löschmitteln auf wässriger Basis resultiert außerdem ein verstärkter Ausfluß eines Brandöl/Wasser-Gemisches aus dem Brandherd, der die Umgebung kontaminiert. Letztere Erfahrung wurde besonders beim Großbrand auf der RHINEHART

Reifendeponie (vgl. Kap. 1.1) gemacht. Die EPA hat deshalb die Empfehlung ausgesprochen, große Reifenbrände mit Sand zu ersticken. In Gegenden mit niedriger Bevölkerungsdichte ist man teilweise dazu übergegangen, die in Brand geratenen Reifendeponien ausbrennen zu lassen.

So wurde bei einem Reifenbrand im August 1998 auf dem Gelände des S. F. ROYSTER TIRE DISPOSAL in Tracy, San Joaquin-Tal, Nord-Kalifornien verfahren. Dort gerieten 8 Millionen Reifen auf einer Fläche von ca. 100 000 m² in Brand. Da in Bodennähe keine signifikanten Konzentrationen von Luftschadstoffen gemessen wurden, entschieden die zuständigen Behörden, den Brand ausbrennen zu lassen. Im November 1999 war der Brand noch nicht erloschen.

2.6.3 Brandverhalten

Die Besonderheiten beim Brand von Elastomeren sind, wie bereits beschreiben, neben dem unangenehmen, charakteristischen Geruch („nach verbranntem Gummi“) die besonders hohe Hitze- und Rußentwicklung und die hohe Brandausbreitungsgeschwindigkeit. Dies ist besonders intensiv bei Reifenbränden zu beobachten. Zur ersten Charakterisierung des Brandverhaltens und Brandrisikos – besonders aus Sicht des Brandschutzes – wird oft der Flammpunkt, die Zündtemperatur und der Heizwert herangezogen. Auch der LOI-Wert (vgl. Kap. 2.5.2), der limitierende Sauerstoffgehalt für eine kerzenartige Verbrennung des Materials unter genormten Prüfbedingungen, wird oft – entgegen seiner Bestimmung – für eine Einschätzung des Brandverhaltens benutzt. Jedoch ist zum Brandverhalten und den brandrelevanten, physikalischen Parametern von Gummimaterialien, Rohkautschuken und wichtigen Zuschlagstoffen nur wenig publiziert.

Gummimaterialien sind großteils leicht entflammbar. Für Autoreifen ist ein Brennpunkt von ≈ 270 °C und eine Zündtemperatur von ≈ 440 °C publiziert [147]. Abgelagerte Gummistäube besitzen eine Zündtemperatur von ≈ 200 °C. Die Brennpunkte und Zündtemperaturen für Rohkautschuke liegen je nach chemischer Zusammensetzung deutlich niedriger. Der Brennpunkt von NR wird mit 130 °C, der von CR mit 285 °C angegeben.

Die Heizwerte von Gummiprodukten und Rohkautschuken sind sehr hoch und liegen im Bereich gebräuchlicher Brennstoffe (vgl. Tab. 7 und Tab. 20). Sie sind, wie die LOI-Werte, ebenfalls stark abhängig von der chemischen Zusammensetzung und die Hauptursache dafür, daß sich Brände in Elastomerlagern und -deponien schnell ausbreiten können und außerordentlich schwer zu löschen sind. Die werden ebenfalls stark von dem chemischen Aufbau

Die Reaktion von Gummiprüben auf Flammen in Abhängigkeit von der Elastomerbasis ist aus analytischen Untersuchungen im Labormaßstab bekannt. Der sogenannte *Flammentest* erlaubt über das unterschiedliche Brandverhalten innerhalb und außerhalb einer Bunsenbrennerflamme eine grobe Charakterisierung des Basispolymers unbekannter Gummiprüben. Eine Übersicht über das Brandverhalten im Flammentest in Abhängigkeit von der Elastomerbasis enthält Tab. 19 [148, 149].

Tab. 19. Brandverhalten von Gummiprüfproben im Flammentest.

| Elastomerbasis | Brandverhalten innerhalb und außerhalb einer externen Flamme | | Rückstand |
|--|--|---|-----------------------------------|
| NR, SBR, NBR, EPDM, IIR, BIIR, CIIR, ACM, Polynorbornen, GPO | brennbar | brennt weiter, schwarzer Rauch | schwarz |
| CR, CSM, CM | brennbar | erlischt nach kurzer Zeit | schwarz |
| FPM, FKM, PNF | schwer brennbar | erlischt sofort | schwarz |
| CO, ECO | brennbar | erlischt nach längerer Brenndauer | schwarz |
| MVQ, MPVQ, MFQ | brennbar | brennt weiter, weißer Rauch | Volumenvergrößerung, weißer Belag |
| AU, EU, Polyether-Polyester | brennbar abtropfend | brennt weiter und tropft oder erlischt | schwarz |
| T-Gruppe | brennt | brennt weiter, bläuliche Flamme, stechender Geruch (SO ₂) | schwarz |

Werden Gummiprüfproben trocken in einem Reagenzglas erhitzt, so entwickeln sich Dämpfe. Nach *K. Nagdi* reagiert angefeuchtetes Lackmuspapier auf diese Dämpfe unterschiedlich in Abhängigkeit der Kautschukbasis [148]:

| | |
|---------------|---|
| sauer bei | CR, CM, CSM, CO, ECO, FPM, MFQ, PNF, BIIR, CIIR, IIR, ACM, AU, EU, GPO; |
| neutral bei | SBR, EPDM, MVQ, MPVQ; |
| alkalisch bei | NBR, NR (schwach alkalisch). |

Das Brandverhalten von Rohkautschuken weist darüber hinaus weitere Besonderheiten auf. Aus Großbränden ist bekannt, daß im Gegensatz zu vernetzten Elastomeren bei brennenden Rohkautschuken und Thermoplasten geschmolzene Teile brennend abtropfen können. Diese Tatsache erschwert die Brandbekämpfung (Gefährdung der Einsatzkräfte) und kann eine Brandausbreitung beschleunigen.

Einige Studien zum Brandverhalten reiner Rohkautschuke, von Kautschuken in Verbindung mit gängigen Zuschlagstoffen und zu Strategien zum Flammenschutz dieser Materialien haben *D. F. Lawson* [26], *C. F. Cullis* und *M. M. Hirschler* [27] zusammengetragen. Weitere Aspekte des Brandverhalten sind in [147] publiziert und nachfolgend zusammengestellt.

Naturkautschuk ist mit einer Streichholzflamme entzündbar und brennt leicht unter Luft mit starker Rauchentwicklung. Beim Brand werden brennende Tropfen verspritzt und entstehende gasförmige Verbrennungsprodukte können Explosionen verursachen. NR neigt nicht zur chemischen oder mikrobiologischen Selbstentzündung. Er ist bei der Lagerung vor Temperaturen $> 100\text{ °C}$ zu schützen. Der Zusatz von Aluminiumhydroxiden oder Ruß erniedrigt die Entflammbarkeit. Das Brandverhalten von synthetischem Polyisopren ist analog.

SBR ist sehr leicht entflammbar und kann als Schaum nur schwer flammgeschützt werden. Beim Erhitzen von Kautschukproben auf über 300 °C in einem Ofen zeigten diese Selbstentzündung, wenn sie gegen Wärmeabstrahlung isoliert waren. Spontane Entzündungen traten unterhalb von 220 °C nicht auf. Bei Lagerung von SBR-Granulat im Sommer ist Selbstentzündung möglich. Diese Neigung zur thermischen Selbstentzündung wird durch fehlende Antioxidantien und hohe Monomergehalte begünstigt.

Die weiteren, rein auf Kohlenwasserstoffen basierenden Kautschuke und NBR sind ebenfalls leicht entflammbar; der hochgesättigte EPDM ist etwas besser gegen Entflammung geschützt.

Die chlorhaltigen Kautschuke CR, ECO und CSM sind durch die hohen Chlorgehalte inherent flammgeschützt und selbstverlöschend. Bei niedrigen Chlorgewichtsanteilen muß in CSM jedoch zusätzliches Flammenschutzmittel inkorporiert werden, um diese Eigenschaften zu erzielen.

Die geringste Neigung zur Entflammung zeigen die fluorhaltigen Kautschuke.

Chlor- und acrylnitrilhaltige Kautschuke haben eine starke Tendenz, verkohlte Rückstände zu bilden. Dieses Verhalten geht einher mit einer geringen Abbrandrate und einer geringeren Emission flüchtiger Verbindungen im Vergleich zu anderen Kautschuken, wie z. B. BR und IR, die nur wenig verkohlten Rückstand bilden.

Silikonkautschuke sind in der Regel brennbar, ein Teil sogar leicht entflammbar. Das Brandverhalten hängt stark von den verwandten Monomeren, der Verarbeitungsart und den Zusätzen ab.

Von den brandrelevanten Materialparametern sind bei Rohkautschuken und Gummi die Temperaturen von Interesse, bei denen bei einer steigenden thermooxidativen Belastung spürbare Zersetzung eintreten. Eine geeignete Analysenmethode zur Ermittlung dieser Temperaturen ist die thermogravimetrische Analyse, mit deren Hilfe z. B. die Temperaturen T_z der maximalen Zersetzung ermittelt werden können und für Pyrolyse unter Stickstoff publiziert wurden (vgl. Kap. 3.3). Die unterschiedlichen Hitzebeständigkeiten von Elastomeren an Luft sind bekannt und werden z. B. nach ASTM D 2000 bestimmt. Bei diesem Verfahren wird die Temperatur ermittelt, bei der ein Elastomer nach 100 h Lagerung noch eine Bruchdehnung von 100 % aufweist. Die folgende Liste von Elastomern besitzt eine aufsteigende Hitzebeständigkeit, ermittelt in Anlehnung an ASTM D 2000:

NR < AU, BR < EU, SBR < CR < NBR < CO/ECO < CSM, CM, IIR < HNBR, EPDM
< ACM < EVM << MVQ, MVFQ << FPM.

Publizierte, brandrelevante Parameter von Rohkautschuken wurden in Tab. 20 zusammengefaßt [nach 27, 147, 150-156].

Tab. 20. Brandrelevante physikalische Parameter einiger Polymere, Zuschlagstoffe und Gummimaterialien.

| Kautschuk/ Material | Dichte g·cm ⁻³ | Brennpunkt °C | Zündtemperatur °C | LOI | Heizwert H_U MJ·kg ⁻¹ |
|------------------------|--|------------------|----------------------|---------------|---------------------------------------|
| NR | 0,911–0,922 | 130 | | 17,2 | 44,2–45,2 |
| IR | 0,911–0,922 | 290 | 340 | | 45,3 |
| SBR | 0,94 | 290–320 | ≈ 330 | 16,9–19,0 | 44,2–44,9 |
| BR | 0,91 | | | 17,1–18,3 | 45,2 |
| EPDM | 0,86 | | | 21,0–22,0 | |
| IIR | 0,92 | | | 18–23,8 | |
| CIIR (1,12 % Cl) | | | | 22,7 | |
| BIIR (1,97 % Br) | | | | 21,6 | |
| CR | 1,23 | 285 | 436 | 26,3 (40,0 ?) | 29,2–39,3 |
| CSM | | | | 25–27 | |
| Polysiloxane | | | | 21,3–39,2 | |
| EVM (10 % VA) | | | | 18 | 44 |
| EVM (45 % VA) | 0,99 | | | 19 | 37 |
| EVM (70 % VA) | 1,08 | | | 21 | 32 |
| Ruß, porös | | 180 | 240–400 | 56 | 15–28 |
| Ruß, Elektrode | | | | 63 | 15–28 |
| Paraffin | | | | 16 | |
| Autoreifen | ≈ 1,15 | ≈ 270 | ≈ 440 | | 30–33 |
| Gummistaub (850 µm) | | | 320 | | |
| Gummistaubablagerungen | | | 200 | | |
| Polyethylen | 0,91–0,95 | | | 17 | 46,5 |
| Polypropylen | | | | 17 | 46,5 |
| Polyisobutylen | | | | 18 | 46,8 |
| Polyacrylnitril | | | | 32,2 | |
| Polyvinylchlorid | | | | 45–49 | 19,5 |
| LOI | Limitierender Sauerstoffgehalt für kerzenartige Verbrennung (vgl. 2.5.2) | | | | |
| VA | Vinylacetat-Gewichtsanteil | | | | |

Bei den angegebenen brandrelevanten Parametern der Rohkautschuke ist zu berücksichtigen, daß a) die Werte aus verschiedenen Quellen zusammengestellt wurden und b) die Werte innerhalb eines Kautschuktyps stark variieren können, z. B. bei EVM in Abhängigkeit vom Vinylacetat-Anteil [152] oder bei CSM in Abhängigkeit vom Chlor-Gehalt. Daher wurden in einigen Fällen Wertebereiche angegeben. Speziell die LOI-Werte variieren stark, je nach Quelle. Dies ist auf eine, vor allem in der

Vergangenheit, unzureichende standardisierte Durchführung dieses Brandtests zurückzuführen und vermittelt einen Eindruck des Einflusses von Proben- und Brandraumgeometrie auf Brandprüfverfahren.

Durch den Zusatz von Zuschlagstoffen zu den Rohkautschuken verändert sich ihr Brandverhalten zum Teil ebenfalls stark. So kann die Entflammbarkeit erschwert werden – z. B. durch wasser-/kohlendioxid-
abspaltende Füllstoffe, halogenhaltige Verbindungen oder auch Ruß – aber auch erleichtert werden – z. B. durch Mineralöle. Der wichtige Zuschlagstoff „Ruß“ bildet bei der Verbrennung ideale Keime, auf die der Verbrennungsruß aufwachsen kann. Er ist ein wichtiger Auslöser für die starke Rußbildungstendenz bei Elastomerbränden. Von Eisen, das in Elastomerprodukten als Verstärkung eingesetzt wird und auch als feinteiliger Abrieb von den Mischaggregaten in das Produkt gelangt, ist bekannt, daß es die thermooxidative Zersetzung katalysiert.

Im allgemeinen wird durch den Zusatz von Zuschlagstoffen die Rußbildungstendenz und die Vielzahl an potentiell toxischen Brandprodukten erhöht. Der Heizwert von Mischungen und Vulkanisaten ist jedoch in der Regel geringer als der der verwendeten Elastomerbasis.

2.6.4 EPA-Reifenbranduntersuchungen

Die Umweltbehörde der USA hat infolge der zahlreichen Großbrände auf Reifendeponien in Nordamerika Studien in Auftrag gegeben, die das Emissionspotential bei solchen Bränden ermitteln sollten. Es sollte geklärt werden, welche Verbindungen emittiert werden. Den zuständigen Behörden und Feuerwehren sollten die Ergebnisse zur Abschätzung des Risikos für die Brandbekämpfer oder der Evakuierungsradien für Anwohner dienen. Auch erhoffte man sich Einblicke in die Prozeßschritte des Reifenabbrandes und Hilfen für einen beschleunigten Löschvorgang.

Reifenbrandsimulation

1989, 1992 und 1993 wurden von *P. M. Lemieux, J. V. Ryan* und *D. M. DeMarini* Untersuchungsergebnisse aus simulierten Freibränden von Altreifen publiziert [12, 13, 14]. Die Studien hatten zum Ziel, Brandemissionsprodukte zu sammeln, zu identifizieren, zu quantifizieren und auf ihre Mutagenität zu prüfen.

Es wurde eine Mischung aus Pkw- und Lkw-Reifen untersucht, die von einem örtlichen Reifenhändler erworben wurden (Diagonalreifen ohne Stahlkarkasse). Über Marken, Mischungsaufbau und Anteile werden in der Studie keine Angaben gemacht. Die zerteilten Reifen wurden in einer Brandgrube (0,4 m x 0,4 m x 0,4 m Stahlcontainer, Klinker-ummantelt), die auf einer Waage montiert war, mit einem Propan-Brenner entzündet und nach dem Erreichen einer selbsterhaltenen Brandphase (≈ 5 min) dem Abbrand überlassen. Die Brandgrube befand sich in einem Brandhaus (2,4 x 2,4 x 2,4 m) und wurde von einem metallenen Hitzeschild, 1,2 m oberhalb der Brandgrube, überdacht. Dieses Schild sollte das Probennahmerohr unter der Decke schützen und die entstehenden Gase vor der Probennahme durchmischen (Abb. 32).

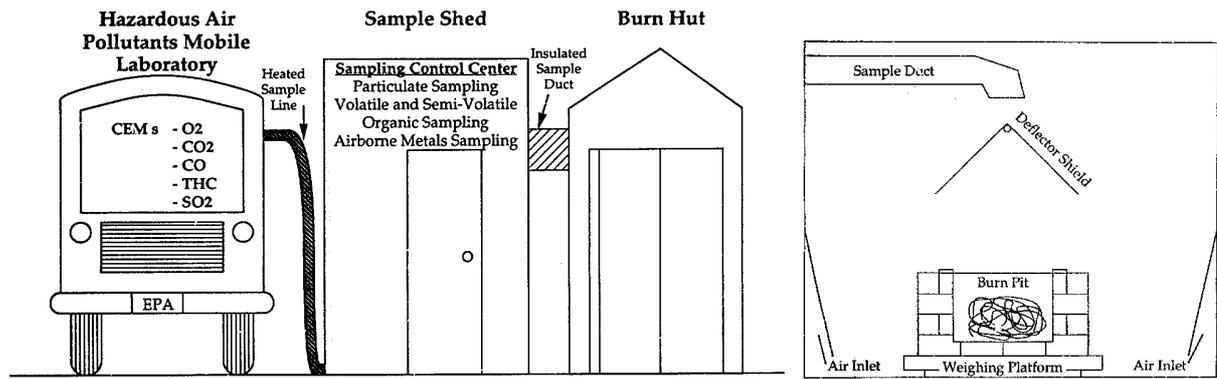


Abb. 32. Aufbau der Reifen-Freibrandsimulation.

Das beheizte Probennahmerohr führte zum benachbarten Probennahmegebäude und einem mobilen Gasanalyselabor. Die Luftversorgung der Brandgrube ($34 \text{ m}^3/\text{min}$) und die Strömung durch das Probennahmerohr wurden konstant gehalten. Aus dem Probennahmerohr erfolgte die Probennahme auf verschiedenen Adsorptionsmedien (Tenax und XAD-2), mittels Kondensation und auf Glasfaserfiltern. Die Analyse erfolgte mit Gassensoren, mittels Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) oder Flammenionisationsdetektor (GC-FID) und Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC). Die Gesamtpartikelmasse von Partikeln $\leq 10 \text{ nm}$ wurde gravimetrisch bestimmt. Die Metallbestimmung in den Brandgasen an beaufschlagten Glasfaserfiltern erfolgte durch eine Analysetechnik, die ein induktiv-gekoppeltes Plasma verwendet.

Je zweimal wurden zwei Brandzustände untersucht: a) auf 1/4 – 1/6 zerteilte Reifen und b) geschredderte Reifen ($5,1 \times 5,1 \text{ cm}$). Ein erster Brandversuch mit einer Einwaage von ca. 15 kg geriet aufgrund der starken Hitzeentwicklung nahezu außer Kontrolle und wurde daher abgebrochen. Bei den anschließenden Modellbrandversuchen wurde die Einwaage auf 4,5 – 9 kg Reifenmaterial reduziert.

Bei allen Brandversuchen klang die Abbrandrate nach einem anfänglichen Maximum ab (Abb. 33). Das erklärte man mit einem schnellen Abbrand der Laufflächen zu Beginn und einer darauffolgenden Verbrennung der Seitenwand, die aus weniger und mit verstärkenden Stoffeinlagen durchzogenem Gummimaterial bestand. Die Abbrandrate bei geschredderten Reifen war ungefähr halb so hoch wie beim Brand von grobzerteilten Reifen. Bei den Versuchen mit geschredderten Reifen mußte außerdem nach halber Versuchsdauer eingegriffen werden, um die Verbrennung zu unterhalten.

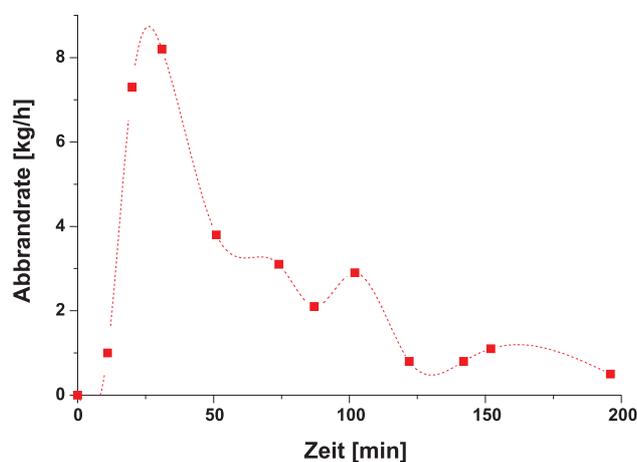


Abb. 33. Zeitliche Abbrandrate bei einem Reifenversuch.

Die geschätzten Total-Emissionen an halbflüchtigen organischen Verbindungen betragen 10 – 50 g/kg Reifenmaterial. Alkyl-, Alkenyl- und Ethinyl-substituierte monoaromatische, polyaromatische Verbindungen und Benzol waren die hauptsächlichen Emissionsprodukte. Außerdem wurden folgende Verbindungen nachgewiesen:

- zyklische Alkane, Alkene, Diene,
- Butadien,
- Thiophene (teilweise substituiert) und
- stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe (z. B. Phenylisocyanat und Benzodiazin).

In Partikel-Extrakten wurde Benzo(a)pyren (BaP) nachgewiesen. In den Abgasen wurden erhöhte Zink- und Blei-Konzentrationen gemessen. Der Brandrückstand bestand zu knapp 50 % aus Zink.

Die Korrelation von Abbrandraten mit den gebildeten Mengen einzelner Brandprodukte gelang für viele Verbindungen nicht. Mit niedriger Abbrandrate schienen sich toxischere Verbindungen zu bilden. Mit zunehmender Abbrandrate erhöhten sich jedoch eindeutig die Brandgaskonzentrationen von Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid. Die Konzentrationsverläufe ausgesuchter Gase über die Versuchsdauer eines Brandtests mit geschreddertem Reifenmaterial enthält die Abb. 34.

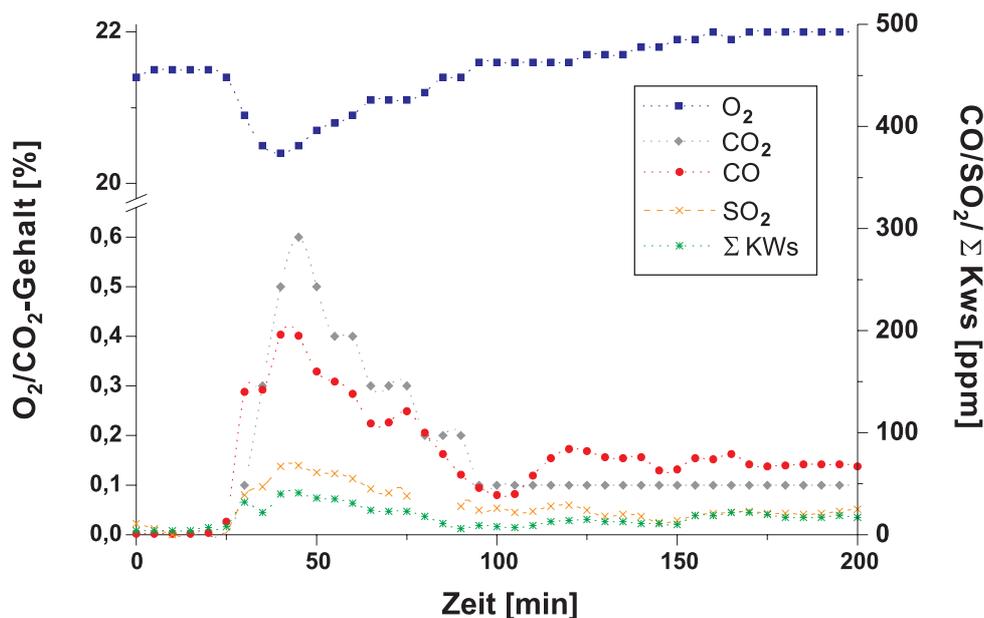


Abb. 34. Gaskonzentrationsverläufe bei einer Reifen-Freibrandsimulation.

Ein Vergleich der für die Brandsimulation ermittelten Emissionen mit beschränkten Analysenergebnissen, die beim Reifenbrand in Winchester, Virginia ermittelt wurden, zeigte Übereinstimmungen in einigen Meßbereichen. Die Werte für PAKs, für Kohlenmonoxid und für Metalle lagen innerhalb derselben Größenordnung. Auch Vergleiche der chemischen Analysenergebnisse von Proben aus dieser Brandsimulation mit Proben vom Reifenbrand in Hagersville zeigten starke Übereinstimmungen.

Die Mutagenität der Brandprodukte wurde an den durch Dichlormethan extrahierbaren organischen Verbindungen auf dem XAD-2-Adsorbentmaterial und der Filter untersucht. Der Extrakt wurde in Dimethylsulfoxid aufgenommen und mit Salmonellen der Gattung TA98 und Nährlösung zwei Tage bei 37 °C inkubiert. Die gebildeten Bakterien-Kolonien entsprechen je einem Mutationsereignis und werden

ausgezählt. Da viele Verbindungen im Organismus erst durch Metabolisierungen zu Mutagenen oder Kanzerogenen umgewandelt werden und Bakterien die Enzymausstattung höherer Säugetiere fehlt, wurden zur Simulation dieser Metabolisierung jeweils auch Petrischalen mit einem homogenisierten und zentrifugierten Rattenleberextrakt versehen.

Allgemein zeigten die Partikelextrakte eine größere Mutagenität als die XAD-2-Extrakte. Die Partikelextrakte der Versuche mit grobzerteilten Reifen zeigten bei einer „Metabolisierung“ (Zusatz des Rattenleberextrakts) eine höhere Mutagenität als die von geschredderten Reifen. Ohne Metabolisierung zeigte sich ein umgekehrtes Bild. Dies wurde auf die bei größerer Abbrandrate verstärkt gebildeter PAKs zurückgeführt, einer typischen Verbindungsklasse, die erst durch Metabolisierung mutagen wirken.

Aus den gemittelten Ergebnissen der Wirkung der Partikelextrakte auf die Salmonellennährlösung mit Zusatz an Rattenleberextrakt wurde ein mutagener Emissionsfaktor berechnet, der sich aus der Menge an Mutationsereignissen (engl. *revertants*) pro Masse an verbranntem Material errechnet. Der so erhaltene Wert wurde mit Ergebnissen aus anderen Brandgasuntersuchungen verglichen (Abb. 35).

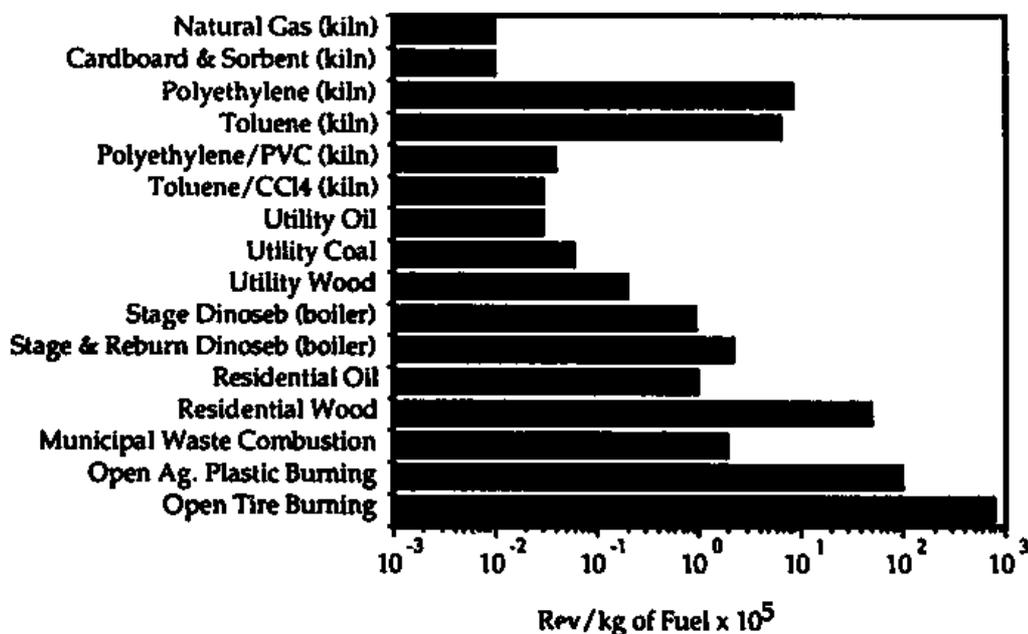


Abb. 35. Mutagene Emissionsfaktoren aus verschiedenen Verbrennungsvorgängen.

Der erhaltene mutagene Emissionsfaktor für die offene Reifenbrandsimulation war größer als bei allen anderen nach der beschriebenen Methode untersuchten Verbrennungsgasen. Unkontrollierte Verbrennungen, wie beim Reifenbrand, dem Brand von Plastikfolien aus der Landwirtschaft und der Kaminverbrennung von Holz, besaßen demnach höhere mutagene Emissionsfaktoren als kontrollierte Umsetzungen in Heizungs- oder Verbrennungsanlagen. Erwähnenswert ist, daß die Vergleiche der mutagenen Emissionspotentiale der verschiedenen Brandgüter im Bezug auf die Masse und im Bezug auf den Heizwert die gleiche Rangfolge ergaben.

In besonders mutagenen HPLC-Fractionen konnten PAKs, aber auch partiell oxidierte PAKs, wie Anthrachinon, und stickstoffhaltige Heteroaromaten, wie Acridin, nachgewiesen werden.

Partikelextrakte des realen Reifenbrandes in Hagersville wurden ebenfalls mit dem oben beschriebenen Verfahren auf ihre Mutagenität untersucht. Es ergab sich eine der EPA-Brandsimulation gleichende mutagene Potenz. Es wurden mehrere, gleichartige mutagene Fraktionen gefunden; speziell bei den Verbindungsklassen PAKs, Nitroarene und aromatische Amine waren die Übereinstimmungen hoch.

Aufgrund der Ergebnisse der Studien und der Annahme, daß bei niedrigeren Abbrandraten toxischere Verbindungen gebildet werden als beim Vollbrand, wurde empfohlen, Reifenbrände nicht ausbrennen zu lassen. Desweiteren ist nach *P. M. Lemieux* und *D. M. DeMarini* jegliche Verwertung von Altreifen, stofflich oder thermisch unter kontrollierten Verbrennungsbedingungen, dem Umwelt- und Gesundheitsrisiko vorzuziehen, das durch einen unkontrollierten Reifenbrand droht.

Korrelation von Realbranduntersuchungen

Eine weitere Studie im Auftrag der EPA hat Analysedaten von 31 Reifenbränden auf Deponien gesammelt, zusammengefaßt und versucht, sie zu korrelieren [5]. Es wurden die Ergebnisse aus 22 Bränden und für 17 Analyten, die bei vielen Bränden auftraten, zusammengefaßt.

Bei vielen Analysewerten war der Ort der Probennahme nicht oder nur unzureichend dokumentiert. So konnten Messungen wegen der ungenauen Angaben nur bezüglich Entfernung und nicht in Abhängigkeit von der Windrichtung gewichtet werden. Aber auch die Entfernung der Probennahme zum Brandherd war teilweise unpräzise dokumentiert, und es wurde daher grob zwischen Messungen unterhalb und oberhalb einer Entfernung von 300 m zum Brand unterschieden. Bei der Korrelation der vorhandenen Konzentrationen einzelner Verbindungen in Abhängigkeit von der Entfernung vom Brandort konnte für Entfernungen oberhalb von 300 m keine signifikante Abnahme ermittelt werden, da die Streubreite der Werte zu groß war.

Bei den meisten Reifenbränden schwankten die Konzentrationswerte über drei bis vier Größenordnungen. Unterhalb von 300 Metern zum Feuer waren die Benzol- und Toluolkonzentrationen ein bis zwei Größenordnungen größer als oberhalb dieser Entfernung. Die ermittelten Styrolkonzentrationen lagen ein bis zwei Größenordnungen unter den Werten der beiden erstgenannten Verbindungen.

Ein Vergleich der gemessenen Brandgaskonzentrationen des am besten untersuchten Reifenbrands in Hagersville mit den durchschnittlichen Werten bei den EPA-Reifenbrandsimulationen zeigten, daß die Brandgaskonzentrationen bei der Simulation höher waren als in Hagersville, mit Ausnahme von Trimethylbenzol. An einigen Probennahmestellen in Hagersville in unterschiedlicher Entfernung waren hohe Trimethylbenzol-Werte gemessen worden, die auf eine zusätzliche Emissionsquelle zum Reifenbrand hinweisen.

3 Methodik

3.1 Untersuchte Elastomere

In dieser Arbeit wurde das Zersetzungsverhalten und die Brandgasentwicklung von wichtigen Rohkautschuken und von ausgewählten Mischungen und Vulkanisaten untersucht. Im einzelnen wurden folgende Rohkautschuke untersucht:

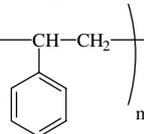
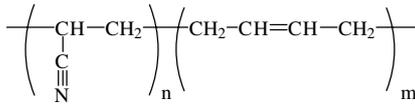
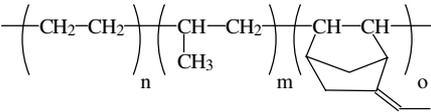
- Naturkautschuk (NR RSS3 und Crêpe),
- Styrol-Butadien-Kautschuk mit 23,5 % Styrolgehalt (SBR 1500),
- Styrol-Butadien-Kautschuk mit 23,5 % Styrolgehalt, versetzt mit aromatischen Weichmachern (SBR 1712, Weichmacheranteil 27,3 % / 37,5 phr),
- Brombutyl-Kautschuk mit einem Isobutylen-Anteil von 98,3 % und 1,7 % bromierter Isopreneinheiten (BIIR),
- Chloropren-Kautschuk (CR),
- Acrylnitril-Butadien-Kautschuk mit 33 und 38 % Acrylnitrilgehalt (NBR),
- Ethylen-Propylen-Ethylidennorboren-Kautschuk mit einem Ethylengehalt von 50 % und 8 % Ethylidennorboren-Anteil (EPDM) und
- Butadien-Kautschuk (BR).

In Tab. 21 sind die verwendeten Rohkautschuke mit ihrer schematisierten Strukturformel und ungefährender Summenformel in Abhängigkeit ihrer C/H-Verhältnisse aufgelistet. Letztere sollen als ungefähres Maß für den Grad der Ungesättigtheit der Rohpolymere dienen.

Je nach Herstellungsverfahren und Produkt enthalten die Rohkautschuke desweiteren Restmonomere, Hilfsstoffe aus der Synthese (Lösungsmittel, Katalysatoren) und Stabilisatoren.

Auf Basis von NR, SBR, BIIR und CR wurden außerdem Modellmischungen einer Lkw- und einer Pkw-Reifenlauffläche, einer Reifen-Innenauskleidung und einer Achsgelenkmanschette als Mischungen und Vulkanisat untersucht. Die Mischungsrezepturen der Modellmischungen sind in Tab. 22, Tab. 24, Tab. 23 und Tab. 25 wiedergegeben.

Tab. 21. Elementare Zusammensetzung von Rohkautschuken.

| Kautschuk | Strukturformel (schematisiert) | Summenformel | C/H-Verhältnis |
|---------------------------------|---|--|----------------|
| CR | $\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$ | $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ | 0,80 |
| SBR (23,5 % Styrol) | $\left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n \left(\text{CH} - \text{CH}_2 \right)_m$  | $\approx \text{C}_{13}\text{H}_{17}$ | 0,76 |
| NBR (34 % ACN) | $\left(\text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n \left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_m$  | $\approx \text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ | 0,73 |
| BR | $\left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$ | C_4H_6 | 0,66 |
| NR | $\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$ | C_5H_8 | 0,63 |
| EPDM (50 % Ethylen, 8 % ENB) | $\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n \left(\text{CH} - \text{CH}_2 \right)_m \left(\text{CH} - \text{CH} \right)_o$  | $\approx \text{C}_7\text{H}_{13}$ | 0,54 |
| BIIR (1,7 % bromiertes Isopren) | $\left(\overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 \right)_n \left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_2}{\text{C}} - \underset{\text{Br}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right)_m$ | $\approx \text{C}_{520}\text{H}_{1040}\text{Br}$ | 0,50 |

ACN Acrylnitrilgehalt

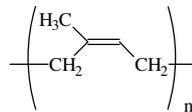
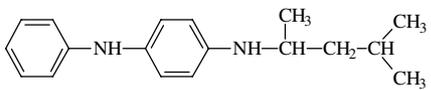
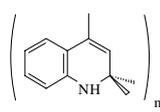
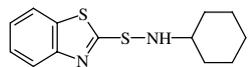
ENB Ethylidennorbornengehalt

Die Mischungen der Pkw-, Lkw-Reifenlauffläche und der Innenauskleidung wurden auf einem TROESTER WNU1 Walzwerk hergestellt. Die Friktion der Walzen betrug 16 : 20, die Mischzeit 10 Minuten. Für die Laufflächen wurde eine Walzentemperatur von 60 °C und für die Innenauskleidung eine Walzentemperatur von 30 °C eingestellt.

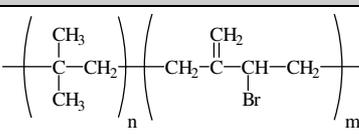
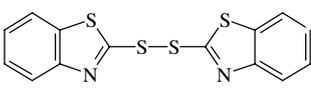
Zur Ermittlung der optimalen Vulkanisationszeit wurden von den angefertigten Mischungen die Vulkameter-Kurven an einem GÖTTFERT-ELASTOGRAPH 67.85 mit Software-Version 1.4 und einem MONSANTO MDR 2000E RHEOMETER aufgenommen. An elektrischen Heizpressen der Firma J. WICKERT & SÖHNE wurden die Mischungen vulkanisiert. Die Lkw-Reifenlauffläche wurde 6 Minuten, die Pkw-Reifenlauffläche 11 Minuten und die Reifeninnenauskleidung 13 Minuten bei 160 °C gepresst.

Die Chloropren-Kautschuke, die Achsgelenkmanschetten-Mischung und das Achsgelenkmanschetten-Vulkanisat wurden freundlicherweise von der Firma PAGUAG, Düsseldorf, zur Verfügung gestellt.

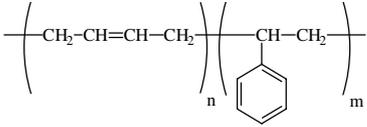
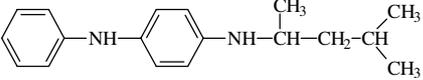
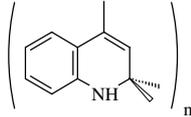
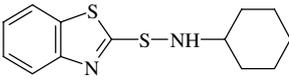
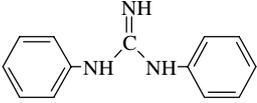
Tab. 22. Rezeptur einer Lkw-Lauffläche.

| Bezeichnung (ISO 1629, Handelsname) | Strukturformel / Zusammensetzung | Gewichtsteile phr |
|--|--|--|
| Naturkautschuk (NR, RSS 3) |  | 100 |
| Ruß (N110) | | 50 |
| Petroleum Wachs | Paraffine | 1,5 |
| aromatisches Öl | aromatische KWs | 4 |
| Zinkoxid | | 4 |
| Stearinsäure | $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ | 2 |
| Schwefel | S ₈ -Ring | 1,75 |
| N-1,3-Dimethylbutyl-N'-phenyl- p-phenylendiamin (6PPD, VULKANOX 4020™) |  | 2 |
| polymeres 1,2-2H-2,2,4- Trimethylchinolin (TMQ, VULKANOX HS™) |  | 2 |
| N-Cyclohexyl-2- benzothiazolsulfenamid (CBS, VULKACIT CZ™) |  | 1,75 |
| Σ phr | | 169 (\Rightarrow 59 % NR-Gehalt) |

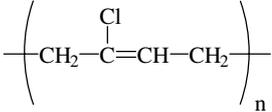
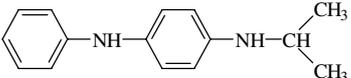
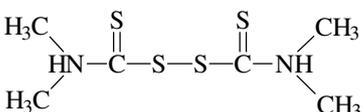
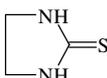
Tab. 23. Rezeptur einer Reifen-Innenauskleidung.

| Bezeichnung (ISO 1629, Handelsname) | Strukturformel / Zusammensetzung | Gewichtsteile phr |
|---|--|--|
| Brombutylkautschuk (BIIR, MDB 2200™) |  | 100 |
| Ruß (N660) | | 50 |
| Paraffinöl | Paraffine | 8 |
| Zinkoxid | | 3 |
| Stearinsäure | $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ | 1 |
| Schwefel | S ₈ -Ring | 0,5 |
| Dibenzthiazyldisulfid (MBTS, VULKACIT DM™) |  | 1,5 |
| Σ phr | | 164 (\Rightarrow 61 % BIIR-Gehalt) |

Tab. 24. Rezeptur einer Pkw-Lauffläche.

| Bezeichnung (ISO 1629, Handelsname) | Strukturformel / Zusammensetzung | Gewichtsteile phr |
|--|--|-----------------------------------|
| ölverstreckter Styrolbutadienkautschuk (SBR, Buna 1712™) |  | 100+37,5 |
| Ruß (N234) | | 70 |
| Petroleum Wachs | Paraffine | 2 |
| Zinkoxid | | 3 |
| Stearinsäure | H ₃ C(CH ₂) ₁₆ COOH | 2 |
| Schwefel | S ₈ -Ring | 1,75 |
| N-1,3-Dimethylbutyl-N'-phenyl- p-phenylendiamin (6PPD, VULKANOX 4020™) |  | 2 |
| polymeres 1,2-2H-2,2,4- Trimethylchinolin (TMQ, VULKANOX HS™) |  | 1 |
| N-Cyclohexyl-2- benzothiazolsulfenamid (CBS) |  | 1 |
| Diphenylguanidin (DPG, VULKACIT D™) |  | 0,4 |
| Σ phr | | 220,65 (⇒ 45 % SBR- Gehalt) |

Tab. 25. Rezeptur einer Achsgelenkmanschette.

| Bezeichnung (ISO 1629, Handelsname) | Strukturformel / Zusammensetzung | Gewichtsteile phr |
|---|---|--|
| Chloroprenkautschuk (CR, BAYPREN 230™) |  | 65 |
| Chloroprenkautschuk (CR, BAYPREN 110™) | s. o. | 35 |
| MT-Ruß (N 990) | | 50 |
| SRF-Ruß (N 772) | | 20 |
| raff. Rapsöl | gesättigte / ungesättigte KWs | 10 |
| Lichtschutzwachs (ANTILUX 500™) | Paraffine | 2 |
| Diocetylsebazat (DOS, WITAMOL 500™) | $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ | 15 |
| Zinkoxid | | 5 |
| Magnesiumoxid | | 4 |
| Stearinsäure | $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ | 0,5 |
| N-Isopropyl-N'-phenyl-p- phenylendiamin (IPPD, VULKANOX 4010 NA™) |  | 3 |
| Diphenylamin-Derivat (VULKANOX DDA™) | | 2 |
| Tetramethylthiuramdisulfid (VULKACIT THIURAM-C™) |  | 0,7 |
| 2-Mercaptoimidazolin (ETU, NAFTOCIT MI 12™) |  | 1,2 |
| Σ phr | | 213,4 (\Rightarrow 43 % CR-Gehalt) |

3.2 Strukturierung der Vorgehensweise

Ziel der Arbeiten war es, die Brandgaszusammensetzung der oben beschriebenen Materialien zu untersuchen und die potentiellen Emissionen bei einem Elastomerschwelbrand und -vollbrand abzuschätzen. Im einzelnen interessierten folgende Fragestellungen:

1. Wie verhalten sich Elastomere makroskopisch bei einer näherkommenden Flammenfront?
2. Was für Verbindungen entstehen qualitativ?
3. Ab welcher Temperatur entstehen welche Produkte?
4. Wie verändert sich die Brandgaszusammensetzung in Abhängigkeit des brennenden Materials und der Brandparameter?
5. In was für Mengen entstehen ausgewählte Brandgaskomponenten in der Brandentstehungsphase und beim Vollbrand?
6. Was wird bei „typischen“ Elastomerbränden emittiert?

Auf Grundlage des publizierten Wissens (vgl. Kap. 2) und der oben genannten Fragestellungen wurden folgende Inhalte und Teilziele für die experimentelle Vorgehensweise definiert:

- a) Entwicklung von Brandsimulationsverfahren, Probennahmetechniken und Analyseverfahren;
- b) Makroskopische Untersuchung des Verhaltens von Elastomeren bei ansteigender thermo-oxidativer Belastung;
- c) Zeit-/temperaturabhängige Analyse der Emissionen bei ansteigender thermo-oxidativer Belastung;
- d) Qualitative und halbquantitative Untersuchung von Brandgaszusammensetzungen in Abhängigkeit von der Probe und den wichtigen Brandparametern Temperatur, Ventilation und Oberfläche/Masse-Verhältnis der Probe;
- e) Quantifizierung der Emissionen ausgewählter Brandgaskomponenten während der Brandentstehungs- und der Vollbrandphase;
- f) Zusammenfassung der Ergebnisse und Abschätzung der Brandgasemissionen bei einem Elastomerbrand.

Zu a) ist anzumerken, daß die Literaturrecherchen gezeigt haben, daß es für systematische Untersuchungen an Brandgasen keine Alternative zu Kleinbrandversuchen im Labormaßstab gibt. Die Scale-Up-Problematik bei der Übertragung auf Großbrände muß allerdings Berücksichtigung finden – besonders für quantitative Untersuchungen. Grundlegende Studien zu dieser Problematik wurden in Kap. 2.5.4 zitiert. Besonders gut untersucht wurde die Scale-Up-Problematik an der DIN 53436- und der VCI-Apparatur. Letztere wurde speziell für die Erzeugung von Brandgasen für chemische Analysen entwickelt und eignet sich besser für diese Aufgabe als die DIN-Apparatur. Daher wurde sie bei dieser Arbeit für die Erzeugung und chemische Charakterisierung von Brandgasen aus Elastomeren in den Teilgebieten d) und e) eingesetzt (s. Kap. 3.5).

Für kinetische Untersuchungen wurden Elastomerproben in Apparaturen für die thermogravimetrische Analyse (TGA) in Gegenwart eines Luftstroms mit unterschiedlichen Aufheizkurven thermooxidativ belastet. Es wurde das makroskopische thermooxidative Zersetzungsverhalten [Teilgebiet b)] und die Entwicklung niedermolekularer Produkte in Abhängigkeit von einer ansteigenden thermooxidativen Belastung [Teilgebiet c)] untersucht. Für letzteres wurde die Kopplung von TGA und Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FTIR) eingesetzt. Dies ermöglichte eine zeit-/temperaturabhängige Online-Analyse der Zersetzungsprodukte (s. Kap. 3.3).

Die verwendeten Apparaturen und Verfahrensweisen sind nachfolgend erläutert. Gerätetypen und spezifische Parameter sind im Anhang wiedergegeben.

3.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

3.3.1 Meßprinzip

Die TGA beruht auf der Messung der Gewichtsänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperaturänderung bei definierter Heizrate in Gegenwart eines Spülgasstromes. Die Apparatur besteht aus einer gasdurchströmten Waage, die sich in einem beheizbaren Ofen befindet (Abb. 36). Als Spülgase werden ein Inertgas, z. B. N_2 , und oxidierend wirkende Gase, in der Regel Luft, verwendet. Die Heizrate wird in der Regel im Rahmen der Geräteleistungsfähigkeit gewählt und beträgt üblicherweise 5 K/min bis ca. 50 K/min..

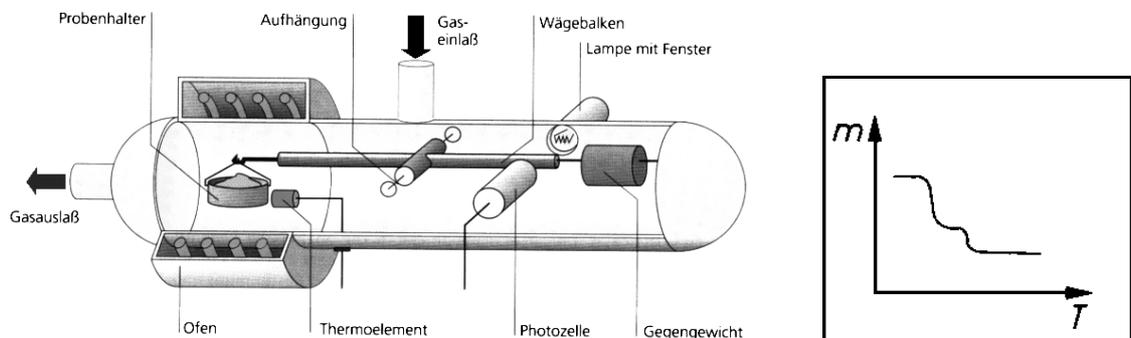


Abb. 36. TGA-Apparatur und Thermogramm.

Für die schnelle Analyse unbekannter Elastomere wird dieses Analysenverfahren verbreitet eingesetzt. Bei einer üblichen Vorgehensweise wird die Probe auf einem Platintiegel eingewogen und unter Stickstoff einer konstanten Heizrate (z. B. 10 K/min) ausgesetzt; bei 550°C wird auf Luft als Spülgasstrom umgeschaltet. In einem *Thermogramm* wird das Gewicht m der Probe gegen die Temperatur T oder die Zeit t aufgetragen. Auch die Auftragung der 1. Ableitung der Thermogramm-Kurve ist eine übliche Darstellungsform. Üblicherweise wird $-\Delta m/\Delta T$ gegen T aufgetragen, um bei einer Massenabnahme positive Werte zu erhalten.

Das Thermogramm zeigt meist einen Graphen mit stufenförmigem Verlauf, wobei der Wendepunkt der Thermogramm-Kurve bzw. das Maximum der 1. Ableitung die Temperatur der maximalen Zersetzung, die *Zersetzungstemperatur* T_z angibt. In Abhängigkeit der Probenzusammensetzung oder des Polymers

erhält man mehrere Zersetzungstemperaturen T_z , die in der Regel sortiert nach den Zersetzungstärken angegeben werden. Die ermittelte Form des Thermogramms und die Zersetzungstemperaturen sind nicht unabhängig von der Heizrate und vom Spülgasstrom. Für die oben genannten „Standard“-Bedingungen werden von *D. W. Brazier* [157] die Zersetzungstemperaturen einiger Kautschuktypen angeführt (Tab. 26).

Tab. 26. Zersetzungstemperaturen einiger Kautschuke unter Stickstoff.

| Kautschuk | Zersetzungstemperatur T_z °C |
|-----------|-----------------------------------|
| NR | 373 |
| IR | 373 |
| BR | 461, 372 |
| SBR 1500 | 449, 261 |
| SBR 1516 | 429, 405, 220 |
| IIR | 386 |
| EPDM | 461 |
| CIIR | 386, 245 |
| BIIR | 386, 221 |

Weitere wichtige Kenngrößen, die sich aus dem Thermogramm bestimmen lassen sind T_5 , T_{50} und T_{95} , die Temperaturen, an denen der Gewichtsverlust der Ausgangsmasse 5, 50 und 95 % betrug. Für den Zersetzungstemperaturbereich empfiehlt es sich, den Bereich $T_5 - T_{95}$ anzugeben.

Die TGA ist in der Elastomeranalytik gemäß ihres Funktionsprinzips eine beliebte und breit angewandte Methode zur groben Bestimmung der Elastomerzusammensetzung unbekannter Gummiprüfproben. Da die einzelnen Mischungsbestandteile sich unter den anfangs pyrolytischen Bedingungen (Inertgas) in der TGA in verschiedenen Temperaturbereichen zersetzen, läßt sich aus der stufenweisen Zersetzung grob auf die Elastomerbasis und die quantitative Mischungszusammensetzung rückschließen.

3.3.2 Verwendung der TGA zur Brandsimulation

In dieser Arbeit wurde eine luftdurchströmte TGA-Apparatur dazu benutzt, um die thermooxidative Belastung einer näherkommenden Flammenfront auf Elastomerproben zu simulieren. Die Temperatur-Zeit-Kurve der ISO 834 ist eine mathematische Beschreibung dieses Vorgangs. Daher wurde ein Heizprogramm generiert, das eine Aufheizkurve von 25 °C auf 750 °C gemäß ISO 834 nachstellt. Das Probenmaterial wurde auf einem flachen Platintiegel eingewogen und dann in dem Ofen unter einem Luftstrom quer über die Probenoberfläche mit dieser Aufheizkurve belastet.

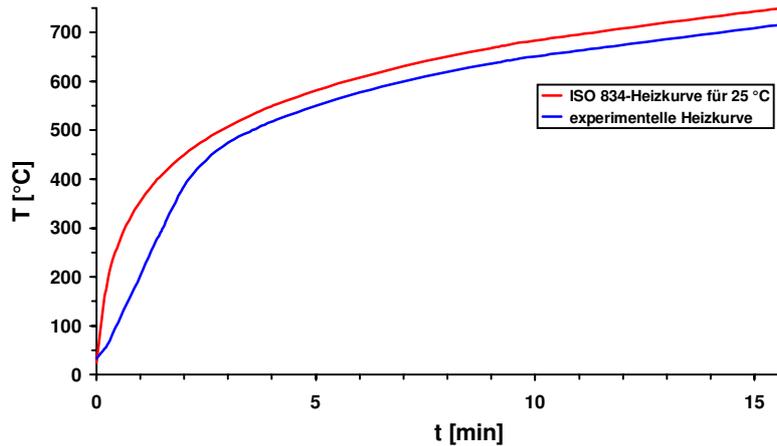


Abb. 37. Vergleich der experimentell erzielten Heizkurve mit der ISO 834-Heizkurve.

Durch dieses Verfahren ist es möglich, den Zersetzungsbereich von Rohkautschuken, Mischungen und Vulkanisaten unter der thermooxidativen Belastung eines sich ausbreitenden Brandes abzuschätzen. Der zeitliche Verlauf der Zersetzung gibt Aufschlüsse über den Zersetzungsprozeß. Aus Vergleichen mit Ergebnissen aus pyrolytischer Zersetzung unter Inertgas läßt sich ein potentieller Sauerstoffeinfluß ermitteln.

Bei der Übertragung der Ergebnisse aus diesen Simulationen auf größere Maßstäbe muß jedoch bedacht werden, daß durch die kleine Probenmenge und Probengeometrie Wärmeleitungsprozesse innerhalb der Probe eine untergeordnete Rolle spielen. Durch die hohen Heizgeschwindigkeiten am Anfang, die sich dann sukzessiv verringerten, ist die Bestimmung der maximalen Zersetzungstemperatur nicht so präzise möglich wie bei langsameren Heizraten; jedoch simuliert man durch diese Art der Aufheizung besser die Belastung der Probe durch eine näherkommende Flammenfront. Aufgrund der Ofenträgheit konnten die hohen, auf einer Logarithmus-Funktion basierenden Anforderungen an die anfängliche Aufheizgeschwindigkeit zur Simulation einer Flammenfront (z. B. 329 K Temperaturerhöhung in der ersten Minute) von der Ofenheizung nicht ganz erreicht werden.

3.4 Kopplung von thermogravimetrischer Analyse und Infrarotspektrometrie (TGA-FTIR)

Für die Untersuchung des Teilgebiets c) wurde eine thermogravimetrischer Analyse mit einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer gekoppelt (TGA-FTIR). Abb. 38 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau und die Steuer- und Auswerteeinheiten.

In der TGA-Apparatur wurden Proben mit einer konstanten Heizrate von 4,7 K/min und unter konstantem Luftstrom aufgeheizt. Die Probe wurde hierzu in einem Tiegel mit einem Platindrahtnetz-Boden vorgelegt, wobei die Anströmung von unten erfolgte. Die in der TGA-Apparatur entstehenden Zersetzungsprodukte wurden mit dem Luftstrom nach oben aus dem Ofen über eine Transferline in die Gasdurchflußzelle eines FTIRs ausgetrieben. Mit Hilfe eines Poly(styrol-co-divinylbenzol)-Harz-Adsorberbetts (XAD-16) in der Transferline wurden halbflüchtige Bestandteile der Zersetzungsprodukte

entfernt. Neben der TGA-Kurve wurden von den nicht adsorbierten, leichtflüchtigen Komponenten zeitabhängig Infrarotspektren aufgenommen. Die verwendete Gasdurchflußzelle für die Gasspurenanalytik besaß zur Erhöhung der Empfindlichkeit eine geringes Volumen bei hoher Schichtdicke (*Bouguer-Lambert-Beersches* Gesetz). Dies wurde durch zwei Goldspiegel erreicht, zwischen denen der eintretende Infrarotstrahl vor dem Austritt zum Detektor mehrfach reflektierte und dadurch die Gasprobe mehrfach durchstrahlt wurde.

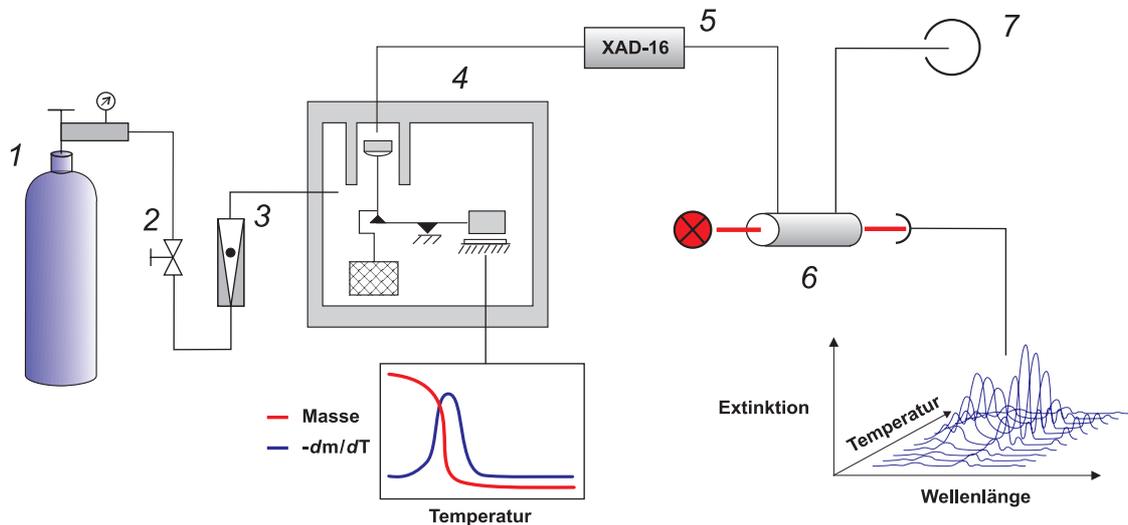


Abb. 38. Kopplung von TGA und FTIR-Spektrometer.

1 synthetische Luft, 2 Regelventil, 3 Strömungsdurchflußmesser, 4 TGA mit Auswerteeinheit, 5 XAD-16-Adsorberkartusche, 6 FTIR mit Auswerteeinheit, 7 Abzug.

Durch diese Kopplungstechnik ist es möglich, infrarotaktive thermooxidative Zersetzungsprodukte von Materialien „online“ zu identifizieren. Besitzen Brandgaskomponenten markante IR-Banden, so lassen sich Konzentrationsprofile einzelner Gaskomponenten in Abhängigkeit von der Zeit bzw. der Temperatur ermitteln, so daß sich die Entstehungstemperaturen abschätzen lassen.

Problematisch ist allerdings, daß aus den Gasgemischen Mischspektren resultieren, die die Identifikation und Quantifizierung einzelner Verbindungen erschweren. Es wurden Verfahren entwickelt, die aus IR-Mischspektren mittels mathematischer Optimierungsmodelle und einer Spektrenbibliothek eine Summe von Einzelspektren bilden [158]. Sie sind aufwendig umzusetzen und versagen bei komplexen Mischspektren. Um eine bessere zeitliche Auftrennung der Zersetzungsprodukte zu erhalten und die oben genannten Probleme bei der Identifizierung von Komponenten in den Gasgemischen zu verringern, wurde eine konstante und im Vergleich zu Teilgebiet b) langsamere Heizrate gewählt.

Für Quantifizierungen wurden vor Versuchsbeginn Kalibrierungen gemäß der Methode der externen Standards durchgeführt. Dazu wurde die Gasdurchflußzelle mit Kalibriergasen unterschiedlicher Konzentrationen gespült und strömungsfrei infrarotspektrometrisch analysiert. Die dadurch erhaltenen Kalibrierkurven besitzen einen systematischen Fehler, da die Empfindlichkeit des Spektrometers u. a. von der Strömung abhängt. Da die IR-Messungen von Kalibriergasen unter den Strömungsverhältnissen des späteren Versuches mit hohen Kosten und Aufwand verbunden sind, wurde diese Abhängigkeit nicht berücksichtigt.

3.5 Modellbrandversuche in der VCI-Apparatur

3.5.1 Durchführung

Für die Simulation von Bränden und die chemische Charakterisierung von Brandgasen wurde eine VCI-Apparatur eingesetzt. Zur Vermeidung der Verstopfung der Apparatur (vgl. Kap. 2.5.4) wurde anstelle der Glasfritte ein Quarzwollepfropfen eingesetzt.

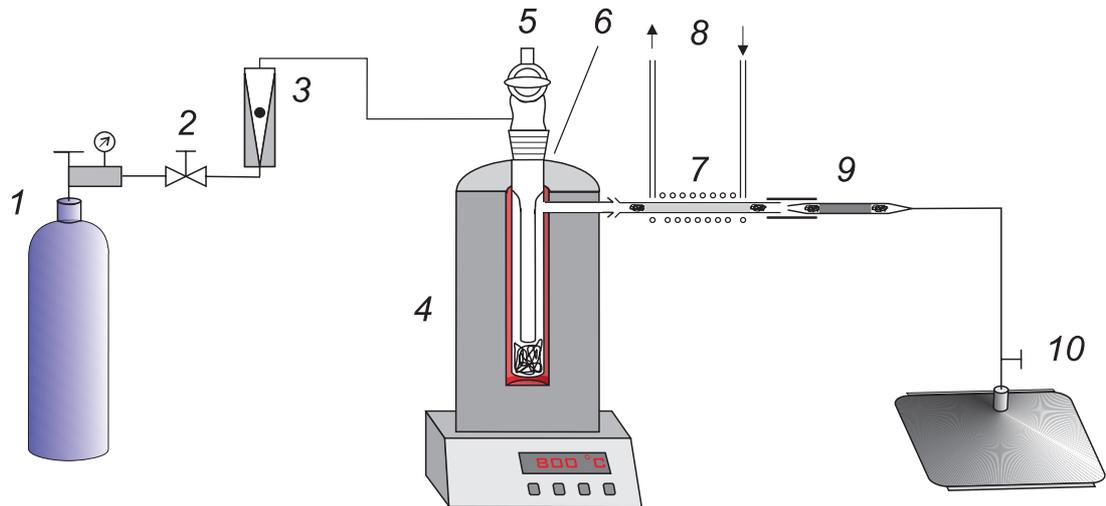


Abb. 39. Eingesetzte VCI-Apparatur mit Probennahmeeinrichtungen.

1 synthetische Luft, 2 Regelventil, 3 Strömungsdurchflußmesser, 4 VCI-Apparatur mit Steuerungseinheit, 5 Probenschleuse, 6 Brandrohr mit Quarzwollepfropfen und Umlenkeinheit, 7 XAD-2-Adsorberröhrchen, 8 Wasserkühlung, 9 Aktivkohleröhrchen, 10 Gasbeutel mit Ventil und Septum.

Für die Entwicklung eines Verfahrens zur Erzeugung von Brandatmosphären in der VCI-Apparatur, von Probennahmetechniken und Analysenmethoden konnte auf Publikationen [8, 9, 10, 11, 117] sowie auf eigene Erfahrungen zurückgegriffen werden [159]. Die Erfahrungen aus Studien unter Verwendung einer modifizierten BIS-Apparatur konnten großteils gut auf die in den Teilgebieten d) und e) verwendete VCI-Apparatur übertragen werden. Die Vorteile der VCI-Apparatur lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- vorgeheizter, senkrecht angeordneter Ofen mit Probeneinwurfsschleuse (keine Störung der Simulationsbedingungen bei der Probenzufuhr);
- präzise Steuerung der wichtigen Brandparameter Temperatur und Ventilation (schnelle Temperatureinstellung);
- optimierte Ventilationsbedingungen und erhöhter Temperatureinfluß auf die Brandgaszusammensetzung (veränderte Ofengeometrie verlängert die Verweilzeit der Brandgase in der heißen Zone des Ofens).

Für die systematischen Brandgasuntersuchungen wurde zu Beginn eines jeden Versuches der Ofen auf eine ausgewählte Temperatur gebracht und mit synthetischer Luft gespült. Nach der Installation der Probennahmeeinrichtungen am Kugelschliffkern des Ofenausgangs wurde ein ausgewählter Luftstrom

durch die Apparatur mittels eines kalibrierten Strömungsdurchflußmessers** und Feinreduzierventil eingestellt.

Nach dem Abwarten eines thermischen Gleichgewichts (5 min) wurden Elastomerproben definierter Probenkörpermasse über die Probenschleuse auf den Quarzwollepfropfen in der heißen Ofenzone gegeben. Wurden mehrere Probenkörper eingeschleust, so geschah dies im Minutenabstand. Aufgrund der gegebenen Ofengeometrie und der eingestellten Ventilation werden die entstehenden Zersetzungsprodukte durch den Quarzwollepfropfen in den Zwischenraum (ca. 4 mm) der beiden konzentrisch ineinandergestellten Quarzrohre gespült (vgl. Abb. 39) und gelangen zum Kugelschliffkern des Ofenausgangs, an dem die Probennahmeeinrichtung angeflanscht ist. Nach Ende des letzten Probeneinwurfs wurde die Apparatur zur vollständigen Überführung der flüchtigen Zersetzungsprodukte weitere fünf Minuten mit synthetischer Luft gespült.

Vor jedem Versuch wurde die VCI-Apparatur unter synthetischer Luftspülung auf 1200 °C erhitzt, um potentielle Rückstände aus der Apparatur zu entfernen. Der kühlere Ofenausgang, an dem es zu Rußkondensationen kommt, wurde jeweils gesondert intensiv und unter Ausnutzung der heißesten Zone einer Bunsenbrennerflamme gereinigt.

3.5.2 Probennahme

Grundsätzlich ist zu erwarten, daß bei Modellbrandversuchen mit elastomeren Materialien äußerst komplex zusammengesetzte Brandgase entstehen, deren Konzentrationen, Feuchten, Temperatur und auch Strömungsgeschwindigkeit Schwankungen unterworfen sind – innerhalb eines Versuchs und bei Variation der Proben und Brandparameter. Auch die Rußbildung und die damit verbundene Gefahr der Verstopfung von Probennahmeeinrichtungen müssen berücksichtigt werden. Bezüglich der Adsorption von Brandgaskomponenten wurde auf umfangreiche Studien zur Probennahme und Analytik von Luftschadstoffen und Vulkanisationsdämpfen in der Gummiindustrie [115, 160, 161, 161] zurückgegriffen. In ihnen wurden unterschiedliche Probennahmekonzepte für Emissionen aus Elastomeren getestet, optimiert und charakterisiert. Die Entwicklung der Probennahmetechniken stützte sich auf die Ergebnisse dieser Studien und auf die Empfehlungen und Anforderungen der ISO TR 9122-3.

Niedermolekulare und inerte Brandgaskomponenten wurden in mit Aluminium beschichteten Polyethylenbeuteln mit angesetztem Ventil gesammelt. Die Beutel waren mit einem Septum versehen, aus denen mittels gasdichter Spritze Proben aus dem Gasraum für eine direkte Analyse entnommen wurden. Durch Walken der Beutel wurde vor der Probenentnahme für eine gute Durchmischung der Gase gesorgt. Vor dem Beutel war ein Dreiwegeventil eingesetzt, mit dem vor Versuchsbeginn der Gasstrom zum Beutel aktiviert und nach Versuchsende beendet wurde. Die Befüllzeit für den Beutel wurde registriert und diente mit dem Ventilationsstrom zur Ermittlung der Füllmenge. Zur Entfernung von Rußpartikeln im Gasstrom befand sich vor dieser Sammeleinrichtung ein Glasfaserfilter. Diese Sammeleinrichtung kann bei den meisten der nachfolgend beschriebenen Probennahmeeinrichtungen nachgeschaltet werden.

Für die Probennahme von leichtflüchtigen und polaren Verbindungen wurde die Adsorption auf frisch

** Die Kalibrierung des verwendeten Rotameters für synthetische Luft erfolgte mittels Blasenähler.

aktiviertem Molekularsieb eingesetzt (4 Å und 10 Å Porendurchmesser). Duranglasröhrchen wurden mit Molekularsieb gefüllt und an den Enden mit Quarzwollepfropfen versehen. Eine wasserdurchflossene Metallrohrwicklung um die Röhrchen diente als Kühlung. Diese Kombination wurde mit dem Ofenausgang gekoppelt. Nach Versuchsende wurden das Molekularsieb und die Quarzwollepfropfen in Probengläschen mit tiefgefrorener Desorptionslösung überführt und sofort gasdicht mit einem Septum verschlossen. Die wässrige Desorptionslösung hatte einen Gehalt von 4 mol/L Natriumchlorid und 1 mol/L Chlorwasserstoff. Ihre Menge war ausreichend, das Molekularsieb nach dem Auftauen zu überstauen.

Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff wurden mit zwei in Serie geschalteten Glasfritten-Gaswaschflaschen gesammelt. Die Gaswaschflaschen wurden so nah wie möglich am Ofenausgang plaziert. Um zu verhindern, daß sich die Glasfritten-Düsen mit Rußpartikeln zusetzten, wurde jedoch ein kurzes Glasrohr mit einem großvolumigen Quarzwollepfropfen vorgeschaltet. Im Fall von Cyanwasserstoff wurde 0,05 mol/L Natronlauge, bei Chlorwasserstoff hochreines Wasser für die HPLC-Analyse als Absorptionslösungen vorgelegt. Nach Versuchsende wurden die Glaswollepfropfen zu den vereinigten Absorptionslösungen gegeben. Vorversuche mit aufwendigeren Filtereinrichtungen und einer längeren, nicht nur aus Glas bestehenden Strömungsstrecke vor den Gaswaschflaschen ergaben signifikante Verluste an Chlorwasserstoff. Diese Probennahme kann für quantitative Analysen daher nicht anderen Probennahmeeinrichtungen nachgeschaltet werden.

Die Probennahme von halbflüchtigen Verbindungen erfolgte mit einer universellen Adsorberkombination bestehend aus XAD-2-Harz und seriell nachgeschalteter Aktivkohle. Diese Kombination besitzt eine hohe Probennahmeeffizienz und hohe Wiederfindungsraten von nahezu 100 % für die meisten halbflüchtigen Verbindungen [162]. XAD-2-Harz, Poly(styrol-co-divinylbenzol) ist ein Adsorbens, das bis ca. 200 °C temperaturstabil und unempfindlich gegenüber schwankenden Luftfeuchtigkeiten ist [163]. Hier wurde das aufgereinigte Supelpak-2-Harz verwendet. Es liegt in Form von 0,4 mm großen, extrem elektrostatischen Perlen vor, die eine Vielzahl Microsphären enthalten. Das Adsorbens besitzt eine Porengröße von 8,5 - 9,5 nm und eine Oberfläche von 290 - 320 m²/g. Durch seine chemische Natur eignet es sich besonders gut für die Sammlung polarer und unpolarer Substanzen mit Siedepunkten > 150 °C.

Substanzen mit niedrigem Siedepunkt (besonders leichtflüchtige organische Verbindungen) werden schlecht auf dem XAD-Harz, dafür aber gut auf dem seriell nachgeschalteten Adsorber Aktivkohle zurückgehalten. Aktivkohle zeichnet sich durch ein nahezu universelles Adsorberverhalten mit außerordentlich großer Kapazität aus [164]. Jedoch sind die Desorptionsraten für einige Stoffe bzw. Stoffgruppen wie z. B. Amine außerordentlich niedrig, so daß die Eignung trotz hervorragender Adsorption für analytische Zwecke begrenzt ist. Es wurden kommerziell erhältliche, aufgereinigte Aktivkohleröhrchen verwendet.

Die Desorption der Adsorbentien erfolgte durch Lösungsmitteldesorption, da dieses Verfahren die Wiederholung von analytischen Messungen ermöglicht. Dazu wurden die Materialien in Probengläschen überführt, mit Desorptionslösung überstaut und im verschlossenen Zustand wurde für 24 Stunden die Einstellung eines Desorptionsgleichgewichts abgewartet. Im Fall von XAD-2 wurde Dichlormethan zur Desorption verwendet, einem effizienten Lösungsmittel für PAKs. Für Aktivkohle wurde das toxisch bedenkliche, aber sehr universelle und effektive Lösungsmittel Kohlenstoffdisulfid eingesetzt.

3.5.3 Analytik

Die Hauptkomponenten der niedermolekularen Brandgase sind CO und CO₂. Um den Ausbrandgrad λ' in den Modellbrandversuchen bestimmen zu können, war es notwendig, diese sauerstoffhaltigen Komponenten der Brandgase post-experiment zu quantifizieren und den Gesamtkohlenstoffgehalt der verwendeten Brandlast zu kennen. Ziel war es daher, ein Analysenverfahren zu entwickeln, das eine schnelle und genaue Simultanbestimmung der gebildeten Brandgase Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ermöglicht.

Ein robuster und bewährter Detektor für Gase ist der Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Er detektiert Abweichungen in der Wärmeabstrahlung elektrischer Heizdrähte, die von den zu untersuchenden Gasen umströmt werden. Zur Trennung von Gasgemischen eignen sich gaschromatographische Trennverfahren auf gepackten oder PLOT^{††}-Säulen. Nicht trivial ist jedoch die chromatographische Trennung des Kohlenmonoxids von Sauerstoff/Stickstoff bei gleichzeitiger Abtrennung von Kohlendioxid aus dem Brandgasgemisch. Dazu werden in der Regel Zwei-Säulen-Techniken eingesetzt. Durch die Kopplung eines Gaschromatographen, ausgestattet mit einer neuartigen gepackten Hochleistungstrennphase (Carboxen 1000TM), und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-WLD) gelang es, dieses Trennproblem auf einer Säule zu lösen. Bei dem Packungsmaterial handelt es sich um ein modifiziertes Poly(styrol-co-divinylbenzol)-Harz. Die Vorteile des Verfahrens gegenüber aufwendigeren Verfahren mit Mehrsäulenschaltungen sind

- die Abtrennung von CO, CO₂ aus einem Gasgemisch in einem Analysenlauf,
- der geringe Kalibrieraufwand und
- die simultane Bestimmbarkeit von weiteren Gasen, wie z. B. Stickstoff, Sauerstoff, Methan, Acetylen, Ethylen und Ethan.

Durch Optimierung der Geräteparameter wurden folgende, auftretende niedermolekulare Brandgaskomponenten getrennt: N₂, O₂, CO, CH₄, CO₂ (Abb. 40).

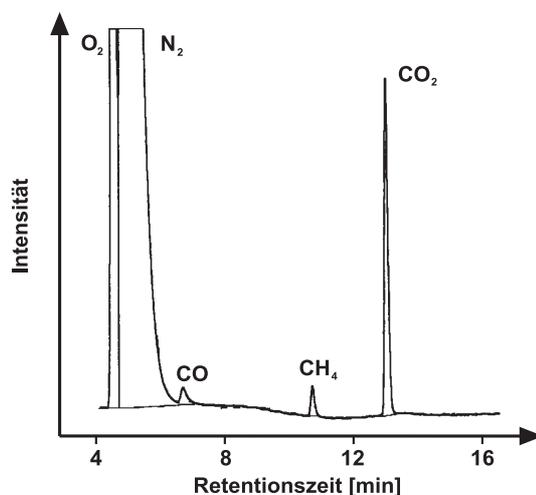


Abb. 40. GC-WLD-Chromatogramm leichtflüchtiger Brandgasen aus SBR.

^{††} offene Säulen mit einer porösen Wandbeschichtung (*engl. porous layer open tubular*).

Die Quantifizierung ausgewählter Komponenten erfolgte nach der Methode des externen Standards. Mit verschiedenen Kalibriergasen und Verdünnungen wurden Kalibrierkurven für N₂, O₂, CO und CO₂ erstellt. Nach DIN 32645 wurde eine Nachweisgrenze von 130 ppm für CO ($R^2=0,9989$) und 0,3 % für CO₂ ($R^2=0,9996$) ermittelt (Abb. 41)^{‡‡}.

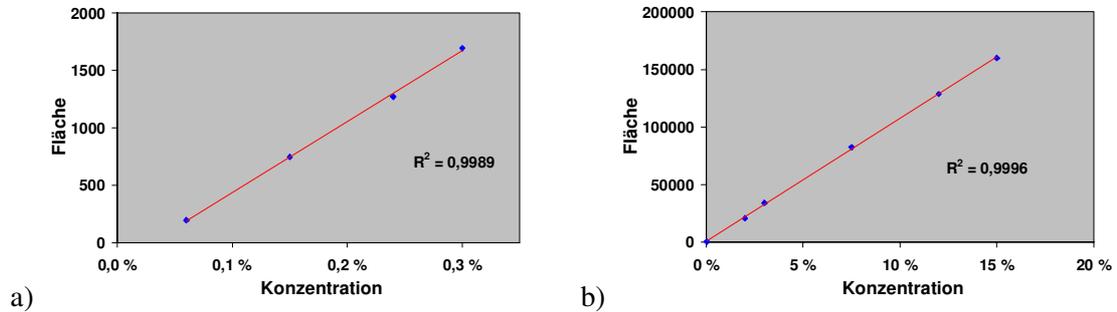


Abb. 41. Kalibrierkurven für a) CO und b) CO₂.

Eine sorgfältige Optimierung der Methode und eine Probenaufgabe mittels großvolumiger Gasspritzen führte zu hoher Präzision der Methode. Die Standardabweichung der Signalintensitäten der untersuchten Gase bei Wiederholinjektionen wurde auf $< 2\%$ reduziert. Voraussetzung dafür ist die Verwendung extrem gasdichter Spritzen bei der Injektion gegen hohe Säulenvordrücke.

Chlorwasserstoffemissionen wurden durch die Bestimmung der Chlorid-Gehalte der vorgelegten Gaswaschflaschen-Lösungen mittels potentiometrischer Titration bestimmt. Aliquote dieser Lösungen wurden dazu mit frisch angesetzter Silbernitrat-Lösung bis zur Ausfällung von Silberchlorid titriert. Die Potentialdifferenz zwischen einer Silber/Silberchlorid-Meßelektrode und einer Kupfer-Bezugselektrode wurde in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an Titer registriert. Der Potentialsprung beim Überschreiten des Löslichkeitsprodukts von Silberchlorid zeigte den Endpunkt der Titration an. Ein Verfahrensblindwert und der Faktor des Titers wurden bestimmt. Kaliumchlorid-Lösungen bekannter Konzentration wurden dazu verwendet.

Cyanwasserstoff wurde in Anlehnung an eine Publikation von *J. Michal* [165] photometrisch als Ni(II)-Cyano-Komplex bestimmt. Dazu wurden die Gaswaschflaschen-Lösungen quantitativ in einen Meßkolben überführt und bis zur Meßmarke aufgefüllt. Die Meßkolben-Lösung wurde dann mit einem Spatel Aktivkohle versetzt und nach ausgiebigem Aufschlännen durch Blaubandfilter abfiltriert. Zwei Aliquote des Filtrats wurden in je einem weiteren Meßkolben mit einer definierten Menge konzentriertem Ammoniak versetzt und mit Wasser bis zur Markierung aufgefüllt. Eine Lösung wurde mit Nickel(II)-sulfat-Salz versetzt. Nach dem Auflösen und einer definierten Standzeit wurde die Extinktion dieser Lösung in einem Zwei-Strahl-Photometer bei 268 und 287 nm bestimmt. Die zweite, unbehandelte Lösung (ohne Ni²⁺-Zusatz) diente dabei als Referenzlösung. Exakt gleichartig wurde mit Kaliumcyanid-Lösungen bekannter Konzentration verfahren und so Kalibrierkurven hoher Präzision ermittelt (Abb. 42). Die Nachweisgrenze für CN⁻-Ionen gemäß DIN 32645 betrug 34 µmol/L ($R^2=0,9998$).

^{‡‡} Schnellschätzung der Nachweisgrenze nach der Kalibriergeradenmethode bei einem Signifikanzniveau von 0,05.

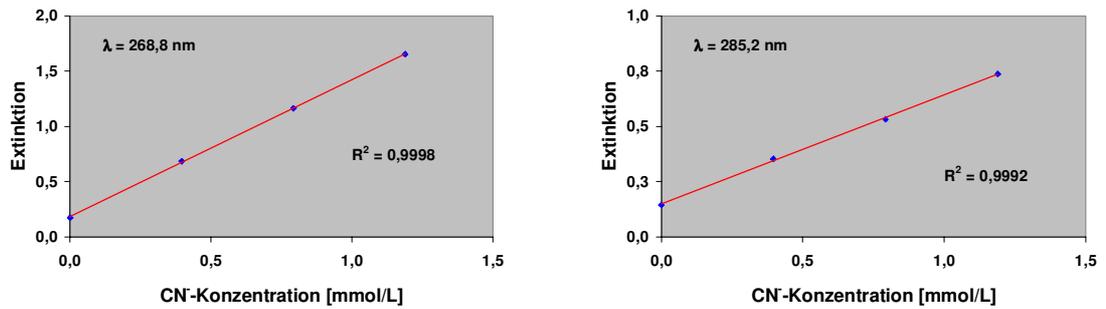


Abb. 42. Kalibrierkurven für Cyanwasserstoff.

Cyanwasserstoff wurde auch mittels Schnellteströhrchen grobquantitativ bestimmt. Die bei Brandversuchen entstehenden Cyanwasserstoff-Mengen lagen jedoch üblicherweise oberhalb der Kapazitätsgrenzen der Schnellteströhrchen von einigen μg HCN absolut.

Die **Molekularsieb-Desorbate** wurden mittels Headspace-Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie untersucht (HS-GC-MS). In dem Headspaceprobenaufgeber wurden die mit Septum verschlossenen Probengläschen in einem mit Silikonöl temperierten Metallblock 45 min auf $75\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Aus dem Dampfraum des Gläschens wurde dann eine Gasprobe in einen Gaschromatographen mit einer WCOT^{§§}-Hochleistungstrennsäule (HP-5 MS) injiziert, indem eine chromatographische Trennung erfolgte (Abb. 43).

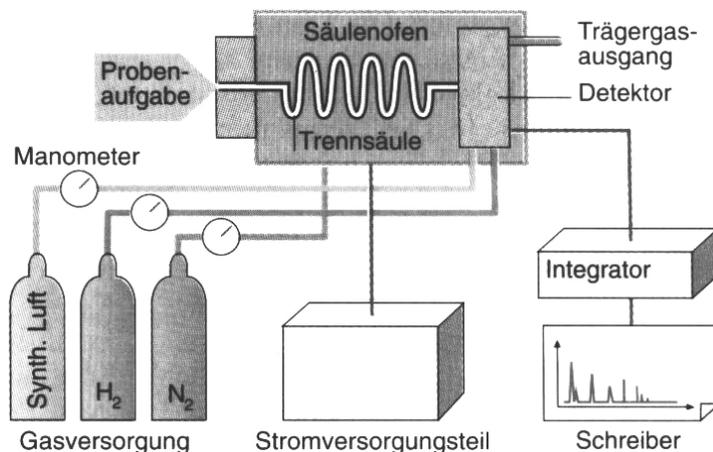


Abb. 43. Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen.

Zeitlich getrennt gelangten die Substanzen dann über eine Transferline in ein gekoppeltes Quadrupol-Massenspektrometer (MS) und wurden dort detektiert (Abb. 44).

§§ offene Säulen mit einer Film-Wandbeschichtung (*engl. wall coated open tubular*).

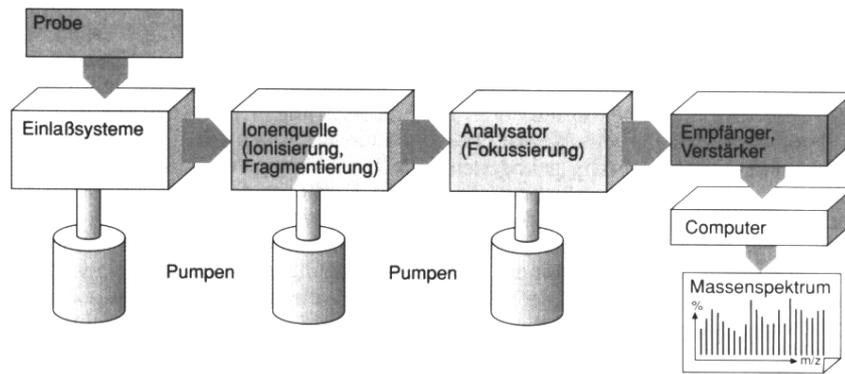


Abb. 44. Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers.

Bei einem MS werden bei der Elektronenstoß-Ionisation (EI) die in die Ionenquelle eintretenden Substanzen mit energiereichen Elektronen (70 eV) beschossen und dadurch ionisiert und fragmentiert. Sie zerfallen größtenteils in ionisierte Bruchstücke unterschiedlicher Masse. Der Zerfall und die gebildeten Bruchstücke sind für eine Substanz charakteristisch. Im Analysator des MS können die Bruchstücke nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis m/z getrennt und anschließend im Detektor registriert werden. Der Analysator kann so justiert werden, daß nur Bruchstücke eines m/z -Verhältnisses zum Detektor gelangen (SIM-Modus, *engl. single ion monitoring*) oder ein Bereich von m/z -Verhältnissen ansteigend durchfahren wird (Scan-Modus). Man erhält Massenspektren, eine Auftragung der gemessenen Detektorintensitäten gegen das m/z -Verhältnis. Wenn eine reine unbekannte Substanz in die Ionenquelle gelangt und fragmentiert wird, so kann man im Scan-Modus das Fragmentierungsmuster dieser Verbindung aufnehmen und erhält das Massenspektrum einer Reinsubstanz.

Das Massenspektrum einer unbekanntes Verbindung kann über „Musteranalysen“ mit einer Spektrenbibliothek mit bereits untersuchten Substanzen verglichen werden. In diesem Fall konnte auf eine Wiley-Spektrenbibliothek mit 130 000 Einträgen und eine Spezialbibliothek für Elastomerinhaltsstoffe und Vulkanisationsbruchstücke zurückgegriffen werden. Die Mustervergleiche geben Hinweise auf die chemische Struktur oder erlauben einem versierten Anwender die vollständige Strukturaufklärung und Identifizierung der unbekanntes Substanz.

Für niedermolekulare Verbindungen wurde der Scan-Modus im Bereich von 10 – 120 m/z gewählt. Werden Massenspektren wie hier zeitabhängig aufgenommen, so erhält man dreidimensionale Messwerte, die je nach Komplexität der untersuchten Substanzgemische hohe Informationsdichten aufweisen. Die Summe aller detektierten Ionen läßt sich zeitabhängig aufsummieren. Bei der Auftragung dieser Summe gegen die Zeit erhält man das zweidimensionale Chromatogramm des Totalionenstroms (TIC, *engl. total ion current*), welches Chromatogrammen anderer Detektoren ähnelt (Abb. 45).

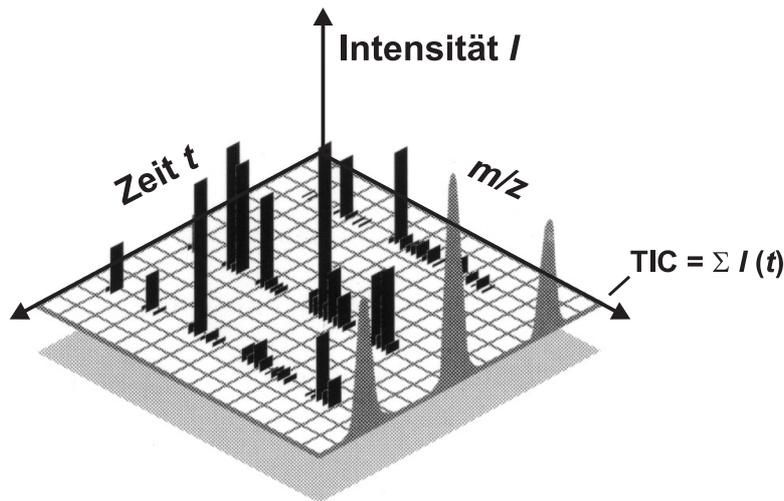


Abb. 45. Dreidimensionale Meßwerte aus dem GC-MS, Massenspektren vs. Zeit.

Ein Ziel dieser Arbeit war die qualitative und halbquantitative Bestimmung der Brandgaszusammensetzung in Abhängigkeit verschiedener Parameter. Für diese Art der Charakterisierung von komplexen Brandgasgemischen ist daher die GC-MS-Kopplung mit Hochleistungstrennsäulen und massenselektiver Detektion im Scan-Modus das Mittel der Wahl.

Mit der oben beschriebenen Probennahme auf Molekularsieb und anschließender Analyse mittels HS-GC-MS gelang es nicht, Cyanwasserstoffemissionen zu quantifizieren, wie es von A. Hauk *et al.* publiziert wurde [9]. Bei den hohen Volumenströmen neigte Cyanwasserstoff bei der Molekularsiebadsorption generell zum Durchbruch, wie mit HCN-Schnellteströhrchen nachgewiesen werden konnte. Eine quantitative Probennahme während der Versuchsdauer konnte aufgrund der Chromatographieeffekte daher nicht erreicht werden. Ebenfalls konnte keine ausreichende Kalibriergerade bei der Quantifizierung mittels HS-GC-MS aufgestellt werden. Dabei wurden KCN-Lösungen bekannter Konzentrationen zu unbeaufschlagtem Molekularsieb und tiefgefrorener Desorptionslösung in Probengläschen gegeben und dann wie oben beschrieben verfahren. Unter strenger Einhaltung einer konstanten Verfahrensweise bei unterschiedlicher KCN-Dotierung konnte keine Linearität des Analysensignals in Abhängigkeit von der CN-Konzentration erzielt werden. Dies kann zum einen mit der unzureichenden chromatographischen Trennung von Cyanwasserstoff von anderen Gasen auf der unpolaren Trennsäule des GC erklärt werden. Zum anderen eignete sich der Scan-Modus des zur Verfügung stehenden MS nur unzureichend für Quantifizierungen, auch wenn in diesem Fall der Scan-Bereich auf 25 – 50 m/z eingeschränkt wurde.

Die Bestimmung halbflüchtiger Verbindungen aus den **XAD-2-** und **Aktivkohle-Desorbaten** erfolgte ebenfalls mit der oben beschriebenen GC-MS-Kopplung. Hier wurden die Desorbate direkt in den Gaschromatographen injiziert. Der Scan-Modus (hier: 15 – 400 m/z) und weitere Geräteparameter mußten jedoch an die unterschiedliche chemische Struktur dieser höhermolekularen Verbindungen angepaßt werden.

Die im Rahmen der Untersuchungen an Brandgasen aus Elastomeren eingesetzte Verfahren sind in Abb. 46 schematisiert wiedergegeben.

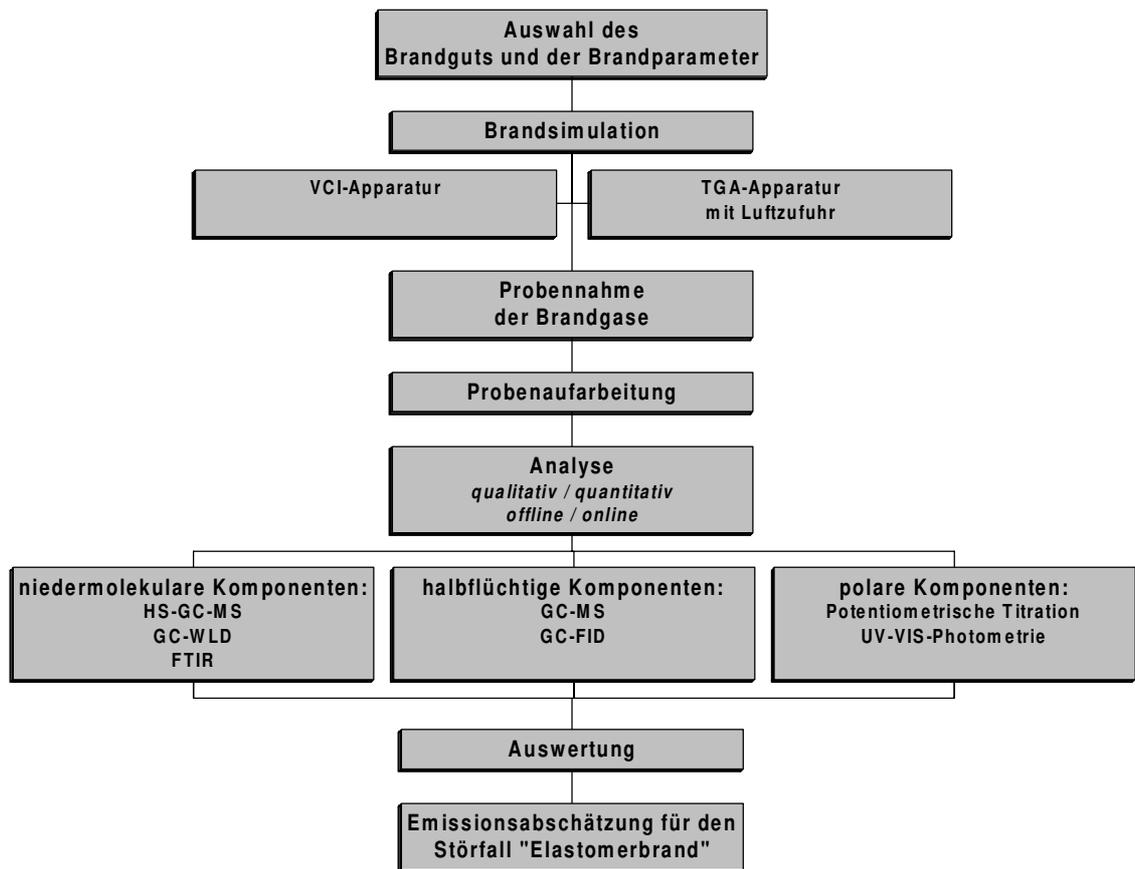


Abb. 46. Verwendete Verfahren für die Untersuchung von Brandgasen aus Elastomeren.

Die Ergebnisse aus den Untersuchungen sind in Kap. 4 wertfrei dargestellt und werden in Kap. 5 in Zusammenhang mit publizierten Studien diskutiert. In Kap. 6 werden die durchgeführten Studien zusammengefaßt und ein Ausblick auf zukünftige wissenschaftliche Forschungsziele gegeben.

4 Ergebnisse

4.1 Makroskopisches Zersetzungsverhalten

4.1.1 Rohkautschuke

Die untersuchten Rohkautschuke zeigen bei der Simulation der thermooxidativen Belastung durch eine näherkommende Flammenfront in einem TGA-Ofen (Aufheizung gemäß ISO 834 unter Luftströmung) zum Teil stark unterschiedliches Zersetzungsverhalten.

Bereits bei niedrigen Temperaturen zersetzt sich der bekanntermaßen thermolabile Naturkautschuk merklich in der TGA-Apparatur. Die Hauptzersetzungsphase liegt zwischen 350 und 450 °C und geht fließend in eine untergeordnete zweite Phase bei ca. 450 °C über. Oberhalb von 550 °C ist vollständige Zersetzung eingetreten.

Styrol-Butadien-Kautschuk zersetzt sich dreistufig, zu ca. 1/3 im Bereich um 380 °C und dann hauptsächlich um 470 °C. Bei dieser Temperatur ist noch ca. 5 % der ursprünglichen Probenmasse vorhanden, die sich dann im Bereich von 550 °C zersetzt. Oberhalb von 580 °C ist vollständige Zersetzung eingetreten. Ölverstrecker SBR (SBR 1712, Weichmacheranteil 27 %) verhält sich gleichartig, wenn auch schon bei niedrigen Temperaturen eine signifikante Gewichtsabnahme zu beobachten ist. Abb. 47 zeigt das Thermogramm von SBR 1712 und seine 1. Ableitung.

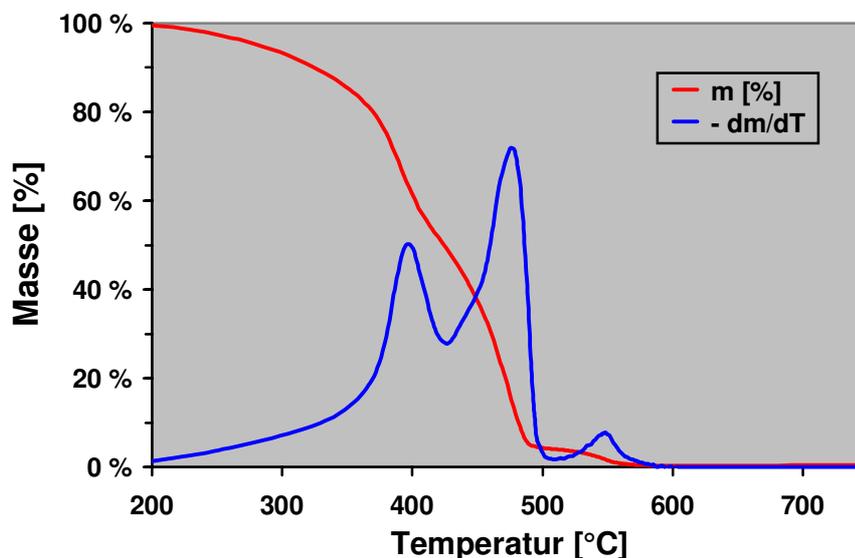


Abb. 47. Thermogramm und 1. Ableitung von SBR 1712 bei Aufheizung gemäß ISO 834-Temperatur-Zeit-Kurve und Luftspülung.

Butadien-Kautschuk zersetzt sich zu ca. 50 % scharf im Bereich um 380 °C und anschließend bei ca. 480 °C. Eine untergeordnete Zersetzung findet noch um ca. 550 °C statt und ist bei 580 °C abgeschlossen.

Brombutyl-Kautschuk verliert bereits bei ca. 250 °C 5 % seines Gewichts. Die hauptsächliche Zersetzung erfolgt jedoch erst im Bereich um 420 °C.

Der untersuchte EPDM besitzt erwartungsgemäß eine relativ hohe thermische Beständigkeit und beginnt erst oberhalb von 350 °C mit einer spürbaren Zersetzung. Sie erfolgt einstufig, besitzt ihre maximale Zersetzungsgeschwindigkeit bei ca. 470 °C und ist bei 500 °C nahezu vollständig beendet.

Die Abb. 48 visualisiert das unterschiedliche Zersetzungsverhalten der oben beschriebenen Kautschuke mit Hilfe der 1. Ableitungen ihrer Thermogramme.

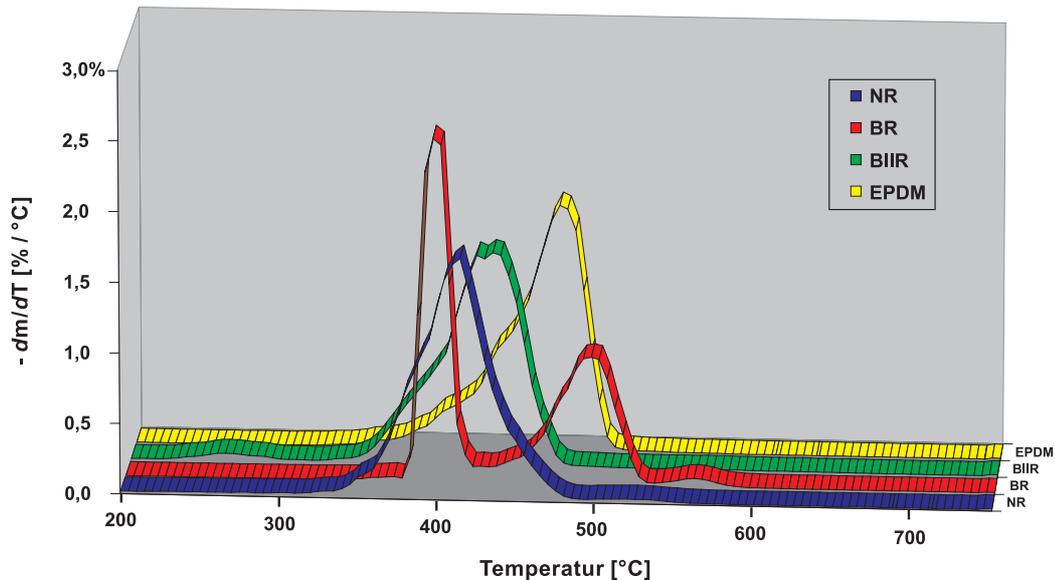


Abb. 48. Zersetzungsverhalten von NR, BR, BIIR und EPDM bei ansteigender thermooxidativer Belastung.

Stark abweichendes Zersetzungsverhalten im Vergleich zu diesen Kautschuken zeigen Chloropren-Kautschuk und Acrylnitril-Butadien-Kautschuk bei TGA-Untersuchungen unter Luftströmung.

Bei Chloropren beginnt eine signifikante Zersetzung bereits oberhalb von 200 °C und führt bis 400 °C zu einer Gewichtsabnahme auf ca. 30 % der Anfangsmasse. Die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit liegt bei ca. 380 °C. Im Temperaturbereich bis 550 °C verringert sich das Gewicht der Restmasse nur noch wenig auf ca. 20 %. Erst im Bereich von 550 bis 650 °C erfolgt eine vollständige Zersetzung.

Acrylnitril-Butadien-Kautschuk zersetzt sich erst oberhalb von 300 °C merklich. Die thermooxidative Zersetzung erfolgt dann aber in mindestens sechs Stufen. Die zwei Hauptzersetzungsphasen liegen im Bereich von 380 bis 470 °C. Bei 550 °C ist noch ca. 15 % Restmasse vorhanden, die sich dann aber bis ca. 620 °C vollständig zersetzt. Dieses Zersetzungsverhalten unterscheidet sich stark von einer Zersetzung unter Stickstoff bei sonst gleichen Bedingungen. Dort können bis 640 °C nur zwei Zersetzungsphasen im Bereich von 380 °C und 480 °C ermittelt werden. Oberhalb von 640 °C wurde die Spülung der TGA umgeschaltet und es zersetzt sich die bei dieser Temperatur noch vorliegende Restmasse von knapp 5 % der Einwaage.

Die Abb. 49 gibt die 1. Ableitungen der Thermogramme von CR und NBR und der Pyrolyse von NBR wieder.

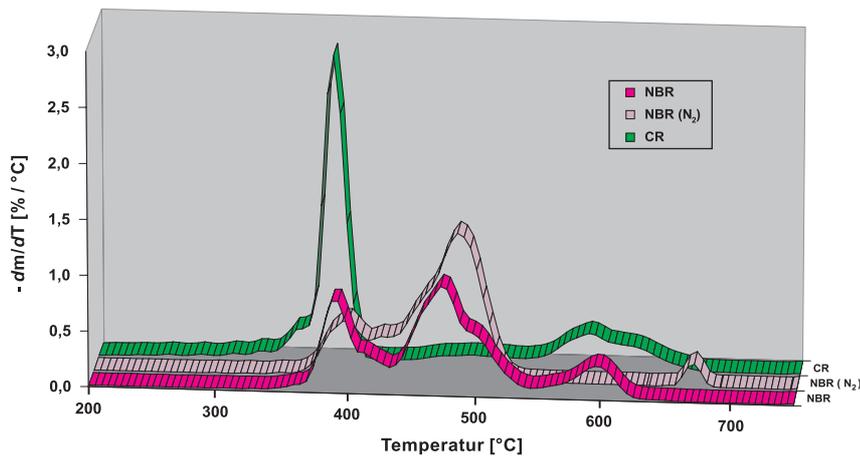


Abb. 49. Zersetzungsverhalten von CR und NBR unter Thermooxidation und von NBR unter thermischer Pyrolyse (bis 640 °C).

4.1.2 Zuschlagstoffe, Mischungen und Vulkanisate

Die untersuchten Füllstoffruße zersetzen sich im Temperaturbereich von 550 bis 730 °C. Dies ist aus der klassischen TGA bekannt, bei der bis ca. 550 °C Stickstoff- und anschließend Luftspülung verwendet wird. Silanisierte Kieselsäure, ein weiterer wichtiger Füllstoff, wurde ebenfalls dieser thermooxidativen Belastung ausgesetzt. Dabei handelt es sich um eine Kieselsäure, die mit 11,3 % *Bis*-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfan versetzt ist und dadurch einen Schwefelgehalt von 2,5 % besitzt. Bei der Erhitzung auf etwas über 100 °C nimmt das Gewicht um knapp 5 % ab, um dann bis 750 °C langsam auf einen Wert von knapp unter 90 % der Anfangsmasse zu fallen. Der Versuch wurde bei dieser Temperatur abgebrochen.

Die Zersetzungskurven von Mischungen und Vulkanisaten können sehr gut durch additive Überlagerung der entsprechenden Rohpolymer- und Füllstoffkurven beschrieben werden (Abb. 50). Bei 750 °C unter Luft besitzen die Mischungen und Vulkanisate jedoch noch eine signifikante Restmasse von ca. 2,5 % der Einwaage. Die letzte Zersetzungsphase von Mischungen setzt geringfügig schneller ein als die der entsprechenden Vulkanisate.

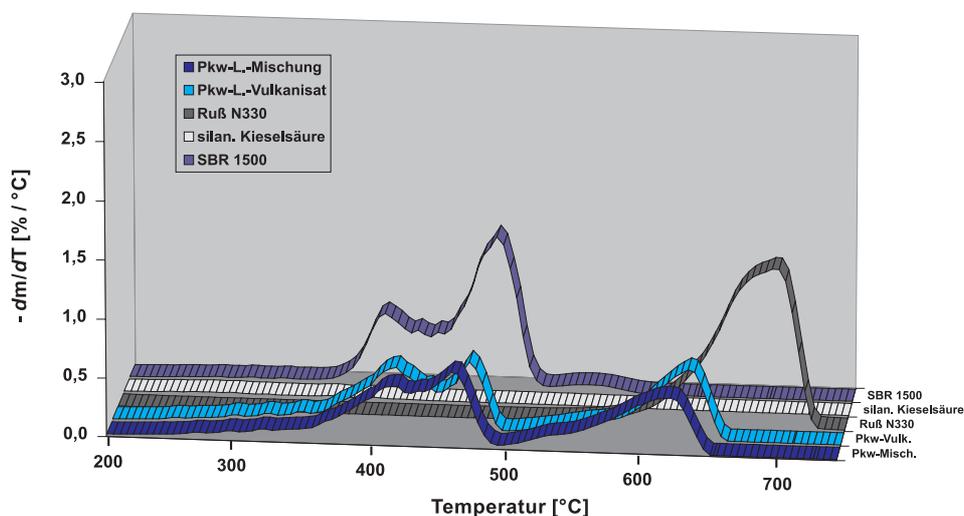


Abb. 50. Thermooxidatives Zersetzungsverhalten einer Pkw-Laufflächen-Mischung, des dazugehörigen Vulkanisats, von zwei Füllstoffen und SBR 1500.

In der Tab. 27 sind die charakteristischen Kennzahlen der ermittelten Thermogramme aufgelistet. Bei den Ergebnissen muß beachtet werden, daß die Probenmasse, ihr Zerteilungsgrad und die verwendete Heizkurve einen Einfluß auf die Zersetzungskurve haben. Die Zersetzungstufen werden in der Regel breiter und weniger ausgeprägt bei nur geringem Zerteilungsgrad, zu geringen Einwaagen (hier < 10 mg) und zu hohen Heizraten.

Tab. 27. Thermogravimetrische Kennzahlen der Zersetzung von Elastomeren und Zuschlagstoffen unter Luft.

| Substanz | T_5 °C | T_{95} °C | T_z °C | Restmasse $m_{750^\circ\text{C}, \text{Luft}}$ °C % |
|--------------------------|-------------|----------------|-------------------------|--|
| SBR 1712 | 285 | 490 | 475, 390, 545 | 0,4 % |
| Pkw-Mischung | 295 | 630 | 460, 405, 615 | 1,8 % |
| Pkw-Vulkanisat | 285 | 640 | 465, 635, 400 | 1,9 % |
| NR RSS3 | 345 | 450 | 405 | 0,3 % |
| Lkw-Mischung | 290 | 635 | 400, 630 | 2,9 % |
| Lkw-Vulkanisat | 285 | 635 | 395, 630 | 3,2 % |
| SBR 1500 | 350 | 495 | 475, 390 | < 0,1 % |
| BR | 375 | 505 | 385, 490 | 0,1 % |
| EPDM | 385 | 480 | 470 | 0,3 % |
| BIIR | 345 | 450 | 420, 250 | 0,3 % |
| CR | 335 | 620 | 385, 585 | 0,2 % |
| NBR | 370 | 590 | 470, 385, 495, 590, 415 | 0,2 % |
| NBR unter N ₂ | 375 | 510 | 480, 385 | 3,4 % (640 °C) |
| Ruß N330 | 595 | 705 | 695 | 0,4 % |
| Ruß N550 | 605 | 720 | 715, 695 | 0,5 % |
| silan. Kieselsäure | 255 | – | < 100 | 88,9 % |

4.2 Niedermolekulare Brandgasemissionen

4.2.1 Identifizierte Komponenten

Mittels HS-GC-MS, TGA-FTIR und GC-WLD wurden zahlreiche niedermolekulare Komponenten in Brandgasen von Elastomeren identifiziert. Niedermolekulare Hauptemissionsprodukte sind Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, je nach Brandgut und Brandparameter werden auch große Mengen an Methan und Ethen detektiert. Daneben treten zahlreiche leichtflüchtige organische Verbindungen auf, wie z. B. Aceton und Acrolein.

Die leichtflüchtigen organischen Emissionen bestehen aus niedermolekularen Aromaten, wie Benzol, Toluol, Xylole, Styrol und Phenol, und niedermolekularen Kettenbruchstücken des Rohpolymers bzw. des Basispolymers einer Mischung oder Vulkanisates. Die entsprechenden Monomere und (Co-) Oligomere sind nur in geringem Umfang partiell zu Aldehyden und Ketonen oxidiert.

Wichtige zusätzliche Emissionen aus NBR sind Ammoniak, Cyanwasserstoff und Benzonitril. Zusätzliche Emissionen bei CR sind u. a. Chlorwasserstoff und Chlorbenzol. Abb. 51 zeigt ein HS-GC-MS-Chromatogramm niedermolekularer Brandemissionen aus NBR bei 600 °C.

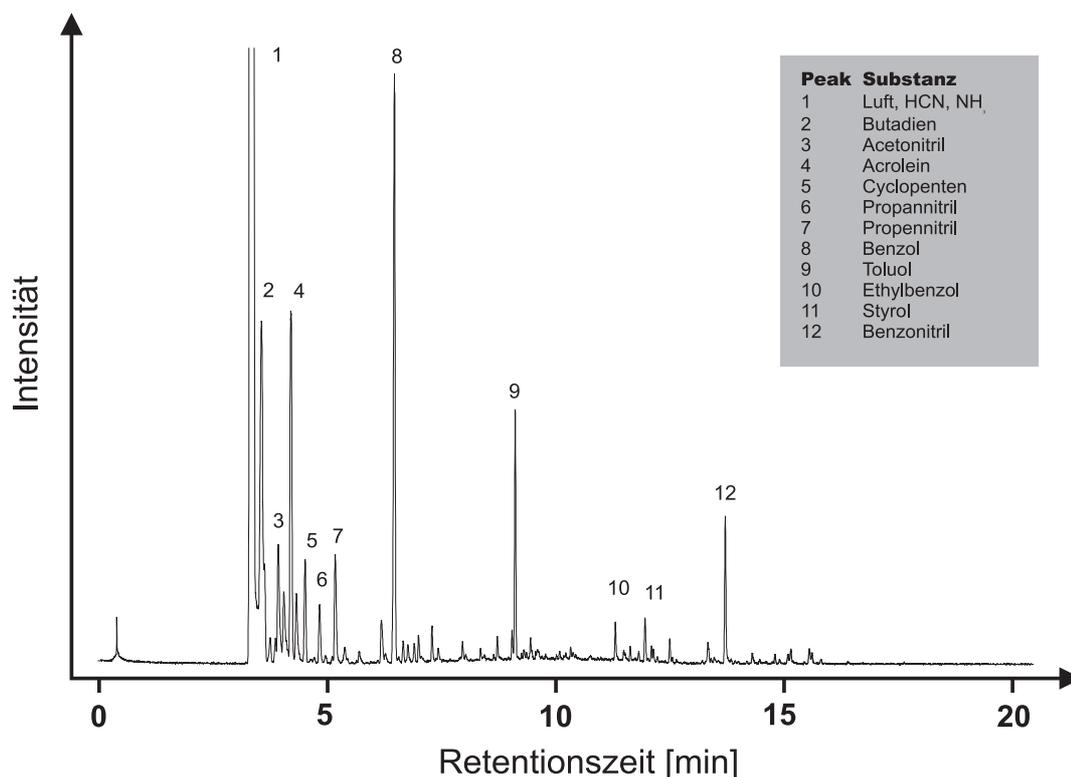


Abb. 51. Niedermolekulare Brandemissionen aus NBR (34 % Acrylnitril-Gehalt) bei 600 °C.

4.2.2 Zeit-/temperaturabhängige Emissionsentwicklung von CO, CO₂ und Kohlenwasserstoffen, HCN und NH₃

Mittels TGA-FTIR-Kopplung wurde der zeit-/temperaturabhängige Verlauf niedermolekularer Emissionen bei thermooxidativer Zersetzung von Rohpolymeren untersucht. Die Proben wurden in einer TGA-Apparatur unter konstanter Heizrate und konstantem Strom aufgereinigter Preßluft erhitzt. Die entstehenden Zersetzungsgase gelangten mit diesem Luftstrom nach Filterung über eine XAD-Kartusche in die Gasdurchflußzelle eines Infrarotspektrometers. In Minutenabständen wurden Infrarotspektren aufgezeichnet. In Abb. 52 sind für SBR 1500 die erhaltenen Infrarotspektren gegen die Zeit aufgetragen.

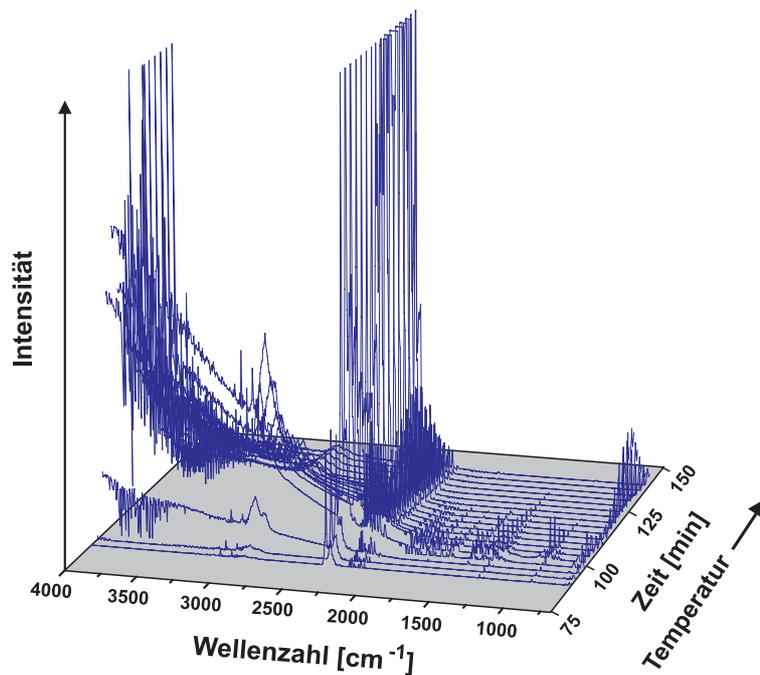


Abb. 52. Zeitabhängige Infrarotspektren bei der thermooxidativen Zersetzung von SBR 1500.

Eine zeitliche Zu- und Abnahme von Kohlenwasserstoffemissionen, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid läßt sich aus den Spektren erkennen. Für ausgewählte Gaskomponenten wurden die gemessenen Intensitäten charakteristischer Infrarotbanden aus den dreidimensionalen Spektrendaten extrahiert. Mit Hilfe im Vorfeld ermittelter Kalibrierkurven für diese Gaskomponenten lassen sich zeitliche Konzentrationsverläufe berechnen. Die nachfolgenden Abb. 53 und Abb. 54 visualisieren die Konzentrationsverläufe ausgewählter Zersetzungsgase mit zunehmender Versuchsdauer und Temperatur des TGA-Ofens für SBR 1500 und NBR (34 % Acrylnitril-Gehalt).

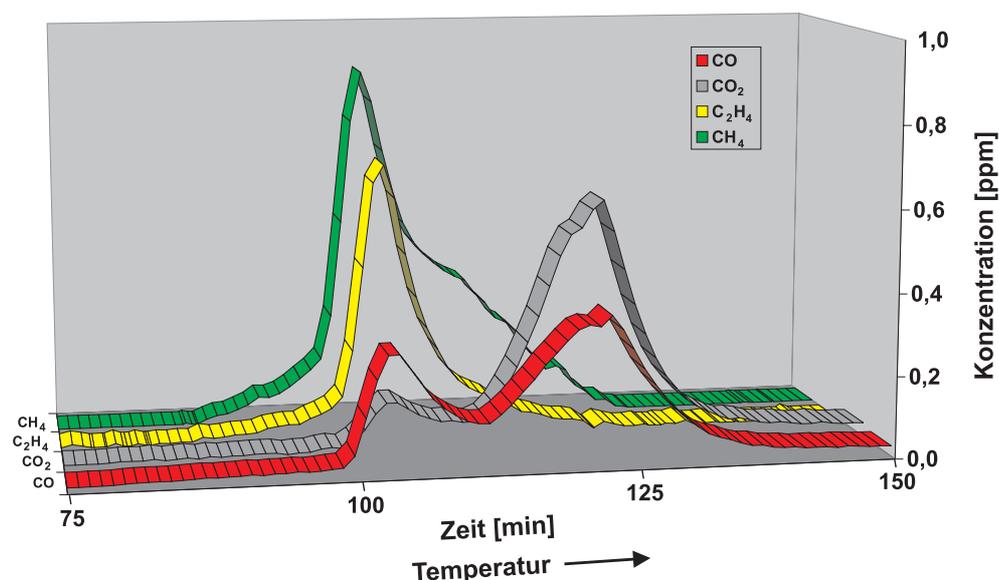


Abb. 53. Emissionsverläufe ausgewählter Gase bei ansteigender thermooxidativer Belastung von SBR 1500.

Aus Abb. 52 und Abb. 53 lassen sich zwei Zersetzungsphasen des SBR 1500 erkennen. In der ersten Phase werden hauptsächlich Kohlenwasserstoffe emittiert, CO₂ und CO spielen nur eine untergeordnete

Rolle. Dann ebben die Kohlenwasserstoffemissionen ab und oxidative Reaktionen nehmen zu. Über einen bemerkenswert langen Zeitraum wird Methan emittiert.

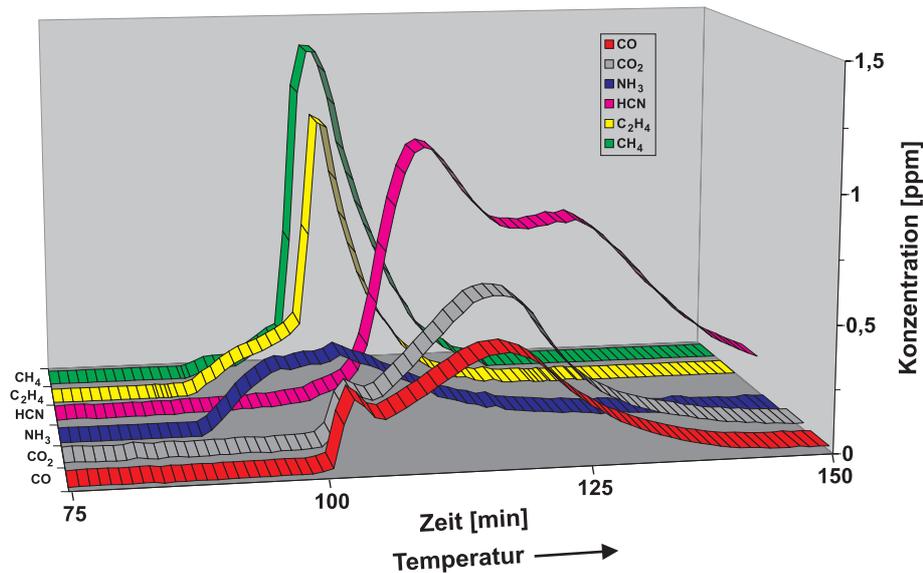


Abb. 54. Emissionsverläufe ausgewählter Gase bei ansteigender thermooxidativer Belastung von NBR (34 % Acrylnitril-Gehalt).

Auch bei der Zersetzung von NBR mit 34 % Acrylnitril-Gehalt sind die zwei Zersetzungsphasen mit dem Übergang einer hauptsächlich Kohlenwasserstoffemissionsphase in eine Phase der Emission von CO₂ und CO erkennbar. Bei diesem Polymer mit Cyano-Gruppen in der Seitenkette kommt es darüber hinaus mit den ersten Kohlenwasserstoffemissionen auch zur Ammoniakbildung. Die Cyanwasserstoffemission erfolgt in zwei Phasen und scheint lange anzuhalten. Letzteres ist jedoch mit großer Sicherheit auch auf eine Retardierung polarer Substanzen in der unbeheizten Transferline zurückzuführen.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen eines Vorversuchs, bei dem keine XAD-Kartusche eingesetzt war, ergab einen frühzeitigeren Beginn und deutlich schärferen Abfall der Cyanwasserstoffemission. Hier begann die Cyanwasserstoffemission auch mit einer geringeren zeitlichen Verzögerung nach der Ammoniakbildung. Bei der Zersetzung von Rohkautschuken ohne XAD-Adsorberkartusche in der Transferline kam es in der Mehrweg-Gasdurchflußküvette zur Ablagerung von halbflüchtigen Zersetzungsprodukten auf den Goldspiegeln und damit zu einer Trübung der Optik des Spektrometers. Die Beläge konnten erst nach intensiver chemischer Reinigung von den Goldspiegeln entfernt werden. Um bei zukünftigen Versuchen die Gasdurchflußzelle zu schützen, wurde ein Adsorberharz-Filter in die Transferline eingefügt, die aus diesem Grund nicht beheizbar war.

Dadurch kommt es zur Kondensation von halbflüchtigen Zersetzungsprodukten und Wasser in der Transferline und speziell dem Adsorber. Das kondensierte Wasser kann Verluste von polaren Verbindungen aus dem Gasstrom oder zumindest eine teilweise Retardierung dieser Verbindungen auf dem Weg zum Detektor verursachen. Niedrigere Konzentrationen dieser Verbindungen und ein zeitlich verfälschter Konzentrationsverlauf werden dann registriert. Die Ermittlung des Temperaturbereichs, in dem die polaren Komponenten gebildet werden, wird dadurch erschwert. Durch den Adsorberbehälter und das Filtermaterial kommt es darüber hinaus zu Verwirbelungen und Rückvermischungen im Luftstrom.

Man kann erwarten, daß dadurch auch die Konzentrationsverlaufskurven der unpolaren Gaskomponenten breiter werden und zu Tailing neigen.

Eine exakte Zuordnung einer Temperaturskala zu den oben angegebenen Zeitskalen ist bei der verwendeten Apparatur nicht möglich, da die Durchströmung von Zersetzungsprodukten von Ofen, Transferline und Filter-Kartusche bis zum Erreichen der Gasdurchflußzelle insbesondere für polare Substanzen eine nicht kalkulierbare Verzerrung der Zeit-Temperaturbeziehung bewirkt. Eine möglichst kurze und beheizte Transferline sowie geringe Totvolumina in Ofen und Gasdurchflußzelle sind daher vorteilhaft. Durch einen Vergleich der Konzentrationsverläufe der Emissionen aus einem Probenmaterial mit der 1. Ableitung des zugehörigen Thermogramms lassen sich jedoch auch bei der verwendeten Apparatur die Entstehungstemperaturen von Emissionskomponenten abschätzen.

Trotz ihrer Einschränkungen ist diese Kopplungstechnik ein leistungsfähiges und aussagekräftiges Analysenwerkzeug für qualitative und halbquantitative Untersuchungen des Zersetzungsverhaltens von Materialien.

4.2.3 Brandparametereinfluß auf Emissionspotentiale

Allgemeine Aspekte der Versuchsdurchführung

Am Beispiel von Rohpolymeren wurden Versuchsreihen zur Klärung des Einflusses der Parameter Temperatur, Ventilation und des Oberfläche/Masse-Verhältnisses der Probe auf die Brandgaszusammensetzung und das Emissionspotentials einzelner Brandgaskomponenten durchgeführt.

Mit SBR (SBR 1500) und EPDM-Kautschuk (Buna AP 341) wurden ein stark ungesättigter Rohkautschuk (C/H-Verhältnis \approx 0,76) und ein stark gesättigter Kautschuk (C/H \approx 0,54) als Brandgut ausgewählt (vgl. Tab. 21). Verwendung fand die bereits beschriebene VCI-Apparatur mit einer nachgeschalteten Probennahmeeinrichtung aus gekühltem XAD-2-Adsorberharz, einem nachfolgenden Glasfaserfilter und einem anschließenden aluminium-beschichteten Polyethylen-Beutel.

Auswirkungen von Temperatur und Ventilation auf die Emissionen von CO, CO₂, Methan und leichtflüchtigen Brandgaskomponenten

In einer ersten Versuchsreihe wurde bei Modellbrandversuchen mit SBR 1500

- die Brandofentemperatur von 400 °C bis 1000 °C in 200 °C Schritten und
- die Ventilation von 40 mL/min bis 400 mL/min in 120 mL/min Schritten variiert.

Die eingesetzte Probenmenge betrug jeweils 25 mg. Mit je einem dieser 16 Brandparametersätze aus Temperatur, Ventilation und Probenkörpermasse wurde ein Verbrennungsexperiment durchgeführt. Die niedermolekularen Brandemissionen wurden mittels HS-GC-MS untersucht. Für die Analyse der niedrigmolekularen Brandgase wurde die GC-WLD-Kopplung verwendet. Der Ausbrandgrad λ' von jedem Modellbrandversuch wurde ermittelt. Im Anschluß an die Untersuchungen der Brandgaszusammensetzung von SBR 1500 wurde geklärt, wie sich im Unterschied dazu hochgesättigtes EPDM unter identischer Variation der Brandparameter verhält.

Das CO-Emissionspotential hängt sehr sensibel von den Versuchsparametern Temperatur und Ventilation ab. Die Emissionspotentiale aus den verschiedenen Verbrennungsversuchen können als Konversionsraten des enthaltenen Kohlenstoffs zu Kohlenmonoxid in Abhängigkeit der beiden Parameter als Fläche visualisiert werden (Abb. 55). Die CO-Emissionspotentiale verändern sich bei beiden Kautschuken gleichartig in Abhängigkeit der Parameter. Die Kombination von 600 °C Verbrennungstemperatur und 400 mL/min rief in beiden Versuchsreihen die stärkste Emission hervor. EPDM emittiert im Mittel jedoch ca. 30 % mehr CO als SBR.

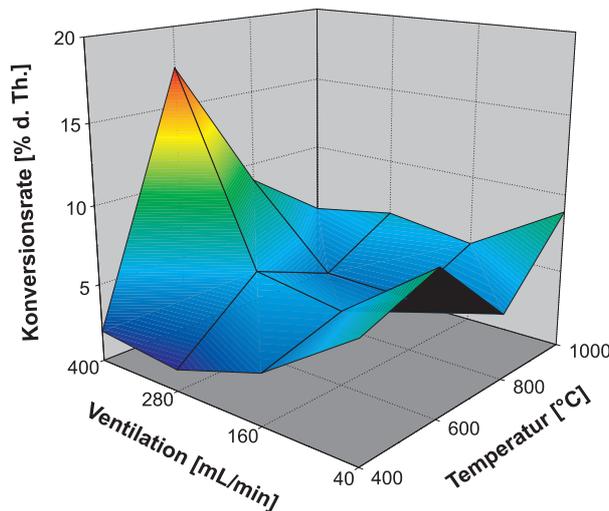


Abb. 55. CO-Emissionspotential von SBR in Abhängigkeit von Temperatur und Ventilation.

Die CO₂-Emissionen zeigen eine andere Abhängigkeit von den hier untersuchten Parametern (Abb. 56). Mit steigender Temperatur nimmt die CO₂-Emission überproportional zu. Die Ventilation beeinflusst die Kohlendioxid-Emission schwächer. Mit abnehmender Ventilation stieg die CO₂-Emission leicht an. Bei 1000 °C und 40 mL/min erreicht die Konversionrate des enthaltenen Kohlenstoffs zu Kohlendioxid nahezu 70 %. EPDM und SBR zeigen auch bezüglich der CO₂-Emission gleichartige Flächenverläufe, jedoch emittiert EPDM im Mittel knapp 50 % weniger CO₂ als SBR.

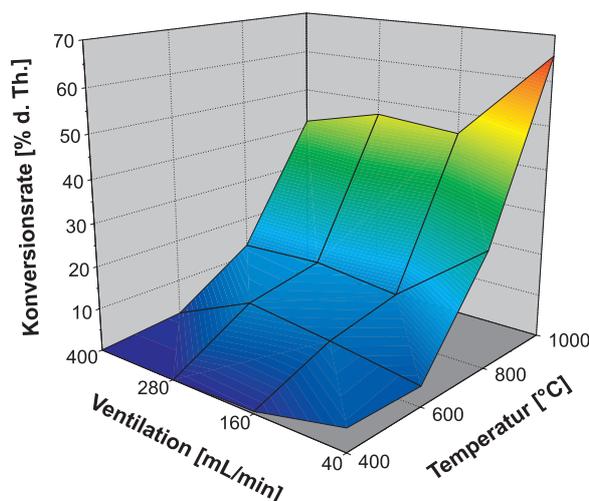


Abb. 56. CO₂-Emissionspotential von SBR in Abhängigkeit von Temperatur und Ventilation.

Aus den Kohlenstoffgehalten der verbrannten Proben (berechnet auf Basis von Tab. 21) und den gebildeten Mengen an CO und CO₂ wurde für jeden Versuch der beiden Versuchsreihen der modifizierte

Ausbrandgrad λ' bestimmt. Die Verbrennungseffizienz wird durch die gebildeten Mengen an CO und besonders CO₂ bestimmt. Daher ähneln die Flächen, die man bei einer Auftragung der ermittelten Ausbrandgrade gegen die Temperatur- und Ventilationsparameter erhält, überwiegend der CO₂-Emissionsflächen (Abb. 57). Die für EPDM ermittelten Ausbrandgrade lagen im Mittel ca. 40 % unterhalb der Werte für SBR.

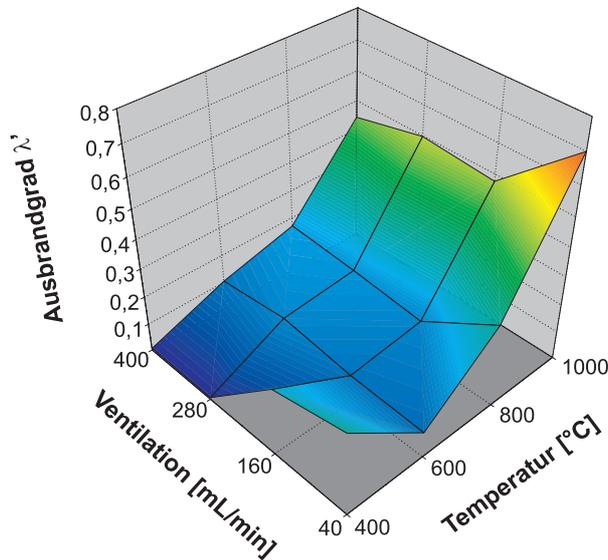


Abb. 57. Ausbrandgrad λ' von SBR in Abhängigkeit von Temperatur und Ventilation.

Bezüglich der Methanemission verhalten sich die beiden Kautschuke unterschiedlicher als bei den CO-/CO₂-Emissionen. EPDM emittiert im Mittel knapp 50 % mehr dieser Brandgaskomponente. Bei SBR liegt das Maximum der Emissionen bei 800 °C, bei EPDM steigt die Emission im untersuchten Parameterbereich bis 1000 °C an.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde für NBR die temperaturabhängige Zusammensetzung von niedermolekularen, auf Molekularsieb adsorbierbaren Brandemissionen untersucht. Die Temperatur wurde in den bekannten vier Schritten variiert und Probenmasse und Ventilation konstant gehalten (25 mg, 400 mL/min). Mit zunehmender Temperatur nehmen die Emissionspotentiale der beschriebenen niedermolekularen Kettenbruchstücke ab und die der einkernigen Aromaten zu. Abb. 58 zeigt einen Fingerprint-Vergleich der TIC-Chromatogramme von NBR aus der HS-GC-MS-Kopplung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei Variation der Ventilation änderte sich die Zusammensetzung der Brandemissionen quantitativ, aber nicht qualitativ. Ein einheitlicher quantitativer Trend war nicht zu beobachten.

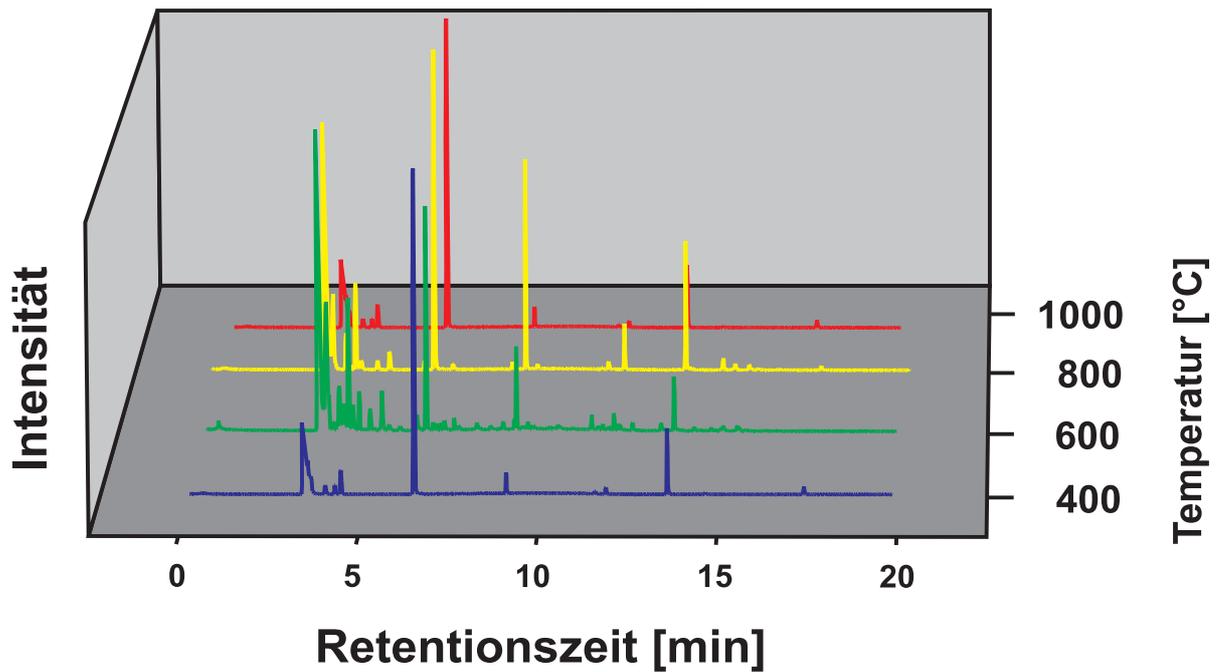


Abb. 58. HS-GC-MS-Chromatogramme niedermolekularer Brandgasemissionen von NBR in Abhängigkeit von der Temperatur.

Einfluß des Oberfläche/Masse-Verhältnisses

In einer weiteren Versuchsreihe wurde für die Parameterkombination der ersten beiden Versuchsreihen mit der höchsten CO-Emission (600 °C Ofentemperatur, 400 mL/min Luftventilation) die Auswirkung der eingesetzten Probenmenge (Oberfläche/Masse-Verhältnis) auf die Brandemission untersucht. Dazu wurden würfelförmige SBR 1500-Proben mit

- Probenkörpermassen von 2, 10, 20 und 25 mg verbrannt.

Nimmt man perfekte Würfelgeometrie und glatte Oberflächen an, so kann man mit der Dichte von $0,94 \text{ g/cm}^3$ diesen Probenkörpern

- spezifische Oberflächen von 50, 29, 23 und $21 \text{ cm}^2/\text{g}$ zuordnen.

Das Emissionspotential niedermolekularer und halbflüchtiger Brandgaskomponenten wurde mit den oben genannten Verfahren analysiert.

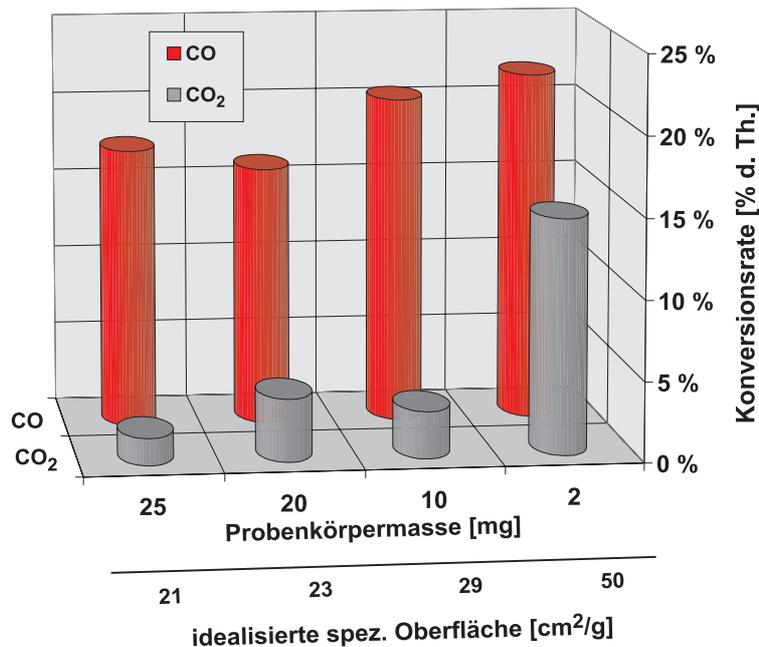


Abb. 59. CO- und CO₂-Emission bei SBR in Abhängigkeit des Oberfläche/Masse-Verhältnisses

Mit zunehmender Oberfläche vergrößerte sich schwach die CO-Emission und stark die CO₂-Emission (Abb. 59). Bei in etwa verdoppeltem Oberfläche/Masse-Verhältnis verdoppelte sich die Verbrennungseffizienz im untersuchten Parameterbereich (Abb. 60). Aus dem Kurvenverlauf für CO₂ kann aber abgeleitet werden, daß die Verbrennungseffizienz überproportional mit dem Oberfläche/Masse-Verhältnis ansteigt.

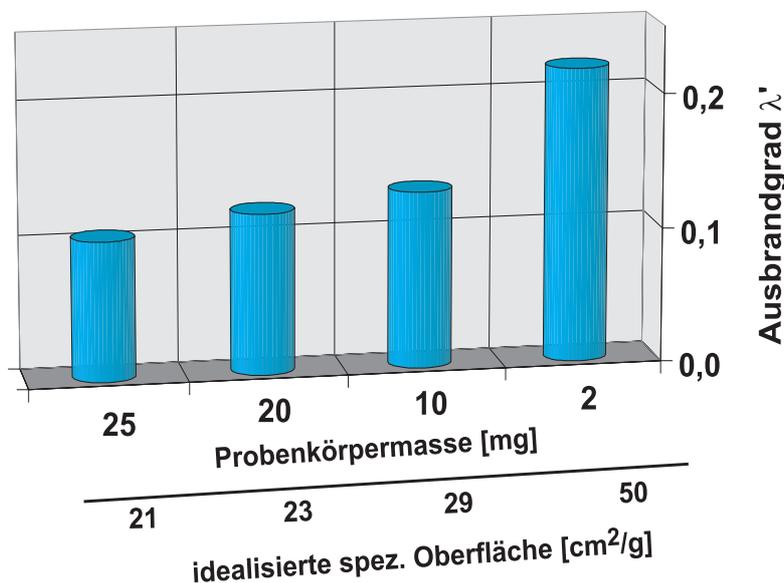


Abb. 60. Ausbrandgrad λ' bei SBR in Abhängigkeit des Oberfläche/Masse-Verhältnisses.

4.2.4 Chlorwasserstoffemission

Das Chlorwasserstoffemissionspotential aus CR wurde in der VCI-Apparatur in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Dazu wurde die Temperatur von 400 °C bis 1000 °C in vier Stufen variiert. Die Probenmasse betrug 25 mg und die Ventilation 400 mL/min. In den vorgelegten Gaswaschflaschen wurde während der Versuche die Bildung von Nebeln beobachtet, die bei niedrigen Temperaturen

schwach und langanhaltend auftraten und bei hohen Temperaturen hörbar impulsiv mit der Vorlage reagierten. Das Chlorwasserstoffemissionspotential steigt mit der Temperatur an, der Umwandlungsgrad des in Chloropren enthaltenen Chlors steigt von 66 % bei 400 °C auf 91 % bei 1000 °C (Abb. 61).

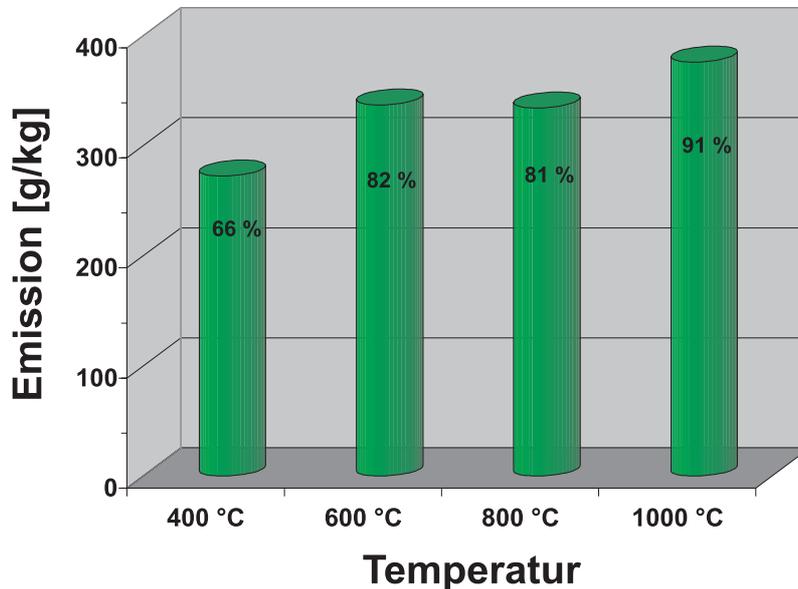


Abb. 61. Chlorwasserstoffemission aus CR in Abhängigkeit der Temperatur.

Ein weiteres Ziel war es, die Emissionen bei den beiden Brandphasen zu bestimmen, die durch die Brandparametersätze aus den Empfehlungen des VCI (vgl. Tab. 17) nachgestellt werden:

Brandparametersatz ①, thermische Zersetzung unter Sauerstoffmangel (600 °C Ofentemperatur, 400 mL/min Luftventilation, 25 mg Probenkörpermasse), und

Brandparametersatz ②, stark ventilierter Vollbrand (950 °C Ofentemperatur, 400 mL/min Luftventilation, 2 mg Probenkörpermasse).

Dazu mußte ein weiterer Versuch unter letzterem Parametersatz durchgeführt werden. Es wurden 10 Probenkörper à 2 mg in Minutenabständen in der VCI-Apparatur verbrannt. Die Chlorwasserstoffemission ist demzufolge relativ unabhängig von der vorherrschenden Brandphase (Abb. 62).

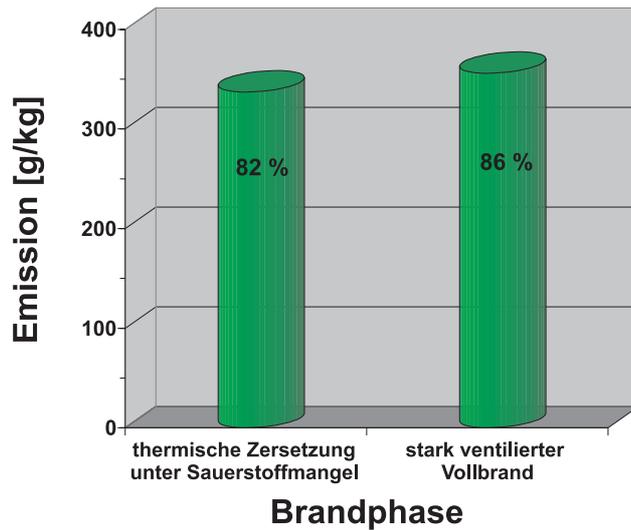


Abb. 62. Chlorwasserstoffemissionen aus CR bei zwei Brandphasen.

4.2.5 Cyanwasserstoffemission

Mit Cyanwasserstoff-Schnellteströhrchen wurden in Vorversuchen die Emission dieser Brandgaskomponente aus NBR in einer modifizierten BIS- und VCI-Apparatur grob quantifiziert. Bei Versuchen in der BIS-Apparatur mit 1 und 15 mg Proben bei sonst konstanten Brandparametern vergrößerte sich das Emissionspotential überproportional mit der Probenkörpermasse. Bei 1 mg Proben wurden 0,5 % des im NBR enthaltenen Stickstoffes in HCN umgewandelt. Bei einer 15 mg Probe lag der Umwandlungsgrad weit über 0,8 %. Bei einem Versuch in der VCI-Apparatur mit 1,75 mg Probenmasse wurden Konversionsraten von > 5 % gemessen (800 °C Ofentemperatur, 100 mL/min Luftventilation). Auch *B. R. Endecott et al.* haben festgestellt, daß das HCN-Emissionspotential bei thermooxidativen Zersetzungen in einem ventilerten Quarzrohrföhrfen keine lineare Funktion der eingesetzten Probenkörpermasse ist [166].

Auf Basis der Ergebnisse aus den Vorversuchen wurde eine systematische Untersuchung der HCN-Brandgasemissionen aus NBR in Abhängigkeit von der Temperatur in der VCI-Apparatur durchgeführt. Bei 400 mL/min Luftventilation und 25 mg Probenmasse wurde die Temperatur von 400 bis 1000 °C variiert. Außerdem wurde der Brandparametersatz für einen stark ventilerten Vollbrand untersucht. Die Analyse der CN-Gehalte der vorgelegten Gaswaschflaschenlösungen erfolgte mittels der oben beschriebenen photometrischen Analyse eines Ni(II)-Cyano-Komplexes.

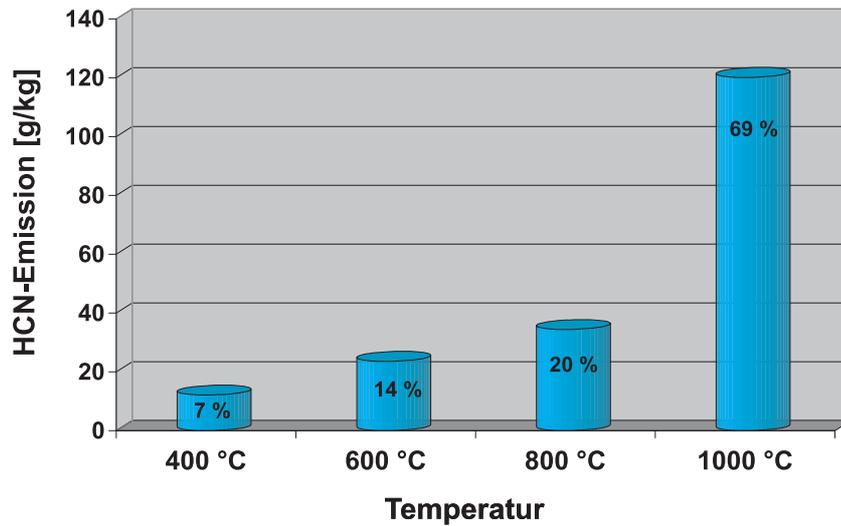


Abb. 63. HCN-Emissionen aus NBR (34 % ACN) in Abhängigkeit der Temperatur.

Es zeigt sich eine starke Temperaturabhängigkeit der HCN-Emissionen (Abb. 63). Bei 600 °C und etwas schwächer bei 800 °C wurde die Emission brauner Gase beobachtet. Eine Verkleinerung der Probenmasse führt zu einem starken Rückgang der Emissionen. In einer stark ventilierten Vollbrandphase (Brandparametersatz ②) wird weniger HCN emittiert als bei einer thermischen Zersetzung unter Sauerstoffmangel (Brandparametersatz ①, vgl. Abb. 64).

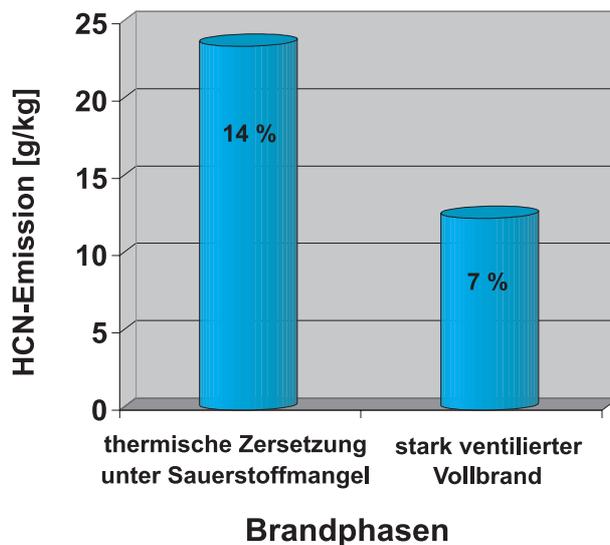


Abb. 64. HCN-Emissionen aus NBR (34 % ACN) bei zwei Brandphasen.

4.3 Halbflüchtige Brandgasemissionen

4.3.1 Allgemeines

Die halbflüchtigen Brandgasemissionen aus Rohpolymeren, Mischungen und Vulkanisaten bei Modellbrandversuchen in der VCI-Apparatur wurden auf einer seriellen Adsorber-Kombination aus hochreinem XAD-2-Harz und Aktivkohle gesammelt und anschließend nach Lösungsmitteldesorption mittels GC-MS analysiert.

Die XAD-2-Desorbate wiesen allgemein hochkomplexe Zusammensetzungen auf. In ihnen konnten in Abhängigkeit vom Brandgut und Brandparameter in der Regel über 100 Verbindungen identifiziert werden. Die Trennleistung der Kapillargaschromatographie reichte in vielen Fällen nicht aus, die Substanzgemische befriedigend aufzutrennen. Dies führte bei der qualitativen Analyse im MS zu Mischspektren, deren Auswertung zeitaufwendig und komplex ist und leicht zu Fehlinterpretationen führen kann. Abb. 65 zeigt ein TIC-Chromatogramm eines XAD-2-Desorbats aus einem Modellbrand von Naturkautschuk bei 800 °C und einige identifizierte Brandgaskomponenten.

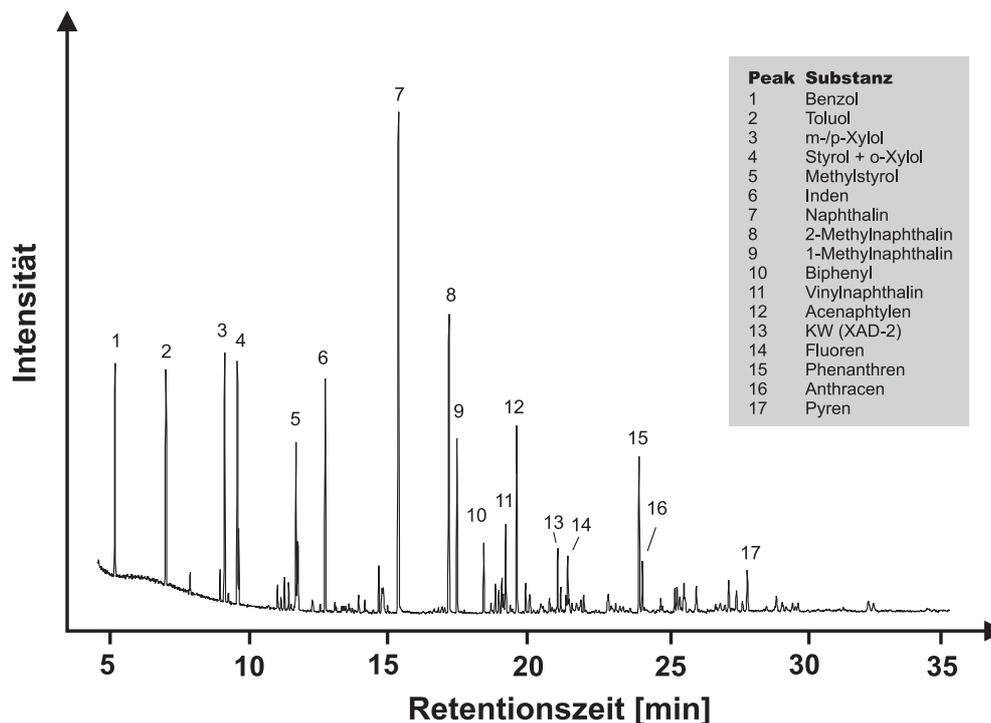


Abb. 65. Halbflüchtige Brandgasemissionen aus NR bei 800 °C.

In den Aktivkohle-Desorbaten wurden allgemein nur geringe Mengen an leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen gefunden, hauptsächlich Benzol und Toluol, die von XAD-2-Harz nur unvollständig adsorbiert werden. Während der Versuchsdauer wurden die Durchbruchvolumina für diese Substanzen überschritten, so daß sie auf die dem XAD-Harz nachgeschaltete Aktivkohle gelangten.

4.3.2 Brandparametereinfluß

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung halbflüchtiger Brandgasemissionen vom Brandgut und der Brandparameter wurde systematisch untersucht. Die halbflüchtigen Emissionen eines stark ungesättigten und eines stark gesättigten Rohkautschuks (SBR und EPDM) wurden unter der Variation der Parameter Temperatur, Ventilation und Oberfläche/Masse-Verhältnis untersucht, entsprechend der unter Kap. 4.2.3 geschilderten Versuchsreihen. Dabei wurde die Masse der Probenkörper konstant gehalten.

Bei beiden Polymeren zeigt die Simulationstemperatur von den drei untersuchten Parametern den größten Einfluß auf die niedermolekularen Brandemissionen. Mit zunehmender Temperatur verbreitert sich das Emissionsspektrum an halbflüchtigen Verbindungen in Richtung höhermolekularer Produkte unvollständiger Verbrennung (PIC). Mit einem Vergleich der TIC-Chromatogramme aus GC-MS-Analysen von SBR-Brandgasemissionen läßt sich dies verdeutlichen (Abb. 66). Eine höhere Retentionszeit einer Verbindung im Chromatogramm bedeutet unter den Analysenbedingungen in der Regel auch ein höheres Molekulargewicht.

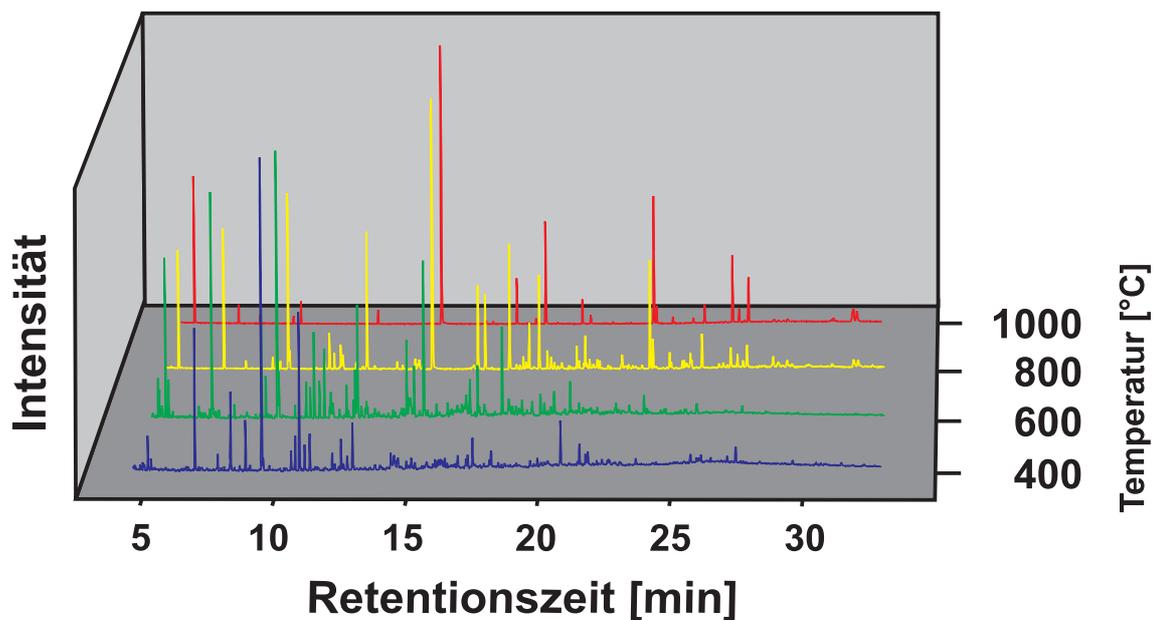


Abb. 66. PIC-Spektren von SBR in Abhängigkeit von der Temperatur.

In dem untersuchten Temperaturbereich von 400 bis 1000 °C durchläuft das Emissionspotential gebildeter PICs pro Masse an Brandgut ein Maximum. Als Maß für die PIC-Emission eines Brandversuchs kann die aufsummierte Intensität aller Signale des GC-MS-Analysenlaufs herangezogen werden. Die so erhaltenen Summenparameter für gebildete PICs wurden für EPDM in Abhängigkeit von Temperatur und Ventilation in Abb. 67 aufgetragen.

Die Ventilation hat im Vergleich zur Temperatur einen geringeren Einfluß; eine abnehmende Ventilation führt im Mittel zu leicht geringeren PIC-Emissionen. Einzelne Brandgaskomponenten zeigen in diesem Zusammenhang aber ein abweichendes Verhalten. Die qualitative Brandgaszusammensetzung wird nicht beeinflusst. Ebenso führt die Vergrößerung des Oberfläche/Masse-Verhältnisses einer Probe zu keiner Veränderung des Produktspektrums. Mit größerer spezifischer Oberfläche nimmt jedoch im Mittel die

PIC-Emission ab.

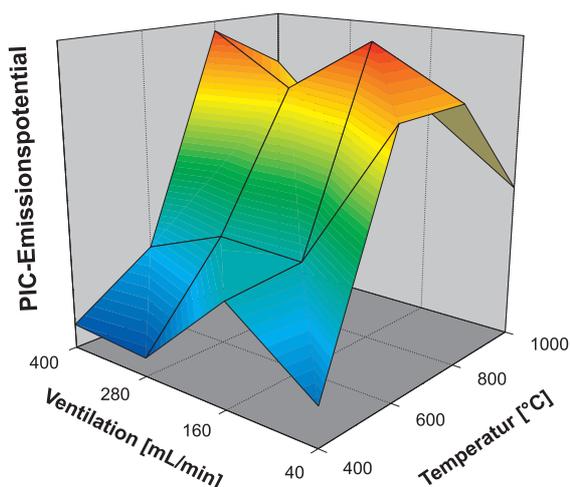


Abb. 67. PIC-Emissionpotential von EPDM in Abhängigkeit von Temperatur und Ventilation.

4.3.3 Identifizierte Komponenten

Rohkautschuke

In den halbflüchtigen Brandemissionen aus Rohkautschuken können je nach Brandgut und Brandparametern extrem zahlreiche, zum Großteil ungesättigte Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden.

Bei niedrigen Temperaturen werden allgemein niedermolekulare azyklische, zyklische, ungesättigte, verzweigte und unverzweigte Kohlenwasserstoffe beobachtet. Es treten überwiegend die Monomere und (Co-) Oligomere (linear und zyklisiert) des untersuchten Rohkautschuks auf. Diese Substanzen sind in geringem Umfang partiell zu Aldehyden und Ketonen oxidiert. Außerdem treten einkernige Aromaten auf, überwiegend Benzol und seine methylierten, ethylierten und vinylierten Derivate. Auch hier werden partiell oxidierte Derivate – wie z. B. Phenol, Benzaldehyd, Phenylacetaldehyd und Acetophenon – detektiert. Bei NR und SBR wurden in den Emissionen Spuren von *Bis*-tert.-butylkresol nachgewiesen.

Beim Übergang zu einem mittleren Temperaturbereich verschiebt sich das Produktspektrum in Richtung überwiegend 1- bis 3-kerniger Aromaten und deren oben beschriebene Derivate – teilweise partiell hydriert. Der Anteil an azyklischen Verbindungen nimmt ab.

Bei hohen Temperaturen überwiegen Benzol und annelierte polyaromatische Grundstrukturen (1- bis 6-kernige Aromaten). Nur geringe Mengen methylierter und partiell hydrierter Derivate, hauptsächlich Toluol, treten auf.

Die Menge gebildeter aromatischer Emissionen ist bei den hochgesättigten Rohkautschuken EPDM und BIIR geringer als bei den stärker ungesättigten Rohkautschuken. Bromhaltige Verbindungen konnten in den Emissionen aus BIIR aufgrund des geringen Bromanteils im Rohpolymer unter den oben angegebenen analytischen Bedingungen nicht nachgewiesen werden.

Anders verhielt sich dies bei Chloropren. Hier können zusätzlich zu dem oben beschriebenen Produktspektrum mono-, di- und in geringen Mengen trichlorierte Derivate nachgewiesen werden. Bei

niedrigen Verbrennungstemperaturen treten vor allem die Chloroprendimere 1-Chlor-4-(1-chlorethenyl)-cyclohexen und 1-Chlor-5-(1-chlorethenyl)-cyclohexen auf. Mit zunehmender Temperatur nehmen die Emissionspotentiale folgender chlorhaltiger Verbindungen zu: Chlorbenzole (1 bis 3-fach chloriert), Chlortoluol, Chlorstyrol, Chlorbenzaldehyd, Chlorbiphenyl und Chlornaphthalin. Auch 2-fach chlorierte Naphthaline und Biphenyle sind detektierbar.

Bei NBR treten zusätzlich Verbindungen mit funktionellen Cyano- und Amin-Gruppen auf. Bei höheren Verbrennungstemperaturen werden auch Stickstoff-Heterozyklen detektiert. So können eine Vielzahl aliphatischer und aromatischer Nitrile, sowie auch stickstoffhaltige Heterocyclen (Pyrrol, Pyridin, Chinolin), deren methylierte und vinylierte Derivate neben aromatischen Dinitrilen nachgewiesen werden. Bei hohen Brandtemperaturen gehören Benzonitril und Cyanonaphthalin zu den Hauptkomponenten.

Mischungen und Vulkanisate

Bei Bränden von Mischungen und Vulkanisaten entstehen zusätzlich zum Emissionsspektrum des zugrunde liegenden Basispolymers schwefelhaltige Heterocyclen, wie Thiophen, Methylthiophen, Benzo(b)thiophen und Dibenzothiophen. Auch sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen, wie Benzaldehyd, Phenol und Benzonitril können hier in Abhängigkeit der eingesetzten Proben verstärkt nachgewiesen werden. Vereinzelt wird Carbazol und Anilin detektiert.

Wenn man die halbflüchtigen Brandemissionen eines Rohkautschuks mit denen einer Mischung und eines Vulkanisats auf Basis dieses Polymers anhand der TIC-Chromatogramme vergleicht, so lassen sich weniger qualitative als quantitative Unterschiede feststellen. Die halbflüchtigen Emissionen nehmen in der Reihenfolge Rohpolymer >> Mischung > Vulkanisat ab. Dieser Trend ist für niedrigsiedende Substanzen weniger ausgeprägt als für höhersiedende.

Stark schematisiert sind die identifizierten halbflüchtigen Brandemissionkomponenten in Tab. 28 wiedergegeben.

Tab. 28. Schematische Übersicht der identifizierten halbflüchtigen Brandgaskomponenten.

| Material | Produkte bei niedriger Verbrennungstemperatur | Produkte bei hoher Verbrennungstemperatur |
|---------------------------------------|---|--|
| Rohpolymer | Monomere, Oligomere (partiell oxidiert), niedermolekulare Ketone und Aldehyde (besonders bei hochgesättigten Rohpolymeren), Produkte von Reaktionen der Kettenfragmente untereinander (hauptsächlich Zyklisierungsprodukte) | Benzol und PAKs, partiell hydriert, methyliert und vinyliert |
| CR zusätzlich | chlorhaltige KWs und Benzolderivate | chlorhaltige Benzolderivate und PAKs |
| NBR zusätzlich | Cyano-Gruppen haltige KWs und Benzolderivate | Cyano-Gruppen haltige Benzolderivate und PAKs |
| Mischungen und Vulkanisate zusätzlich | Fragmente der Zuschlagstoffe, Thiophenderivate | schwefel- und stickstoffhaltige Heteroaromaten (hauptsächlich Benzothiophenderivate) |

4.3.4 Polychlorierte Biphenyle

Die Emissionen an polychlorierten Biphenylen beim Brand von CR wurden gesondert untersucht. Dazu wurde CR mit den empfohlenen Brandparametersätzen in der VCI-Apparatur verbrannt, die eine thermische Zersetzung unter Sauerstoffmangel und einen stark ventilerten Vollbrand repräsentieren (Brandparametersätze ① und ②). Die Emissionen wurden auf der beschriebenen XAD-2/Aktivkohle-Adsorberkombination gesammelt.

Die Adsorbentien wurden mit Dichlormethan eluiert, und die Eluate mittels Rotationsverdampfer eingengt. Die aufkonzentrierten Eluate wurden in Dichlormethan/*n*-Hexan aufgenommen und über reaktive Kieselgelsäulen gemäß [167, 168] aufgearbeitet. Mit einem GC-MS mit spezieller Trennsäule wurden die aufgearbeiteten Proben im SIM-Modus analysiert. Die verwendete, aufwendige Analyse-methode [169] erlaubte die Bestimmung der Gehalte von Einzelkongenere bis zu absoluten Mengen im pg-Bereich. Die Quantifizierung erfolgte über externe und interne Standards. Auf Basis einer Kalibration mit „Stellvertreter-PCBs“ können mit dieser Methode inzwischen 137 Einzelkongenere mit einem Fehler für das Einzelkongener < 10 % bestimmt werden [170]. Bei den Emissionen aus den CR-Bränden waren bei GC-MS-Analysen im Scan-Modus besonders niedrigchlorierte PCBs detektiert worden. Daher wurde die obrige Analysenmethode für die Detektion und Quantifizierung niedrigchlorierter Biphenyle erweitert, speziell für die im eigentlichen Sinn nicht zu den polychlorierten Biphenylen zählenden PCB-1, PCB-2 und PCB-3 (*ortho*, *meta* und *para*-substituierte Monochlorbiphenyle). Die Abb. 68 zeigt die TIC-Chromatogramme der PCB-Analysen aus den Versuchen und einen Verfahrensblindwert.

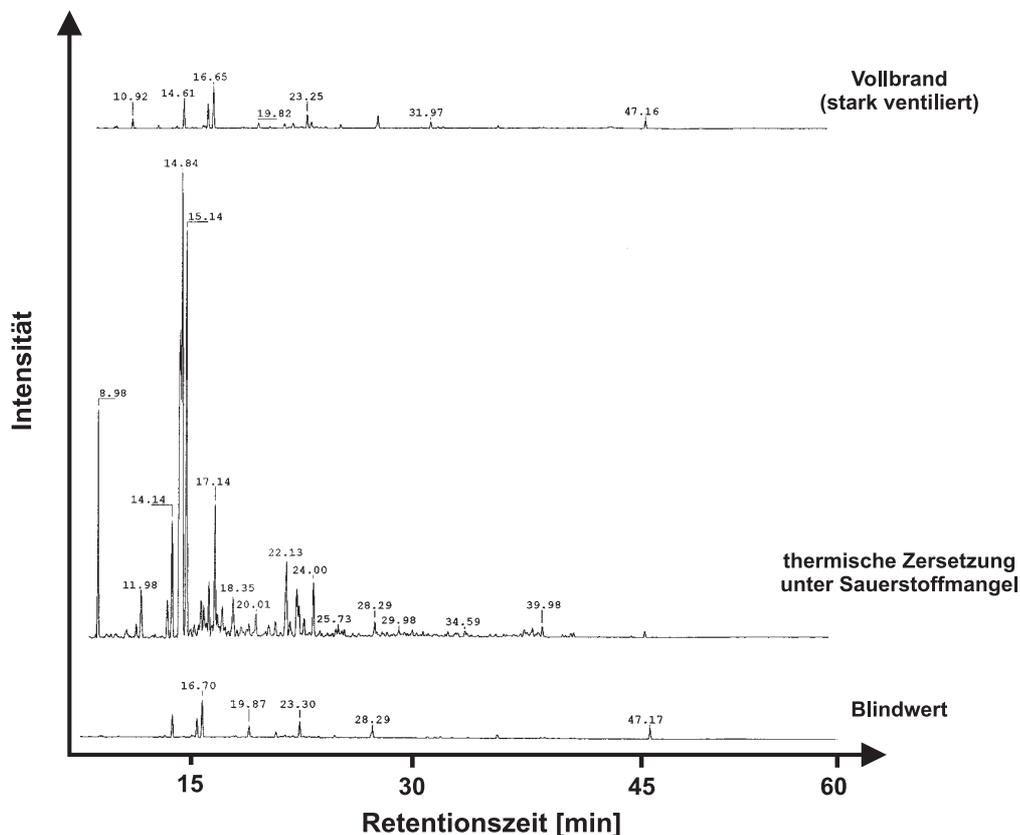


Abb. 68. TIC-Chromatogramme von PCB-Emissionen aus CR bei zwei Brandphasen.

Bei der thermischen Zersetzung unter Sauerstoffmangel werden zu über 97 % monochlorierte Biphenyle gebildet – davon hauptsächlich PCB-2 und -3 (meta- und para-substituiert) und in geringerem Maß PCB-1 (vgl. Tab. 29). Auch zweifach chlorierte Biphenyle entstehen in signifikanten Mengen. Beim Vollbrand entstehen nur geringe Mengen an monochlorierten Biphenylen.

Höher chlorierte PCBs lagen mit Ausnahme von PCB-49 unterhalb der Bestimmungsgrenze. Tab. 29 gibt die PCB-Emissionspotentiale für die beiden simulierten Brandphasen von CR in mg/kg Brandgut an. In den Brandemissionen beider Brandphasen konnten durch das Analysenverfahren außerdem signifikante Mengen an Hexachlorbenzol nachgewiesen werden, bei der thermischen Zersetzung unter Sauerstoffmangel auch Octachlorstyrol.

Tab. 29. PCB-Emissionspotentiale aus CR bei zwei Brandphasen.

| PCB-Nr. / Substanz- | Chlor- Substitutions- stellen | Brandemission | |
|------------------------|--|-----------------------|-----------------------|
| | | Brandphase ① mg/kg | Brandphase ② mg/kg |
| 1 | 2 | 19,3 | 0,002 |
| 2 | 3 | 280 | 0,345 |
| 3 | 4 | 250 | 0,309 |
| 6 | 2,3' | 2,36 | u.B. |
| 5/8 | 2,3 / 2,4' | 2,44 | u.B. |
| 9 | 2,5 | 1,77 | u.B. |
| 15 | 4,4' | 8,05 | u.B. |
| 17 | 2,2',4 | 0,056 | u.B. |
| 49 | 2,2',4,5' | 0,078 | 0,083 |
| 52/69 | 2,2',5,5' / 2,3',4,6 | 0,059 | u.B. |
| 132 | 2,2',3,3',4,6' | 0,116 | u.B. |
| 174 | 2,2',3,3',4,5,6' | 0,116 | u.B. |
| 182/187 | 2,2',3,4,4',5,6' / 2,2',3,4',5,5',6 | 0,122 | u.B. |
| Σ PCB | | 564 | 0,739 |
| Hexachlorbenzol | | 2,36 | 0,685 |
| Octachlorstyrol | | 0,193 | u.B. |

4.4 Rußbildung und Brandrückstände

Der bei den Modellbrandversuchen gebildete Ruß wurde nicht quantitativ gemessen. Die Rußkondensationen am Ofenausgang und im Anfangsbereich der XAD-Adsorberröhrchen wurden jedoch beobachtet und notiert. Bei der Auswertung der Versuchsbeobachtungen läßt sich nachfolgendes feststellen.

Bei niedrigen Verbrennungstemperaturen wird wenig Ruß gebildet, dafür kondensierten im XAD-Adsorberröhrchen ölige Komponenten. Im mittleren Temperaturbereich tritt die stärkste Rußentwicklung auf. Bei sehr hohen Temperaturen entsteht weniger und optisch feinteiligerer Ruß. Die Rußbildungstendenz hängt desweiteren stark vom C/H-Verhältnis der zugrunde liegenden Rohkautschuke ab. Die hochgesättigten Kautschuke BIIR und EPDM verbrennen optisch sauber mit geringer Rußbildung. Mit zunehmendem C/H-Verhältnis steigt die Bildungstendenz von Ruß und schwerflüchtigen Brandemissionen stark an. Bei Elastomeren auf Basis von NBR und CR kondensierten am Ofenausgang schwerflüchtige Brandemissionen, die sich nach Versuchsende auch unter hoher thermooxidativer Belastung nur schwer zersetzen ließen.

Die schwerflüchtigen, am Ofenausgang kondensierten Brandemissionen wurden analysiert. Dazu wurde das abgekühlte Verbrennungsrohr der VCI-Apparatur mit Dichlormethan extrahiert. Die Extrakte wurden konzentriert und mittels GC-MS analysiert. Bis auf Spuren von Benzol und Toluol enthielten die Extrakte keine im GC-MS detektierbaren Substanzen.

Brandrückstände treten nur bei Mischungen und Vulkanisaten auf. Bei Verbrennungen bei 500 °C unter Luftventilation in der BIS-Apparatur blieben teilweise schwarze Körper in Form der ursprünglichen Probe zurück, die bei Berührung zu grau-schwarzem Pulver zerfielen. Bei Verbrennungstemperaturen von 800 °C wurde solches nicht beobachtet. Bei diesen Temperaturen besteht der Rückstand aus Pulver, welches bei hohen Temperaturen leuchtend gelb-orange und im abgekühlten Zustand weiß, vereinzelt leicht gräulich ist. Diese Brandrückstände sind bis 1200 °C unter Luft stabil.

5 Diskussion

5.1 Rohkautschukzerersetzung und Emissionen

Die thermooxidative Zersetzung von Rohkautschuken setzt bei unterschiedlichen Temperaturen ein. Die mittels TGA beobachtete Abstufung der thermooxidativen Stabilität der Rohkautschuke deckt sich mit Ergebnissen der thermooxidativen Alterung mit Standardmethoden (vgl. Kap. 2.6.3), d. h. mit zunehmendem ungesättigten Charakter sinkt die Stabilität. Bei Vorversuchen mit einer modifizierten BIS-Apparatur wurde das Entzündungsverhalten beobachtet. Bei 500 °C herrschte bei den kleinen Elastomerproben in der Regel flammenlose Zersetzung vor. Eine Ausnahme bildet NR, der sich bei dieser Temperatur und hoher Ventilation bereits selbst entzündete. Bei 800 °C entzündeten sich alle untersuchten Elastomere spontan. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den TGA-Ergebnissen.

Die Brandemissionen der untersuchten Rohkautschuke weichen entsprechend der chemischen Zusammensetzung der Polymere, ihrer Mikrostruktur und den Brandparametern teilweise stark voneinander ab.

Bei **niedrigen Verbrennungstemperaturen** (400–600 °C) weisen die PICs jeweils eine starke strukturelle Verwandtschaft zum verbrannten Polymer auf und werden in Form von Monomeren, (Co-) Oligomeren und Kettenbruchstücken emittiert, die partiell oxidiert sind. Die untersuchten Rohkautschuke mit hohem Sättigungsgrad und einem C/H-Verhältnis $< 0,6$ (EPDM und BIIR) wiesen in diesem Temperaturbereich ihre komplexeste Brandgaszusammensetzung mit partiell oxidierten Kettenbruchstücken und einer relativ breiten Molekulargewichtsverteilung auf. Hier dominiert der Mechanismus der „zufälligen Kettenbrüche“ (vgl. Tab. 11). Auch ist bei diesen Polymeren der Sauerstoffgehalt in den PICs höher als bei den ungesättigteren Polymeren mit C/H-Verhältnissen $> 0,6$.

Letztere emittieren im niedrigen Temperaturbereich bevorzugt Monomere und Oligomere und auch bereits signifikante Mengen an 1-kernigen Aromaten. Bei diesen Polymeren dominiert der Mechanismus der „End-Kettenbrüche“. Gebildete Monomere können prinzipiell zu Zyklisierungsprodukten rekombinieren. Auf diesem Weg entstehen als Hauptprodukte der PICs zyklische Dimere, wie z. B. 1-Chlor-4-(1-chlorethenyl)-cyclohexen und 1-Chlor-5-(1-chlorethenyl)-cyclohexen aus Chloropren.

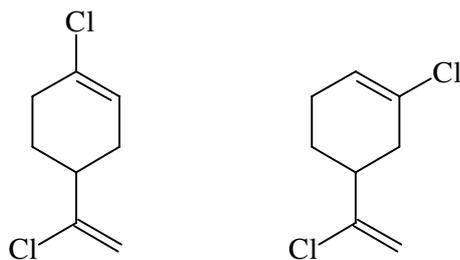


Abb. 69. Dimere des Chloroprens.

Die identifizierten sauerstofffreien PICs bei SBR decken sich mit Analysenergebnissen der Pyrolysegase dieses Polymers [171] und den thermooxidativen Zersetzungsprodukten aus SBR-Schaum [172]. Gleiches gilt für BR [173]. Bei NR und SBR wurde eine Brandgaskomponente detektiert, die eine im Vergleich zum sonstigen Produktspektrum ungewöhnliche Struktur aufweist: Bis-tert.-butylkresol (BHT). Diese Verbindung wird teilweise Rohkautschuken bereits bei der Herstellung als Alterungsschutzmittel zugesetzt. Dies erklärt die Emission von BHT bei den Modellbränden beider Rohpolymere.

Die bei niedrigen Temperaturen zunächst chemisch differenten Zusammensetzungen der Brandemissionen der Rohpolymere gleicht sich mit steigender Verbrennungstemperatur an. Ausgelöst durch die wachsende Atomisierung der Brennstofffragmente verschwindet die strukturelle Beziehung zwischen Brandgut und Brandemissionen. Im **mittleren Temperaturbereich** (600–800 °C) besitzen die Brandemissionsspektren dieser Rohkautschuke ihre höchste Komplexität. Bei **hohen Verbrennungstemperaturen** um 1000 °C entscheidet nahezu nur noch die Elementarzusammensetzung über die gebildeten Brandprodukte. Die stabilen aromatischen Grundstrukturen dominieren hier das Produktspektrum der PICs. Die beiden nicht rein kohlenwasserstoffbasierten Rohpolymere NBR und CR emittieren gleichartige Produktspektren, wenngleich erweitert um chlor- bzw. stickstoffhaltige Derivate.

Sauerstoff-funktionalisierte halbflüchtige Brandgasemissionen spielten bei allen Rohkautschuken quantitativ eher eine untergeordnete Rolle. Überwiegend wurden in den Brandemissionen die niedermolekularen Oxidationsprodukte CO und CO₂ oder pyrolytisch entstandene PICs detektiert. Dies war anfänglich so nicht erwartet worden. Die Untersuchungen mit der TGA-FTIR-Kopplung haben gezeigt, daß eine signifikante Bildung von CO und CO₂ bei steigender Temperatur erst nach einer Kohlenwasserstoffentwicklung einsetzt. Signifikante Oxidationsreaktionen treten also erst bei höheren Aktivierungsenergien auf, die dann wohl auch bereits für eine vollständigere Umsetzung – zumindest in Richtung Kohlenmonoxid – ausreichen.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch der starke Einfluß von Sauerstoff auf den thermischen Abbau von NBR. Der Vergleich des makroskopischen Zersetzungsverhaltens in der TGA unter Luft und Stickstoff mit einer an ISO 834 angelehnten Heizkurve zeigt, daß bei NBR unter Lufteinfluß deutlich komplexere Zersetzungsmechanismen ablaufen müssen (vgl. Abb. 49).

Bei diesem Kautschuk werden unter pyrolytischen und thermooxidativen Bedingungen große Mengen an sogenannten „Pyrolyserußen“ gebildet, die sich unter Luft bis ca. 650 °C zersetzen. Gleiches gilt für CR. Die Bildung großer Mengen an Pyrolyserußen ist für diese Kautschuke aus Untersuchungen mittels TGA unter Stickstoff bekannt. Daß die Rußbildungstendenz mit dem Grad der Ungesättigtheit des Brennstoffs ansteigt ist aus der Rußherstellung bekannt. Daher ist zu erwarten, daß mit steigendem C/H-Verhältnis der Rohpolymere die PAK-Bildungstendenz ansteigt, wie gezeigt werden konnte. Im Gegenzug verringert sich der modifizierte Ausbrandgrad λ' bei gleichen Brandbedingungen.

Trotz des mit ansteigender Temperatur zunehmend gleichartigen Verhaltens der Rohpolymere im Hinblick auf die qualitativen Emissionen gibt es doch große Unterschiede bezüglich quantitativer Emissionspotentiale.

Die quantitativen Vergleiche von Emissionen aus den einzelnen Versuchen ergeben im Mittel für EPDM im Vergleich zu SBR um ca. 30 % erhöhte Kohlenmonoxidausbeuten, jedoch um knapp 50 % erniedrigte Kohlendioxidausbeuten und um ca. 40 % erniedrigte Ausbrandgrade λ' . Die Methanausbeuten sind dagegen um ca. 50 % erhöht.

Erklären lassen sich diese Unterschiede durch die Elementarzusammensetzung und die Mikrostruktur der Kette. EPDM besitzt

- für eine vollständige Verbrennung einen im Vergleich zu SBR um 11 % erhöhten Sauerstoffbedarf und
- einen in thermooxidativer Hinsicht stabileren, molekularen Aufbau, der durch den hohen Sättigungsgrad wenig reaktive C-H-Bindungen für Sauerstoffangriffe bietet.

Für die bereits bei niedrigen Temperaturen einsetzenden Emissionen von Methan aus EPDM finden sich bei weiteren, untersuchten Rohkautschuken Analoga, z. B. bei den Emissionen von Chlorwasserstoff aus CR, Halogenwasserstoff aus halogeniertem IIR und Cyanwasserstoff aus NBR. Sie lassen sich leicht durch die in der Seitenkette stehenden CH_3 -, Halogen- und CN-Gruppen erklären. Bei steigender thermischer Belastung können diese Gruppen leicht abgespalten werden und bilden zusammen mit einer zusätzlichen Wasserstoff-Eliminierung aus dem Polymerrückgrat stabile „Fluchtgruppen“. Der zunehmende Kettenerfall bei höheren Temperaturen liefert Fragmente, die ebenfalls leicht zu diesen Verbindungen konvertieren. Diese Fluchtgruppen sind in Grenzen thermisch stabil, besitzen eine hohe Entropie und können durch ihre niedermolekulare Struktur bei Bränden die heiße Flammenzone schnell verlassen. *B. J. McGrattan* konnte bei pyrolytischer Zersetzung von EVM zeigen, daß bei der thermischen Belastung die Seitenketteneliminierung vor dem Hauptkettenbruch erfolgt [174]. Die vorliegenden Ergebnisse, z. B. die frühe Zersetzungsstufe (HBr-Abspaltung) bei BIIR in der TGA, und Erfahrungen mit diesen Elastomeren, z. B. Korrosion von Stahl durch HCl-Emission aus CR-haltigen Gummimanschetten, zeigen, daß dies auch für thermooxidative Zersetzungen gilt.

5.2 Zersetzungsverhalten und Brandgasemissionen aus Mischungen und Vulkanisaten

Mischungen und Vulkanisate entwickeln Brandemissionen, die sich zum größten Teil auf die Polymerbasis zurückführen lassen. Das qualitative Produktspektrum ist nahezu identisch zu den verwendeten Rohpolymeren. Dies erlaubt bei unbekanntem Elastomerproben im Umkehrschluß die Bestimmung der Polymerbasis über die Brandemissionen. Für pyrolytische Zersetzungen ist dies bekannt und findet Verwendung [175, 176, 177]. Quantitativ verringert sich jedoch das Emissionspotential im Vergleich zum Rohpolymer. Diese beiden Ergebnisse decken sich mit pyrolytischen Untersuchungen, bei denen die Auswirkung des Ruß-Füllstoffgehalts auf die Zusammensetzung der Pyrolysegase untersucht wurde [178]. Dies kann mit der „Verdünnung“ des Rohpolymers bei der Mischungsherstellung durch den Ruß-Füllstoff erklärt werden. Die Abnahme kann aber auch mit der geringeren Entflammbarkeit der untersuchten Mischungen und Vulkanisate begründet werden. Während der Zusatz von halogenfreien Weichmachern die Entflammbarkeit erhöht, erniedrigt sich die Entflammbarkeit hauptsächlich durch die Ruß-

beimengung, wie beschrieben, beim Übergang vom Rohpolymer zu Mischung/Vulkanisat (vgl. Tab. 20). Dies verursacht eine langsamere Zersetzung, und es entstehen dann im Vergleich zum Rohkautschuk mehr niedermolekulare Brandgase infolge einer vollständigeren Umsetzung der organischen Komponenten zu CO, CO₂ und H₂O.

Zusätzliche detektierte Brandgaskomponenten in Mischungen und Vulkanisaten sind Thiophen, Benzothiophen, Dibenzothiophen und methylierte Derivate. Sie sind als unvollständige, pyrosynthetische Verbrennungsprodukte in Folge des enthaltenen Schwefels zu interpretieren und sind besonders geruchsintensiv. Eine weitere zusätzliche Brandgaskomponente ist Benzothiazol. Diese Verbindung hat ihren Ursprung in den eingesetzten Beschleunigern CBS und MBTS auf Basis von Benzothiazolsulfenamiden und 2-Merkaptobenzothiazol. Anillin wurde in den Emissionen aus NBR und (in Spuren) in den Emissionen der Pkw-Reifenlauffläche detektiert. Das Anilin entsteht im ersten Fall pyrosynthetisch aus dem stickstoffhaltigen NBR und hat im zweiten Fall seinen Ursprung hauptsächlich in den Zuschlagstoffen DPG oder 6PPD, die jeweils Anilin-Strukturen enthalten (vgl. Tab. 24). Weitere potentielle Zersetzungsprodukte aus Mischungskomponenten waren aufgrund der geringen Zuschlagsmengen unter den analytischen Bedingungen nicht erfaßbar.

Der Füllstoffruß zersetzt sich thermooxidativ in einem Temperaturbereich oberhalb der Polymere. Das Zersetzungsverhalten von Mischungen und Vulkanisaten in der TGA zeigt keinen Einfluß des Füllstoffrußes auf das Zersetzungsverhalten des enthaltenen Rohkautschuks. Jedoch zersetzt sich der Füllstoffruß zunehmend leichter beim Übergang von „Reinform“ über Vulkanisat zur Mischung. Dies ist mit der zunehmend vergrößerten Oberfläche des Füllstoffrußes zu erklären. Nachdem sich in Mischungen und Vulkanisaten der Rohkautschuk zersetzt hat, bleibt ein „Rußschwamm“ in der ehemaligen äußeren Form der Probe zurück. Dies konnte bei Versuchen in der modifizierten BIS-Apparatur beobachtet werden. Dieser Schwamm besitzt eine größere, aktive Oberfläche als kompakter Ruß und wird daher leichter oxidativ angegriffen. Darüber hinaus besitzt der „Rußschwamm“ von Mischungen eine etwas aktivere Oberfläche als von Vulkanisaten, die unter der Einwirkung einer Heizpresse kompaktiert wurden. Dies beweisen auch die stark unterschiedlichen LOI-Werte von porösem und Elektroden-Ruß (vgl. Tab. 20). Mittels dieser thermischen Abtrennmöglichkeit des Rohkautschuks vom Füllstoff hat man in der Vergangenheit versucht, die Füllstoffstruktur des eingemischten Rußes zu untersuchen.

Bei Polymeren, die Pyrolyseruße bilden, zersetzt sich dieser in einem tendenziell niedrigeren Temperaturbereich als der Füllstoffruß. Dies ist verständlich, da der Pyrolyseruß im Vergleich zu dem technisch hergestellten und nach längerer Lagerzeit unter thermischer Belastung eingemischten Füllstoffruß eine reaktivere Oberfläche besitzt.

Die Emissionen aus Modellbrandversuchen mit Lkw- und Pkw-Laufstreifen-Mischungen und Vulkanisaten wiesen starke Übereinstimmungen mit den Analysenergebnissen der EPA bei Reifenbrandversuchen im Kilogramm-Maßstab und Realbrandanalysen bei Großbränden auf Reifendeponien auf.

5.3 Brandparameter einfluß

Auf die Brandgaszusammensetzung hat die Temperatur den stärksten Einfluß aller untersuchten Parameter. Mit zunehmender Temperatur

- verschiebt sich das qualitative Produktspektrum gleitend in Richtung höhermolekularer Brandprodukte,
- durchläuft die Menge gebildeter PICs ein Maximum,
- durchläuft die Komplexität der gebildeten PICs ein Maximum und
- vergrößert sich der Ausbrandgrad überproportional.

Die komplexeste Brandgaszusammensetzung weisen die hochgesättigten Kautschuke im unteren Temperaturbereich auf, die ungesättigteren Kautschuke im mittleren Temperaturbereich. Dies ist auf die unterschiedlichen Zerfallsprozesse und die Bildungstendenz von PICs zurückzuführen.

Vor dem Hintergrund der zunehmenden Aktivierung und Fragmentierung des Brandguts und der *Van't Hoff'schen* Regel, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen bei einer Temperaturerhöhung von 10 °C verdoppelt bis vervierfacht, läßt sich der hohe Temperatureinfluß leicht verstehen.

Die Ventilation beeinflusst dagegen hauptsächlich die quantitative Zusammensetzung. Die systematische Variation zeigte, daß sich bei niedrigerer Ventilation die Verbrennungseffizienz steigerte – was nicht sofort einsichtig war. Es ist jedoch verständlich, daß durch die Änderung der Strömungsbedingungen in der Modellbrandapparatur, wie auch beim Realbrand, sich zwei einander entgegengerichtete Effekte auswirken:

- die Sauerstoffversorgung während des Verbrennungsvorganges und
- die Verweilzeit in der heißen Zone der Flamme / Simulationsapparatur.

Hohe Ventilationen verbessern zwar die Sauerstofftransportvorgänge, jedoch werden dadurch die Reaktionszeiten in den ausreichend heißen Zonen erniedrigt. Die späteren PICs gelangen in kältere Zonen und werden gequenchet. Niedrige Ventilationen verlängern die Einwirkungsdauer der hohen Temperaturen und die Verbrennungseffizienz wird nachhaltig gesteigert.

Die ermittelten Abhängigkeiten der CO- und CO₂-Emissionspotentiale von den Brandparametern der Modellbrandapparatur sind relativ unabhängig vom Brandgut. Dies konnte beim Vergleich der unterschiedlichen Polymere gezeigt werden. Auch gibt es sehr starke Übereinstimmungen bezüglich der Einflüsse der Brandparameter zwischen verschiedenen Modellbrandapparaturen. *F.-W. Wittbecker* [179] fand beim Abbrand von Fichtenholz in der dynamischen DIN 53 436-Apparatur sehr ähnliche Abhängigkeiten der CO- und CO₂-Emissionen von den Parametern Temperatur und Ventilation (vgl. Abb. 70) im Vergleich zu den vorliegenden Ergebnissen in der VCI-Apparatur (vgl. Abb. 55 und Abb. 56). Auch hier tritt bei 600 °C ein Maximum der CO-Emission auf, welche ebenfalls sehr sensibel von der Ventilation abhängig ist. Die stärkste Emission trat bei diesem Brandtest im untersuchten Ventilationsbereich bei 50 L/h (\approx 830 mL/min) auf. Die CO₂-Entstehung wurde ebenfalls gleichartig von den beiden Parametern beeinflusst.

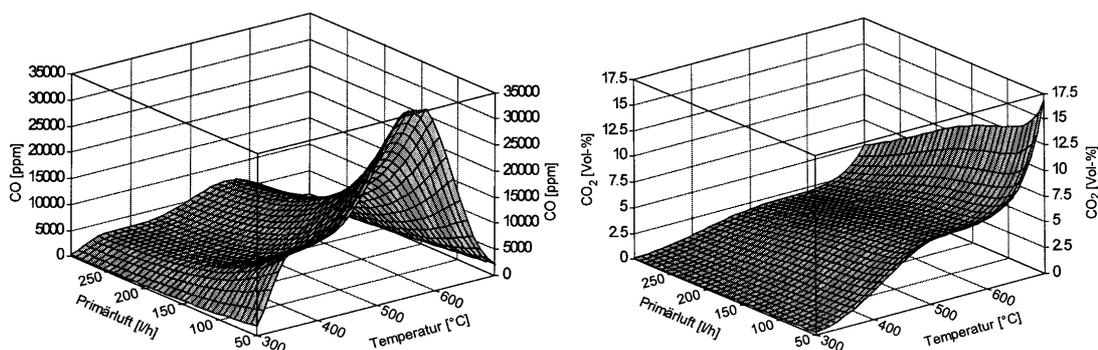


Abb. 70. CO- und CO₂-Emission bei der Zersetzung von Fichtenholz in der DIN 53436-Apparatur.

Die Variation der Masse der eingesetzten Probenkörper zeigt die Bedeutung des Masse/Oberfläche-Verhältnisses während Verbrennungsprozessen auf. Mit abnehmender Masse der Probenkörper vergrößert sich wie erwartet der Ausbrand. Die stärkste Erhöhung der Verbrennungseffizienz wurde beim Übergang von 10 auf 2 mg Probenkörpermasse erzielt. Dies deckt sich mit den Untersuchungen von *N. Sistovaris* [134]. Es zeigt sich, daß die Sauerstoffaufnahme bei der Verbrennung stärker durch die Probenkörpermasse als durch die Ventilation beeinflusst wird. Da in der VCI-Apparatur die Probe direkt in die heiße Zone fällt, erfolgt eine schnelle Aufheizung und Zersetzung, die zur Ausbildung einer lokalen „Sauerstoffschenke“ führt. Mit abnehmender Probenkörpermasse fällt diese Senke geringer aus, und die relative Sauerstoffaufnahme wird verbessert.

Betrachtet man andere Brandgaskomponenten in Abhängigkeit von Brandparametern, so ist festzustellen, daß für Brandproduktklassen Trends und Tendenzen in Abhängigkeit der Brandparameter aufgestellt werden können, wohingegen für Einzelkomponenten oftmals keine eindeutigen Trends existieren. Mit zunehmender Temperatur steigt das Emissionspotential vieler niedermolekularer Brandprodukte aufgrund der zunehmenden Fragmentierung der Polymerstruktur an. Bei sehr hohen Temperaturen und großen Oberfläche/Masse-Verhältnissen der Proben flacht der Anstieg des Emissionspotentials der höher oxidierbaren Verbindungen ab, wie z. B. bei Methan oder Cyanwasserstoff. Gleiches gilt, wenn auch in geringerem Maß, für verlängerte Verweilzeiten in der heißen Zone.

Speziell von Cyanwasserstoff ist bekannt, daß bei Modellbrandversuchen mit stickstoffhaltigen Materialien unter bestimmten Brandparametersätzen im Labormaßstab höhere Konzentrationen gemessen werden als bei Großbrandversuchen [59]. Für das Emissionspotential dieser Verbindung besitzt die Sauerstoffversorgung während des Verbrennungsprozesses besondere Bedeutung. In der Vergangenheit wurde bei Kleinbrandversuchen oft nicht berücksichtigt, daß sich in diesen Apparaturen bei großen Probenkörpermassen unter laminaren Luftströmungen starke Sauerstoffsinken ausbilden, die zu nahezu pyrolytischen Verbrennungsbedingungen führen. Dadurch wurden Emissionspotentiale bestimmt, die oberhalb der Emissionen eines stark ventilerten, turbulenten Vollbrandes lagen. Mit der VCI-Apparatur gelingt es [134],

- durch die Ofengeometrie mit verlängerter Verweilzeit in der heißen Zone,
- durch hohe Ofentemperatur und
- durch wiederholtes Verbrennen kleiner Probenkörpermassen

die Sauerstoffaufnahme während des Verbrennungsprozesses so einzustellen, daß mit Vollbränden

übereinstimmende Emissionswerte erzielt werden (Brandparametersatz ②).

Die quantitativen Analysen der Cyanwasserstoffentstehung bei der thermooxidativen Zersetzung von NBR bestätigen die Bedeutung der Brandparameter für das bestimmbare Emissionspotential. Mit der Temperatur steigt die Cyanwasserstoffemission stark an. Dies deckt sich mit Ergebnissen aus [165] und [180]. Dort wurden in beheizbaren Öfen stickstoffhaltige Polymere bzw. Gewebe unter Preßluftstrom erhitzt. Als Brandparameter waren im ersten Fall

- Ofentemperaturen von 500 °C bis 1200 °C, 50 mL/min Luftventilation und 25 bis 250 mg Probenkörpermassen (in Schiffchen vorgelegt) und im zweiten Fall
- Ofentemperaturen von 250 °C bis 850 °C, 500 mL/min Luftventilation und 50 mg Probenkörpermassen (Gewebe auf einem Drahtnetz vorgelegt)

gewählt worden. Im ersten Fall stieg die HCN-Bildungstendenz mit der Temperatur stark an und flachte erst bei über 1000 °C ab (Abb. 71); es wurden für Polyamide HCN-Emissionspotentiale von bis zu 130 g/kg Brandgut (13 %) bestimmt (unter Pyrolyse: 150 g/kg). In der zweiten Studie lagen die Emissionsmaxima bereits bei ca. 700 °C. Es wurden HCN-Emissionspotentiale für Polyamid-Gewebe von bis zu 27 g/kg (2600 mg CN/100 g Probe) ermittelt.

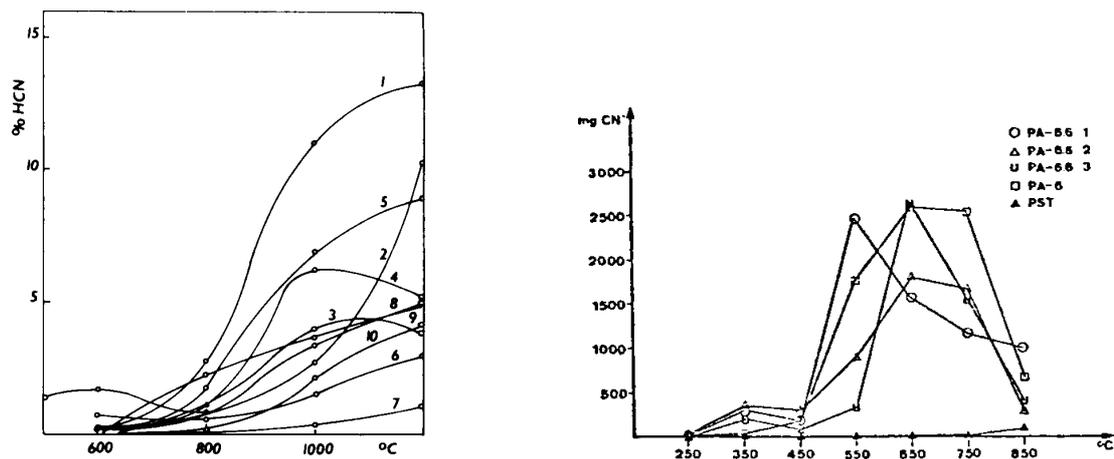


Abb. 71. Cyanwasserstoff-Emissionspotentiale von stickstoffhaltigen Polymeren in Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur aus zwei publizierten Studien.

Der Vergleich der Ergebnisse aus den beiden genannten Studien demonstriert den Einfluß der Sauerstoffversorgung im Brandtest auf die Cyanwasserstoffemission (massive Probenkörper im Schiffchen bzw. Gewebe auf Drahtnetz). Besonders deutlich wird dieser Einfluß auch beim Vergleich der Konversionsraten des in NBR enthaltenen Stickstoff zu Cyanwasserstoff (vgl. Kap. 4.2.5): der starke Anstieg des Konversionsgrads von 7 auf 70 % beim Übergang von 400 auf 1000 °C (25 mg) und der „Abfall“ auf 7 % beim Brandparametersatz ② (950 °C und 2 mg Probenkörpermasse). Die ermittelten Konversionsraten stimmen sehr gut mit Ergebnissen aus einer Studie von *W. D. Woolley, S. A. Ames* und *P. J. Fardell* überein [172]. Dort wurde u. a. Polyacrylnitril bei 400, 700 und 900 °C in einem waagerechten Röhrenofen pyrolytisch zersetzt (10 mg Probenkörper). Es wurden dort Konversionsraten des im Polymer enthaltenen Stickstoffs zu Cyanwasserstoff von 2, 12 und 70 % ermittelt.

Bei der thermooxidativen Zersetzung von NBR in der VCI-Apparatur wird besonders bei 600 °C und etwas abgeschwächt bei 800 °C ein braunes Gasgemisch emittiert, indem offensichtlich Stickstoffdioxid

enthalten ist. Bei hohen Temperaturen und pyrolytischen Bedingungen (25 mg Probenkörpermasse) nimmt das Emissionspotential von NO_2 zugunsten von HCN ab.

Es läßt sich feststellen, daß mit Hilfe der genannten drei Parameter Temperatur, Luftventilation und Probenkörpermasse das Brandmodell und damit auch der Ausbrandgrad λ' in weiten Bereichen gezielt eingestellt und der gewünschten Fragestellung angepasst werden kann. So ist es möglich, Brandtestatmosphären zu erzeugen und zu analysieren, die eine ausgewählte Brandphase repräsentieren.

Zur quantitativen Bestimmung der Emissionspotentiale einzelner Brandgaskomponenten wurden in dieser Arbeit die Empfehlungen des Arbeitskreises „Brandgase“ des VCI berücksichtigt. Es wurden die zwei empfohlenen Brandparametersätze für die VCI-Apparatur verwendet, um Brandatmosphären einer Brandentstehungsphase und einer Vollbrandphase zu generieren und zu analysieren. Außerdem wurden in dieser Studie die generellen Abhängigkeiten der Brandgaszusammensetzung von den Brandparametern untersucht. Damit sollte es möglich sein, Emissionspotentiale auch bei anderen Brandparametersätzen abschätzen zu können, um damit andere Brandphasen zu beurteilen.

Auf Basis der Emissionsdaten und der Tab. 8 kann Brandparametersatz ① (600 °C Ofentemperatur, 400 mL/min Luftventilation und 25 mg Probenkörpermasse) eingesetzt werden, um in der VCI-Apparatur eine flammenlos-pyrolytische Zersetzungphase zu simulieren (Brandphase 1. c). Bei einigen thermisch labilen, leicht entflammaren Proben, wie z. B. NR, wird durch diesen Parametersatz eher die Entwicklung zum Vollbrand repräsentiert (Brandphase 2.). Der Parametersatz ② (950 °C, 400 mL/min Luftventilation und 2 mg Probenkörpermasse) simuliert einen relativ stark ventilierten Vollbrand (Brandphase 3. b). Durch Vergleiche der Emissionen mit den Ergebnissen aus Realbränden kann die Eignung der Brandparametersätze zur Simulation dieser Brandphasen belegt werden. Bei dem Reifenschwelbrand in Großbritannien wurde Phenol detektiert; bei realen Vollbränden traten vor allem Benzol-, Toluol- und Xylolemissionen (BTX) auf. Diese Verbindungen gehören bei den Modellbrandversuchen in der VCI-Apparatur mit Laufstreifen-Material bei den Brandparametersätzen ① bzw. ② ebenfalls zu den Hauptkomponenten. Dies belegt die Eignung der empfohlenen Brandparametersätze für die VCI-Apparatur zur Darstellung von Brandatmosphären, die die oben beschriebenen Brandphasen repräsentieren.

Vor dem Hintergrund des Brandverhaltens von Elastomeren müssen jedoch andere Empfehlungen des Arbeitskreises „Brandgase“ kritisch betrachtet werden. Ein voll entwickelter Brand sollte durch einen Ausbrandgrad λ' von 0,955 bis 0,995 gekennzeichnet, und die Kohlenstoffausbeute, der Umwandlungsgrad des im Brandgut enthaltenen Kohlenstoffs zu CO oder CO_2 , sollte „1,0“ betragen. Diese Aussagen wurden pauschal und auf Basis des damaligen Wissensstandes getroffen. Für einige brennbare Chemikalien mögen diese Werte eine Berechtigung haben. Vor dem Hintergrund stark rußender Elastomerbrände, mit ihrer starken Hitzeentwicklung, anfänglich hohen Abbrandraten und den aus Großbränden herauslaufenden pyrolytischen Zersetzungsprodukten, müssen diese pauschalen Aussagen jedoch in Zweifel gezogen werden. Bei unkontrollierten Bränden von Materialien mit hohem Heizwert und hohen Abbrandraten wird es zur Ausbildung von brennstoffreichen Flammenzonen kommen, die nur unzureichend mit Sauerstoff versorgt werden. Vor diesem Hintergrund ist die Festlegung eines λ' -Wertes für Elastomervollbrände von $> 0,955$ bei einem solchen Brand politisch motiviert zu nennen. Aufgrund der starken Rußentwicklung wird auch die Kohlenstoffausbeute deutlich kleiner als 1,0 sein.

5.4 Emissionsabschätzung toxikologisch relevanter Brandgaskomponenten

5.4.1 Allgemeines

„Dosis sola facit venenum (Die Dosis allein macht das Gift).“

Theophrastus Bombastus von Hohenheim (Paracelsus, 1493 – 1541)

Bei der toxikologischen Bewertung von Brandgasemissionen aus Elastomeren sollte diese Kernaussage der Toxikologie berücksichtigt werden. Denn jedes brennbare Material erzeugt bei der Pyrolyse oder Verbrennung Brandgasemissionen, die in ausreichend hohen Konzentrationen toxisch sind [181].

5.4.2 Akut toxische Noxen

Die bedeutendsten exogenen Noxen bei Rohkautschukbränden sind CO, HCN und HCl. Bei Bränden von Gummimischungen und -vulkanisaten ist als weiteres bedeutendes Schadgas SO₂ anzusehen. Die Abhängigkeit der Brandemissionspotentiale dieser Schadgase von den Brandparametern sind hier mit Ausnahme von SO₂ untersucht worden.

Bei allen Polymeren und brennbaren organischen Materialien entsteht in Abhängigkeit der Brandparameter **Kohlenmonoxid**. Da die CO-Emission maßgeblich durch die Sauerstoffversorgung des Brandguts bestimmt wird, kann sie mit der Abbrandrate korreliert werden. In der Vergangenheit wurde in Studien von supertoxischen Brandgaskomponenten und supertoxischen Materialien berichtet. Viele dieser Ergebnisse konnten nicht reproduziert werden oder traten nur in Kleinbrandversuchen auf. Inzwischen wird Kohlenmonoxid als das herausragendste akut toxische Atemgift bei Bränden angesehen [110]. Provokante Studien stellten vor diesem Hintergrund die These auf, daß die Toxizität von Brandgasen vor allem von der Abbrandrate abhängt [182]. Die CO-Emission tritt signifikant erst nach einer ersten pyrolytischen Zersetzungsphase der Elastomere auf, wie die Ergebnisse aus der TGA-FTIR Kopplung zeigen konnten. Zu beachten ist, daß bei den meisten Rohkautschuken keine Sauerstofffunktionen in die Polymerkette eingebaut sind. Bei unkontrollierten Verbrennungen von Rohkautschuken ist durch die beschränkte Sauerstoffzufuhr die Verbrennungseffizienz geringer und die CO-Emission tendenziell höher als z. B. bei Holz mit stark sauerstoffhaltiger Cellulosestruktur, aber geringer als bei Polyethylen und Polypropylen mit deren hochgesättigter Struktur. Demzufolge steigt die CO-Emission mit dem Sättigungsgrad des Rohkautschuks. Mischungen und Vulkanisate lassen wegen des langsameren Abbrands aufgrund der „Füllstoff-Verdünnung“ geringere CO-Emissionen erwarten.

Problematisch ist die Entstehung von **Cyanwasserstoff**. Sie tritt besonders bei den stark stickstoffhaltigen Elastomeren auf; jedoch entstehen sogar bei der Verbrennung von reinen Kohlenwasserstoffen geringe Mengen dieser Verbindung, durch die Fixierung von atmosphärischem Stickstoff durch Kohlenstoff in der heißen Flammenzone [165, 180]. Liegt der Stickstoff im Brandgut bereits in Cyanogruppen vor, wird die Bildungstendenz weiter verstärkt. Bereits in der frühen Entstehungsphase von NBR-Bränden ist mit Konversionsraten von > 10 % des enthaltenen Stickstoff zu Cyanwasserstoff zu rechnen. Unter pyrolytischen Verbrennungsbedingungen aufgrund gehinderten Sauerstoffzutritts werden sich Emissionen bei zunehmendem Brandverlauf und höheren Brandtemperaturen bis zu einem Konversions-

grad von 70 % vervielfachen. Bei stark ventilierten Vollbränden reduziert sich die HCN-Emission zugunsten von Stickoxidbildung auf unter 10 %. NBR mit 34 % ACN-Gehalt besitzt demnach unter ungünstigen Verbrennungsbedingungen ein HCN-Emissionspotential von bis zu 120 g/kg. Bei NBR-Rohkautschuken mit anderen ACN-Gehalten und Mischungen bzw. Vulkanisaten mit geringerem Stickstoffgehalt können äquivalente Konversionsraten des enthaltenen Stickstoffs in Cyanwasserstoff angenommen werden.

Die **Chlorwasserstoff**-Emissionen beim Brand von chlorhaltigen Elastomeren werden nur gering von der vorherrschenden Brandphase beeinflusst, wie für CR gezeigt werden konnte. Der Konversionsgrad des in CR enthaltenen Chlors in Richtung Chlorwasserstoff stieg innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs von 60 auf 90 %. Es ist mit einem Emissionspotential von 300 bis 350 g/kg zu rechnen. Für andere chlorhaltige Elastomere können ähnliche Konversionsraten des enthaltenen Chlors zu Chlorwasserstoff angenommen werden. Der Chlorgehalt bei CR liegt bei ca. 40 %, bei CSM bei ca. 38 % und bei CIIR bei ca. 1 – 2 %. Die geringeren Chlorgehalte des zuletzt genannten Kautschuks und von Mischungen bzw. Vulkanisaten bedingen entsprechend niedrigere Emissionspotentiale pro Masse an Brandgut. Bei Rohkautschuken ist mit zunehmender thermooxidativer Belastung nach einem schleichenden Beginn eine plötzliche starke Chlorwasserstoffentwicklung zu erwarten. Aus der TGA ist die besonders scharfe Zersetzungsstufe von CR bekannt, die der Chlorwasserstoff-Emission zuzurechnen ist. Durch dieses sprunghafte Zersetzungsverhalten treten hohe und damit akut toxische, lokale Brandgaskonzentrationen auf. In Mischungen und Vulkanisaten kann der scharfe zeitliche Verlauf der Emission und das Emissionspotential durch Zuschlagstoffe, wie z. B. CaCO_3 , abgeschwächt werden. Dies wurde für CR-Kabelmischungen gezeigt [183].

Typische Gummimischungen enthalten ca. 1 – 2 % Schwefel. Bei Modellbränden von Reifenmaterialien mit bekanntem Mischungsaufbau wurden in einer Studie von *P. Hous*, *H. Bartelds* und *E. Smit* Konversionsraten des Schwefels zu **Schwefeldioxid** von 50 % bei CIIR-freien Reifen und 90 % bei CIIR-haltigen Reifen berechnet [184, 185]. In der Studie wurde gemahlene Reifenmaterial (< 20 mm) über ein Rohr kontinuierlich einer Heizplatte zugeführt und mit einer Abbrandrate von 1 bis 2 kg/h in einem Ofenraum von knapp 3 m³ verbrannt. Über einen Kamin wurden die Brandgasemissionen Probennahmeeinrichtungen für CO, C_xH_y, NO_x, SO₂, HCl, Cl₂, PCDD/Fs und Ruß zugeführt. Auf Grundlage der ermittelten Konversionsraten kann das Schwefeldioxid-Emissionspotential beim Brand von schwefelvernetzten Mischungen und Vulkanisaten grob auf 10 bis 36 g/kg abgeschätzt werden. Unter pyrolytischen Bedingungen wird Schwefelwasserstoff gebildet werden, der bereits bei sehr geringen Konzentrationen und durch seinen charakteristischen Geruch nach „faulen Eiern“ wahrgenommen werden kann.

In der gleichen Studie wurden Konversionsraten von eingesetztem Stickstoff zu NO_x ermittelt, die um einen Wert von ca. 18 % schwankten und als grobe Richtlinie für NO_x-Emissionen beim Brand von Mischungen und Vulkanisaten mit bekanntem Mischungsaufbau dienen können.

Die relative akute Toxizität der Pyrolysegase von ausgewählten Rohkautschuken und die Auswirkung der Heizrate auf die Toxizität der Zersetzungsprodukte hat *C. J. Hilado* im Tierversuch mittels einer Toxizitätsscreening-Testmethode bestimmt [186, 187]. Auf Basis der verstrichenen Zeit nach Versuchsbeginn bis bei den Versuchstieren Bewußtlosigkeit eintrat ergab sich folgende Rangfolge mit

abnehmender Toxizität: NBR > EPDM > CM > IR > SBR > CSM > CR. Andere Kriterien, wie die Zeit bis zum Auftreten von Gleichgewichtsproblemen, Krämpfen oder bis zum Eintritt des Todes, lieferten teilweise verschobene Rangfolgen; NBR-Kautschuke gehörten jedoch bei jedem Kriterium zu den toxischeren Kautschuken. Die verwendete Heizrate hatte keinen Einfluß auf die Rangfolge. Hieraus läßt sich im Zusammenhang mit den quantifizierten Emissionspotentialen niedermolekularer Brandgase (vgl. Kap. 4.2) die herausragende Bedeutung von HCN (aus NBR) und CO (besonders stark aus EPDM) für das akut toxische Potential von Brandgasen belegen.

5.4.3 Chronisch toxische Noxen

In den Brandgasen der untersuchten elastomeren Materialien aus Modellbrandversuchen wurden in den PICs Verbindungen detektiert, die eine chronische Toxizität und zum Teil Kanzerogenität aufweisen. In diesem Zusammenhang bedeutende Brandgaskomponenten waren Benzol, BaP und Monomere.

Die ersten beiden Verbindungen entstehen bei allen Bränden von kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen; so gelten Waldbrände als die weltweit stärkste BaP-Emissionsquelle. Das Produktspektrum der gebildeten PICs ähnelt stark den Emissionen aus der Verbrennung von Birkenholz und Getreidestroh [188], jedoch wurden dort hauptsächlich Derivate mit Keto-, Aldehyd-, Carboxyl- und teilweise auch Carbonitrilgruppen detektiert, was auf die sauerstoffhaltige Zellulose-Struktur zurückzuführen ist. Die gebildeten Mengen an Benzol und BaP sind, wie gezeigt wurde, vom chemischen Aufbau des Brandguts und den Brandparametern abhängig. Während der Brandentstehungsphase und der Vollbrandphase entstehen signifikante Mengen an Benzol, beim Vollbrand auch an BaP. Die Emissionspotentiale aus Rohkautschuken steigen mit deren C/H-Verhältnissen an. Aus rußgefüllten Mischungen und Vulkanisaten werden aufgrund der Verdünnung und langsameren Zersetzung beim Brand geringere Mengen dieser Verbindungen emittiert.

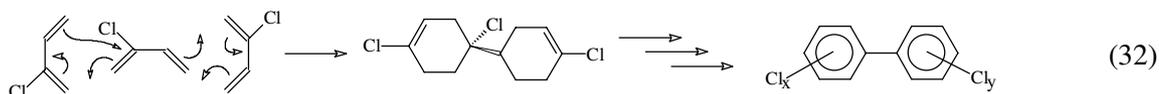
Desweiteren werden in der Brandentstehungsphase, vor allem bei stärker ungesättigten Rohkautschuken, bedeutende Mengen an reaktiven Monomeren emittiert, die ebenfalls großteils chronisch toxisch sind.

Bei der thermooxidativen Zersetzung einer nicht charakterisierten Gummiprobe bei 250 – 270 °C auf einer Heizplatte wurde in den Emissionen bedeutende Mengen N-Nitrosomorpholin nachgewiesen [108], jedoch ist die Brandrelevanz dieser Kleinbrandapparatur nicht untersucht worden. Aufgrund der hier durchgeführten Untersuchungen ist es zweifelhaft, daß signifikante Mengen an Nitrosaminen unter den thermooxidativen Belastungen eines Realbrandes emittiert werden.

Die mutagene Wirkung der Brandgasemissionen aus Elastomeren ist unklar. Im Vergleich der Emissionen aus der Reifenbrandsimulation der EPA mit Ergebnissen aus Modellbränden mit anderen Brandgütern besaßen Reifenbrandemissionen die stärkste Mutagenität (vgl. Abb. 35). Die Mutagenität von Luftproben, die 5 Tage nach Beginn des Brandes in Hagersville, Kanada, genommen wurden, zeigten eine in etwa gleich große Mutagenität, wie der gesammelte Tabakrauch einer rauchigen Kneipe mit durchschnittlich 20 Rauchern. Eine genaue Betrachtung der Studien und der Ergebnisse zur Parameterabhängigkeit der Brandgasemissionen läßt vermuten, daß besonders die reaktiven Monomere zu Brandbeginn die mutagene Wirkung hervorrufen und später BaP und andere PAKs die Auslöser sind.

5.4.4 Chlorhaltige Noxen

Bei Bränden von chlorhaltigen Elastomeren muß, wie bei allen chlororganischen Materialien, mit der Bildung von PCBs und PCDD/Fs gerechnet werden [189]. Die durchgeführten Untersuchungen konnten zeigen, daß bei der thermooxidativen Zersetzung von CR – welcher ohne Stützfeuer selbstverlöschend ist – hauptsächlich niedrigchlorierte PCBs gebildet werden. Es ist ein pyrosynthetischer Bildungsmechanismus über zyklisierte Chloroprendimere nach folgendem Reaktionsschema denkbar:



Der Übergang des intermediär gebildeten Zyklisierungsprodukt zum Biphenyl wird durch Chlorwasserstoffabspaltung begünstigt. Dies erklärt den niedrigen mittleren Chlorierungsgrad der detektierten PCBs. Durch partielle Oxidation können aus dieser Verbindungsklasse PCDFs oder PCDDs entstehen, wenngleich Bildungsmechanismen über chlorierte Phenole oder Chlorbenzole existieren. Aus niedrig chlorierten PCBs als Precursor müßten beim Brand von CR auch niedrig chlorierte PCDD/Fs entstehen.

Die Dioxinbildung beim Brand von PVC (56 % Chlorgehalt) ist bekannt und umfangreich untersucht worden [190, 191, 192]. Systematische Studien zur PCDD/F-Bildung aus chlororganischen Materialien, u. a. drei Chloroprenkautschuke, Chlorparaffin und eine chlorfreie NBR-Mischung, haben *J. Theisen, W. Funke et al.* durchgeführt [190, 193, 194]. Zu Beginn der Studie wurde durch Vergleiche mit Realbranduntersuchungen die Eignung von drei Brandmodellen (Quarzampulle, DIN-Apparatur und VCI-Apparatur) untersucht, mit diesen Prüfverfahren im Labormaßstab die Belastung von Brandrückständen mit PCDD/Fs realistisch abschätzen zu können. Als Brandmodell mit der größten Brandrelevanz für die Simulation der Brandrückstände dieser Verbindungsklassen hat sich dabei die VCI-Apparatur mit folgendem Brandparametersatz herausgestellt:

- 750 °C Ofentemperatur, 20 mL/min Luftventilation, 25 mg Probenkörpermasse und 10 min Versuchsdauer.

Nach Versuchsende wurden die Rückstände in der Apparatur mittels Lösungsmittel und Ultraschallbehandlung extrahiert und der Extrakt nach üblicher Probenaufarbeitung für PCDD/Fs mittels GC-MS analysiert.

In den thermooxidativen Zersetzungsrückständen sowohl der drei Chloropren-Kautschuke und als auch des Chlorparaffins lagen die ermittelten Gehalte an PCDDs in der Nähe bzw. unterhalb der Nachweisgrenze. Dagegen wurden ein- und zweifach chlorierte PCDFs in signifikanten Mengen beim Modellbrand von Chlorparaffin und einem Chloropren-Kautschuk mit mittelstarker Kristallisationsneigung gebildet. Dies deckt sich mit dem Verteilungsmuster der Chlorierungsgrade der hier detektierten PCB-Emissionen aus CR. Abb. 72 zeigt einen Vergleich der Homologenverteilungen der PCDF-Rückstände von *J. Theisen et al.* und der in dieser Arbeit ermittelten Homologenverteilung der PCB-Emissionen beim Modellbrand von CR.

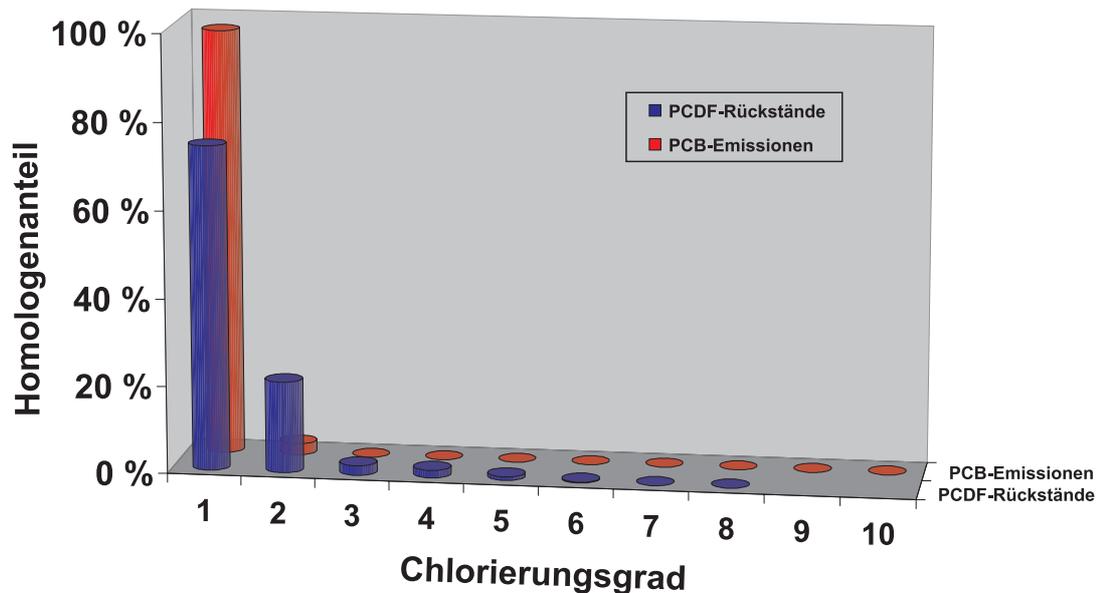


Abb. 72. Vergleich der Homologenverteilung aus PCDF-Rückständen aus einer externen Studie mit der hier ermittelten Homologenverteilung der PCB-Emissionen beim Modellbrand von CR.

In der Summe wurden für das erwähnte Chlorparaffin und den Chloroprenkautschuk PCDF-Bildungspotentiale von ca. 1 mg/kg ermittelt. Geringere PCDF-Mengen von 0,3 – 0,4 mg/kg wurden bei zwei weiteren Chloroprenkautschuken ermittelt. Hier lag eine breite Homologenverteilung mit Schwerpunkt auf den mittleren Chlorierungsgraden vor. Für die drei untersuchten Chloropren-Kautschuke lag das Bildungspotential der PCDD/Fs bei 0,7 – 4,9 µg I-TE/kg und für Chlorparaffin bei 5,3 µg I-TE/kg. Hart-PVC besaß unter gleichen Bedingungen ein Emissionspotential von 81,8 µg I-TE/kg und Dichlormethan von 422 µg I-TE/kg.

Bei den Untersuchungen wurde der starke Einfluß der Brandparameter auf das Untersuchungsergebnis erkannt. Mit zunehmendem Chlorgehalt der untersuchten Materialien verschob sich das Homologenmuster in Richtung höherer Chlorierungsgrade. In den Brandrückständen der chlorfreien NBR-Mischung konnten wie erwartet keine PCDD/Fs nachgewiesen werden. Aufgrund der Ergebnisse wird empfohlen, bei der Entsorgung von Brändrückständen der untersuchten chlorhaltigen Polymere entsprechende Arbeitsschutzmaßnahmen einzuleiten.

In einer weiteren Studie ist das PCDD/F-Emissionspotential aus CIIR-haltigen Reifen untersucht worden [184, 185]. In der Regel hat die Innenauskleidung eines Reifens einen Masseanteil von ca. 100 g dieses Materials, um die Gasdichtigkeit zu erhöhen. Die PCDD/F-Emissionen ausgedrückt als I-TE von CIIR-haltigen und CIIR-freiem Reifenmaterial lagen im gleichen Maßstab von $0 - 1,7 \cdot 10^{-12}$ kg/kg bzw. $0 - 1,4 \cdot 10^{-12}$ kg/kg und wurden im Vergleich zu vorangegangenen Untersuchungen von Pestiziden und Chemikalien und Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen als vernachlässigbar angesehen. Die gebildeten PCDD/F-Konzentrationen bei der unkontrollierten Verbrennung des chlorhaltigen Reifenmaterials lagen unterhalb des deutschen Grenzwertes für Emissionen aus Müllverbrennungsanlagen von 0,1 ng I-TE/m³.

Bemerkenswert sind Studien, die von einer starken Reduzierung der Dioxinbildung aus chlorhaltigem Brandgut bei der Anwesenheit von Schwefel berichten [195, 196, 197]. Beim Vergleich der Dioxin-emissionen aus Müll- und Kohleverbrennungen waren starke Unterschiede festgestellt worden, die

zunächst unerklärlich waren. Es wird inzwischen angenommen, daß SO_2 und Wasser mit Cl_2 in der Gasphase unter der Bildung von SO_3 und HCl reagieren. Damit wird der Gehalt an freiem Cl_2 in der Flamme reduziert, welcher als notwendig für die Chlorierung von Aromaten und die PCDD/F-Bildung gilt. Aus Basis der Untersuchungen in [197] kann geschlossen werden, daß mit zunehmenden S/Cl-Gewichtsverhältnis im Brandgut das Dioxinemissionspotential abnimmt und bei einem S/Cl-Verhältnis von 2 das Emissionspotential auf ca. 5 % des schwefelfreien PCDD/F-Emissionswerts absinkt.

Aus den Ergebnissen zu chlororganischen Brandemissionen läßt sich ableiten, daß das Bildungspotential dieser Substanzklasse in der Reihe PVC > CR > CSM >> CIIR bzw. beim Übergang von Rohkautschuk zur Mischung bzw. Vulkanisat entsprechend des Chlorgehalts abnimmt. In der Brandentstehungsphase, beim Übergang zum Vollbrand und der Abklingphase eines Brandes chlorhaltiger Elastomere muß man in Abhängigkeit des Chlorgehaltes mit signifikanten Emissionen chlororganischer Noxen rechnen. Das Emissionspotential wird während der heißen Vollbrandphase zugunsten der Chlorwasserstoffbildung zurückgehen. Bei Mischungen und Vulkanisaten kann aufgrund des enthaltenen Schwefels – über den „Verdünnungseffekt“ durch Füllstoffe hinaus – mit einer verringerten PCDD/F-Emission gerechnet werden.

5.4.5 Ruß, pyrolytisch gebildete Brandöle und Brandrückstände

J. P. Wagner und *S. A. Caraballo* haben aus toxikologischem Blickwinkel die Emissionen aus Vulkanisaten (Materialien der Schuhindustrie, Reifenlauffläche und -seitenwand) von HCl , HCN , SO_2 , Metallen, Ruß und dessen Partikelgrößenverteilung in Modellbrandversuchen untersucht [198]. U. a. wurde Blei in den Emissionen nachgewiesen. 92 % der emittierten Partikel besaßen einen Durchmesser < 10 μm .

Rußpartikel besitzen große spezifische Oberflächen, an denen PICs adsorbiert werden können. Über diese Partikel kann es zur inhalativen Aufnahme von PICs und somit zur Deponierung in der Lunge und chronischen Intoxikationen kommen. Dieser Umstand wird besonders vor dem Hintergrund von Abgasen aus Dieselmotoren diskutiert. Desweiteren schlagen sich Rußpartikel mit beaufschlagten PICs in der Brandumgebung entsprechend des geschilderten Transportprozesses nieder (vgl. Kap. 2.3.1) und bilden eine potentielle Emissionsquelle chronisch toxischer Noxen. Aus der analytischen Chemie ist die hohe adsorptive Kraft der Rußoberflächen bekannt. Nach einer Gasprobennahme mittels Aktivkohle werden auch mit hocheffizienten Lösungsmitteln bei der Desorption in der Regel nur unbefriedigende Wiederfindungsraten von Analyten erzielt. Vor diesem Hintergrund muß die Bioverfügbarkeit von PICs, wie z. B. BaP, auf Rußpartikeln betrachtet werden.

Eine weitere toxikologische Problematik beruht bei der Rußemission auf der Partikelgrößenverteilung. Wie aus Studien zur Asbestkanzerogenese bekannt wurde, kann allein die äußere Form eines Partikels Lungenkarzinome auslösen. Partikel < 10 μm sind „lungengängig“, können damit in der Lunge deponiert und nur schwer exhalativ ausgeschieden werden; Partikel < 1 μm lassen sich in nahezu allen Zelltypen der Atemwege nachweisen. Über die potentielle kanzerogene Wirkung von Rußpartikeln mit adsorbierten PICs existiert bisher nur unzureichendes Wissen, und es besteht dringender Aufklärungsbedarf.

Die beim Reifenbrand in Hagersville, Kanada, aus dem Brandherd herauslaufenden Öle wurden auf

ihren Gehalt an PCDD/Fs untersucht [199]. Fünf Ölproben wurden einer aufwendigen Probenvorbereitung unterzogen und mittels GC-MS-MS analysiert. Der Gesamtgehalt an vier- bis achtfachchlorierten PCDDs lag bei 8 – 11 µg/kg (ppb). Der entsprechende Gesamtgehalt an PCDFs lag um ca. eine Größenordnung niedriger bei 0,77 – 1,1 µg/kg. Bei den PCDFs wurden tendenziell größere Mengen an niedrigchlorierten und bei den PCDDs eher hochchlorierte Kongenere detektiert. Die 2,3,7,8-TCDD-Toxizitätsäquivalentkonzentration der fünf Ölproben wurde aus den Ergebnissen berechnet und lag im Bereich von 0,13 – 0,20 µg/kg. In einer anderen Studie wurde in Bioassay-Versuchen die Mutagenität dieses Öls untersucht [143]. Das Öl des Reifenfeuers besaß eine um den Faktor 3,5 geringere Mutagenität einer gleichen Menge gebrauchten Getriebeöls, welches zum Vergleich von einer örtlichen Tankstelle bezogen wurde.

Die Brandrückstände bei Elastomerbränden bestehen hauptsächlich aus Zinkoxid und unverbrannten Elastomeren. Toxikologisch problematischer als diese Verbindungen sind die Verunreinigungen des Zinks. Rohzink, welches durch Reduktion mit Kohle aus Zinkblende oder Zinkspat gewonnen werden kann, enthält stets mehrere Procente Blei, Zehntelprocente Eisen und Spuren an Cadmium und Arsen [200]. Desweiteren wird teilweise in halogenhaltigen Mischungen Bleioxid als „Halogenfänger“ für den Vulkanisationsprozeß eingesetzt. Daher ist es nicht verwunderlich, daß neben Zink- auch Bleiemissionen bei Elastomer-Modellbränden nachgewiesen werden konnten. Bei Reifenbränden enthalten die Rückstände desweiteren aufgrund der enthaltenen Stahlkarkassen Eisen, Chrom und Nickel und Spuren weiterer Metalle (Abb. 73). Dies sollte bei der Entsorgung von Brandrückständen berücksichtigt werden.



Abb. 73. Rückstände nach einem Brand auf einer illegalen Reifendeponie bei Stendal, 1999.

Beim Brand von Elastomeren, die einen nicht thermooxidativ abbaubaren Füllstoff enthalten, werden deutlich größere Rückstandsmengen anfallen. Der Füllstoff Kieselsäure gibt anfangs stärker, dann im geringeren Ausmaß – aber langanhaltend – Wasser ab. Dies läßt sich aufgrund des Thermogramms der silanisierten Kieselsäure bei den Untersuchungen mittels TGA annehmen (vgl. Abb. 50). Dadurch wird die Verbrennung langsamer, vollständiger und mit geringerer Rußbildung und NO_x-Emission erfolgen (vgl. Kap. 2.2.4, *Rußbildung*). Signifikante Mengen an PICs werden jedoch an der Oberfläche des Kieselsäurerückstandes gebunden sein und eine kostenintensive Entsorgung nötig werden lassen.

5.5 Konsequenzen für Lagerhaltung, Brandfall und thermische Verwertung

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit lassen sich Schlußfolgerungen für die Lagerhaltung, den Brandfall und die thermische Verwertung von Elastomeren ziehen.

In typischen Elastomerlagern der Gummiindustrie erfolgt in der Regel eine gemischte Lagerung von Rohkautschuken und Zuschlagstoffen und eine meist abgetrennte Lagerung der Endprodukte. Geraten Rohkautschuke in Brand, ist im Hinblick auf Lagergröße, Lagermengen und der vorhandenen Ventilationsöffnungen (vgl. Abb. 7) damit zu rechnen, daß innerhalb kurzer Zeit toxische Kohlenmonoxidkonzentrationen gebildet werden. Dies ist beim Brand von organischem Material grundsätzlich zu erwarten, jedoch zersetzen sich die in der Regel stark ungesättigten Rohkautschuke mit hoher Abbrandrate und unter starker Rußbildung, welche die Fluchtmöglichkeit schnell verschlechtert. Ein weiteres Problem bereitet die Lagerung der Rohkautschuke auf Paletten. Diese Form der Lagerung unterstützt eine rasche Brandausbreitung, da der brennende Kautschuk zerfließen und sich brennend ausbreiten kann. Lagerungsmöglichkeiten in thermisch stabilen Wannen sollten in Erwägung gezogen werden.

Besondere Gefährdungspotentiale gehen von stark chlor- und stickstoffhaltigen Rohkautschuken aus. Stark chlorhaltige Kautschuke, wie z. B. CR, emittieren bei ausreichendem Stützfeuer große Mengen chlororganischer Verbindungen und Chlorwasserstoff, die auf Mensch und Gebäudesubstanz einwirken. Bei letzterem ist besonders die korrosive Wirkung auf die Armierung in Stahlbeton zu erwähnen. Es empfiehlt sich daher, diese Kautschuke getrennt in einem Bereich mit besonders niedriger Brandlast zu lagern, um Stützfeuer ausschließen zu können. Bei der thermooxidativen Zersetzung von NBR werden in kürzester Zeit hochtoxische Brandatmosphären gebildet. Daher sind Zündquellen peinlichst genau fernzuhalten, und besonders umfangreicher, vorbeugender Brandschutz ist für einen Lagerabschnitt mit NBR wünschenswert.

Mischungen und Vulkanisate sollten nur in geringen Mengen in der Nähe von Produktionsanlagen gelagert werden, da dort Zündquellen von den Materialien nur schwer ferngehalten werden können und potentielle Löscheinsätze aufgrund des geringen Raumangebots in der Regel erschwert sind.

Da die vorhandenen Löschtechniken bei Elastomerbränden ab einem bestimmten Brandmaßstab versagen, sollten gerade in Elastomerlagern vorbeugende Brandschutzeinrichtungen installiert werden, die schnell und effektiv reagieren. Aktuelle Lagerlisten sind vorrätig zu halten, da sie essentiell für die schnelle Entwicklung einer Brandbekämpfungsstrategie und den Löscherfolg sind. Bei Elastomergrößbränden ist es sinnvoll, mit geeigneten Techniken nur Flammenübergriffe auf noch nicht entzündetes Material zu verhindern und das entzündete Material ausbrennen zu lassen. Im Großmaßstab können die bewährten filmbildenden Löschmittel aus Kosten- und Umweltschutzgründen nicht eingesetzt werden. Eingesetztes Löschmittel würde nur den Ausfluß an den beschriebenen pyrolytischen Zersetzungsprodukten aus dem Brandherd verstärken. Dieser Ausfluß sollte durch Wälle eingegrenzt werden, um die Kontamination von Oberflächengewässern zu verhindern. Desweiteren sollten die von der VCI entwickelten Konzepte zur Lagerung von Chemikalien und zur baulichen Gestaltung von Lagern Berücksichtigung finden, um das Brandrisiko aus Elastomerlagern zu reduzieren [201, 202, 203].

Eine bedeutende Brandursache neben Zündquellen ist Brandstiftung. Geeignete Zugangskontrollen sollten eingerichtet werden. Im Gegensatz zu innerbetrieblichen Lagern sind Altgummi-Deponien in dieser Hinsicht nur mangelhaft zu sichern. Durch das weiterhin völlig unzureichende Verwertungskonzept für Altgummi und den hohen Energiegehalt von Elastomeren wachsen auf legalen und illegalen Deponien beständig Brandlasten heran. Risiken für Mensch und Umwelt aus unkontrollierten Verbrennungsreaktionen, meist durch Brandstiftung ausgelöst, sind die Folge. Vor diesem Hintergrund muß die kontrollierte Verfeuerung zur Nutzung des hohen Energiegehaltes, vor allem aus Ermangelung anderer effektiver Verwertungsmöglichkeiten, als der zur Zeit vernünftigste Entsorgungsweg für Altgummi angesehen werden. Ein besonderer Vorteil dieses Brennstoffs bei der Verfeuerung liegt in seiner stabilen, definierten chemischen Zusammensetzung, die für kontinuierliche, optimierte Verbrennungsprozesse von Bedeutung ist. Besonders der Schwefelgehalt unterliegt geringeren Schwankungen als bei fossilen Brennstoffen. Bei der thermischen Verwertung sollte jedoch eine Verfeuerungstechnik Verwendung finden, die hohe Temperaturen und lange Verweilzeiten garantiert, um die Emissionen an PICs zu minimieren und den Ausbrandgrad zu maximieren. Im Kraftwerk ELM ENERGY in Großbritannien wurde vorbildliche und umfangreiche Technik zur Nachverbrennung und Rauchgaswäsche eingebaut, die dieses zu leisten vermag [42]. Kraft-Wärme-Kopplungstechniken sind anzustreben. Technische Gummiartikel oder flammgeschützte Elastomere mit hohem Chlorgehalt können in der Regel auf diesem Weg nicht verwertet werden, da der entstehende Chlorwasserstoff unter den hohen Temperaturen starke Korrosionsschäden hervorruft. Hier müssen Anstrengungen unternommen werden, Alternativen zur kostenintensiven und aus Umweltschutzgründen bedenklichen Deponierung zu finden und im Gegenzug die Chlorgehalte in Gummiprodukten zu reduzieren.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden systematische Untersuchungen an Brandemissionen aus Rohkautschuken und Mischungen bzw. Vulkanisaten bekannter Zusammensetzung durchgeführt. Unter Berücksichtigung des Wissens auf dem Gebiet der Realbranduntersuchungen und der Charakterisierung von Brandtestatmosphären aus Modellbrandversuchen sind Brandgas-Analysenverfahren entwickelt worden.

Das makroskopische Zersetzungsverhalten von Elastomeren und die Emission niedermolekularer Brandgaskomponenten bei zunehmender thermooxidativer Belastung wurden zeit-/temperaturaufgelöst untersucht. Dabei kamen TGA-Öfen zum Einsatz, von denen einer mit einem FTIR-Spektrometer, ausgestattet mit einer Gasdurchflußzelle, gekoppelt war.

Für Modellbrände im Labormaßstab wurde eine VCI-Apparatur eingesetzt. Es wurden Probennahme- und Analysenverfahren für inerte niedermolekulare, leichtflüchtige, halbflüchtige und polare Brandgaskomponenten entwickelt und für die Matrix „Brandemissionen“ und die auftretenden Konzentrationen optimiert.

Zahlreiche, für das Analysenziel ausgewählte und optimierte Analysemethoden kamen zum Einsatz, die sich jeweils besonders zur Strukturidentifikation von Brandgaskomponenten, zur Quantifizierung ausgewählter Brandgaskomponenten oder für die zeitaufgelöste Analyse eignen.

Mittels der entwickelten Verfahren wurde zuerst ein Überblick über das Brandproduktspektrum von Elastomeren in Abhängigkeit vom chemischen Aufbau des Brandguts gewonnen. Dabei konnten bereits erste Abhängigkeiten des Produktspektrums von den Brandparametern ermittelt werden. In systematischen Studien wurde dann die Abhängigkeit des Brandproduktspektrums und der Emissionspotentiale ausgewählter Brandgaskomponenten von den wichtigsten Brandparametern Temperatur, Ventilation und Oberfläche/Masse-Verhältnis der Probenkörper vertiefend untersucht.

Eine Vielzahl Trends und systematische Abhängigkeiten der Brandemissionen von dem chemischen Aufbau und den Brandparametern wurden mit Hilfe der entwickelten Verfahren erkannt.

Mittels der VCI-Apparatur und ausgewählter Brandparametersätze wurden für verschiedene Elastomere die Brandatmosphären von zwei Brandphasen nachgestellt und analysiert. Die Ergebnisse der Quantifizierung von Emissionspotentialen bedeutender akut und chronisch toxischer Brandgaskomponenten zeigen im Vergleich mit Realbranduntersuchungen die Brandrelevanz der beiden verwendeten Brandmodelle für die Nachstellung von Brandphasen in Großbränden.

Das Emissionsspektrum aus Elastomerbränden wurde auf Grundlage der Ergebnisse und publizierter Studien vor einem toxikologischen Hintergrund betrachtet, was zu einer Abschätzung des Emissionspotentials toxikologisch bedenklicher Brandgaskomponenten in der Brandentstehungs- und der Vollbrandphase führt. Das geringste toxische Emissionspotential besitzen die Brandemissionen aus Elastomeren bei hoher Temperatur, ausreichender Sauerstoffzufuhr und Verweilzeit in der heißen Flammenzone. Eine relative stark ventilierte, turbulente Vollbrandphase kommt diesen wünschenswerten Bedingungen für eine hohe Verbrennungseffizienz bei unkontrollierten Bränden am nächsten. Mit Hilfe der

Ergebnisse aus den systematischen Untersuchungen zur Abhängigkeit der Brandemissionen aus Elastomeren von den wichtigsten Einflußfaktoren sollte es darüberhinaus möglich sein, für andere, interessierende Brandphasen das Brandemissionsspektrum und das Emissionspotential von Brandgaskomponenten abzuschätzen.

Aufgrund der Ergebnisse muß gefolgert werden, daß die Brandemissionen aus unkontrollierten Elastomerbränden toxikologisch problematisch sind. Die besondere Gefährdung aus Elastomerbränden beruht vor allem auf den hohen Heizwerten und den hohen Rußbildungspotentialen dieser Materialien, die die Brandbekämpfung und die Flucht aus dem Gefahrenbereich erschweren. Aufgrund der physikalischen Besonderheiten von Gummibränden sind die Löschmöglichkeiten und damit die Eingrenzung der Brandemissionen nach erfolgtem Brandausbruch äußerst gering.

Innerbetriebliche Lagerbestände sollten daher durch vorsorgenden, ausreichend dimensionierten Brandschutz und durch Zugangskontrollen gesichert werden. Durch abgetrennte Lagerung von stark stickstoff- oder chlorhaltigen Elastomeren, z. B. auf Basis von NBR oder CR, und vorbeugendem Brandschutz läßt sich das Gefährdungspotential vermindern.

Große Altgummideponien können nicht ausreichend abgesichert werden und bergen Risiken für Mensch und Umwelt, wie vor allem Großbrände in den USA belegen. Es sind daher intensive Anstrengungen zu unternehmen, diese Deponien sukzessive abzubauen und in Zukunft nicht mehr entstehen zu lassen. In den USA wurden entsprechende Maßnahmen bereits ergriffen.

Unter den oben erwähnten, idealen Brandbedingungen ist das Gefährdungspotential der Brandemissionen stark reduziert. Beim Zusammenspiel von derartig optimierten Verbrennungsverfahren und Rauchgaswäsche sind die meisten elastomeren Materialien fossilen Brennstoffen bei kontrollierten Verbrennungen zur Energiegewinnung ebenbürtig oder überlegen. Im Hinblick auf die ungelöste Altgummiverwertung ist zur Zeit die kontrollierte Verbrennung und Nutzbarmachung der thermischen Energie dem Risiko unkontrollierter Brände bei zusätzlich nötiger Verfeuerung fossiler Brennstoffe vorzuziehen. Mit dem aktuellen Stand der Verfeuerungstechnik sind stark halogenhaltige technische Gummiartikel jedoch weiterhin problematisch und aufgrund der Korrosivität auf diesem Weg nicht zu verwerten.

Die Grundlagenforschung auf dem Gebiet von unkontrollierten Verbrennungsvorgängen und deren Einflußfaktoren ist immer noch lückenhaft und verhindert so z. B. bisher eine befriedigende Harmonisierung von Brandprüfungen auf internationaler Ebene – wenngleich sich erste Ansätze dazu in ISO 13344 finden. Bisher fand die Abbrandrate, als ein wichtiges Kriterium für die sich bildenden lokalen Konzentrationen an toxischen Brandgasen, unzureichende Berücksichtigung – besonders im Hinblick auf Brandtests. Die zeitabhängige Entwicklung von Bränden und Brandgaskomponenten und die Einflußfaktoren sollten intensiver studiert werden. Mit erweitertem Grundlagenwissen sollte man in der Lage sein, u. a. toxikologisch unbedenklichere Flammenschutzmittel und effektivere Löschtechniken zu entwickeln. Die Reduzierung des Gefährdungspotentials für Mensch und Umwelt aus unkontrollierten Verbrennungsvorgängen ist ein lohnenswertes Ziel.

7 Literatur

- [1] NIOSH und Ohio; HETA 84-044-1441, NTIS PB85-185155, 3 (1984) 1-17.
- [2] J. M. Seif; EPA Region III, Superfund Program, AR 301473, 6 (1988).
- [3] E. B. Erickson; EPA, Region III, Superfund program, AR 300139, 9 (1992) 1-28.
- [4] S. Camfield; *Europ. Rubber J.*, **4** (1990), 1-2.
- [5] TRC Environmental Corporation; Analysis of Ambient Monitoring Data in the Vicinity of Open Tire Fires, EPA-453/R-93-029, NTIS PB94-156197 (1993) 5.
- [6] B. McCarry; *Peak*, **2** (1991) 2.
- [7] Störfall-Verordnung - 12. BimSchV, BGBl. I S. 1891, 1993; S. 1782, 2049, 1998; S. 723, BGBl. III 2129-8-1-12, in der Fassung der Bekanntmachung vom 20. September 1991.
- [8] W. Merz, H. J. Neu, M. Kuck, K. Winkler, S. Gorbach und H. Muffler; *Fresenius J. Anal. Chem.*, **325** (1986) 449-460.
- [9] A. Hauk, M. Sklorz, G. Bergmann und O. Hutzinger; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **28** (1994) 1-12.
- [10] A. Hauk, M. Sklorz, G. Bergmann und O. Hutzinger; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **31** (1995) 141-156.
- [11] A. Hauk, M. Sklorz, G. Bergmann und O. Hutzinger; *Ecoinforma*, **9** (1994) 261-270.
- [12] P. M. Lemieux und J. V. Ryan; *J. Air Waste*, **43** (1993) 1106-1115.
- [13] J. V. Ryan; EPA-600/2-89-054, NTIS PB90-126004 (1989).
- [14] P. M. Lemieux und D. M. DeMarini; EPA-600/R-92-127, NTIS PB92-217009, (1992) 1-46.
- [15] D. Hosler, S. L. Burkett und M. J. Tarkanian; *Science*, **284**, 6 (1999) 1988-1990.
- [16] R. H. Schuster; Kautschuke, Skript des Weiterbildungsstudium Kautschuk, Universität Hannover (1998).
- [17] Ullmanns encyclopedia of industrial chemistry, 5th, completely rev. ed., Volume A 23, VCH Weinheim (1993) 221-472.
- [18] H. Seifert; *Gummi Faser Kunstst.*, **49** (1996) 37-49.
- [19] N. J. Morrison und M. Porter; *Rubber Chem. Technol.*, **57** (1984) 63.
- [20] R. H. Schuster; Füllstoffe, Skript zum Fortbildungskurs für Chemiker, Ingenieure, Physiker und Kaufleute des Deutschen Instituts für Kautschuktechnologie e. V., Hannover (1999) 1.
- [21] J. Troitzsch; Brandverhalten von Kunststoffen: Grundlagen, Vorschriften, Prüfverfahren, Carl Hanser Verlag, München Wien (1982) 50-51.
- [22] C. A. Wilkie; *Polym. News*, **21**, 8 (1996) 268-269.
- [23] N. Grassie; *Polym. Degrad. Stabil.*, **30**, 1 (1990) 3-12.
- [24] I. C. McNeil; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **74** (1993) 11-20.

- [25] T. M. Aminabhavi und P. E. Cassidy; *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **28**, 7/8 (1989) 717-751.
- [26] D. F. Lawson; *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 3 (1986) 455-481.
- [27] C. F. Cullis und M. M. Hirschler; *The Combustion of Organic Polymers*, Clarendon Press, Oxford (1981) 321-323.
- [28] Y. P. Khanna und E. M. Pearce; *ACS Symp. Ser.*, **285** (1985) 305-319.
- [29] H. J. Fabris und J. G. Sommer; *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 3 (1977) 523-569.
- [30] M. Elomaa, L. Sarvaranta, E. Mikkola, R. Kallonen, A. Zitting, C. A. P. Zevenhoven und M. Hupa; *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **27**, 3 (1997) 190.
- [31] <http://www.envirothonpa.state.pa.us/dep/deputate/airwaste/wm/MRW/Tires/tiremin.htm>
- [32] F. Sommer; Stoffliches Recycling von Altgummiabfällen, in: *Elastomer und Umwelt*, VDI-Verlag, Düsseldorf (1991).
- [33] B. Klingensmith und K. Baranwal; *Rubber Technology International*, UK & International Press, Surrey (1997) 216-219.
- [34] H. Schnecko; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **47**, 12 (1994) 885-890.
- [35] U. Schmidt und D. Reinke; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **45**, 8 (1992) 660-666.
- [36] K. Vohwinkel; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **44**, 8 (1991) 747.
- [37] T. E. Lah; *Rubber Plast. News*, Mai (1990).
- [38] <http://gcisolutions.com/GCINOTES997.htm>
- [39] W. Baumann und M. Ismeier; *Kautschuk und Gummi – Daten und Fakten zum Umweltschutz*, Band 1, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1998) 197-199.
- [40] RAPRA; *Waste Tyres, Problems and Opportunity*, RAPRA, Shawburry (UK) (1987).
- [41] H. P. Uder; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **48**, 12 (1995) 911.
- [42] P. M. Fisher; *Mat. World*, **6** (1994) 310-312.
- [43] <http://www.envirothonpa.state.pa.us/dep/deputate/airwaste/wm/MRW/Tires/Tiredump.htm>
- [44] ISO/TC 92; ISO 3261 (1975) 1-7.
- [45] J. Troitzsch; *Brandverhalten von Kunststoffen: Grundlagen, Vorschriften, Prüfverfahren*, Carl Hanser Verlag, München Wien (1982) 530.
- [46] J. Troitzsch; *Brandverhalten von Kunststoffen: Grundlagen, Vorschriften, Prüfverfahren*, Carl Hanser Verlag, München Wien (1982) 19.
- [47] H. W. Emmons; *Sci. Amer.*, **231** (1974) 22.
- [48] P. J. Fardell, J. M. Murrell und M. G. Lunt; *Chem. Brit.*, **23**, 3 (1987) 226-228.
- [49] ISO/TC 92; ISO TR 9122-1, Part 1 (1989) 12.

- [50] D. A. Frank-Kamenezky; Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics, Plenum Verlag (1969).
- [51] H. Sand; *TÜ*, **29**, 10 (1988) 340-343.
- [52] V. Pilz; *VFDB-Z*, **3** (1981) 116-125.
- [53] A. Tewarson; Flammability of Polymers and Organic Liquids, part I: Burning Intensity, Factory Mutual Res. Techn. Report (1975).
- [54] R. M. Aseeva und G. E. Zaikov; Hanser Verlag, München (1986) 65.
- [55] J. Troitzsch; Brandverhalten von Kunststoffen: Grundlagen, Vorschriften, Prüfverfahren, Carl Hanser Verlag, München Wien (1982) 14.
- [56] R. C. Flagan und J. H. Seinfeld; Fundamentals of air pollution engineering, Prentice Hall Inc., New Jersey (1988) 542.
- [57] <http://zeta.lerc.nasa.gov/cm1/webbed.htm>
- [58] R. Günther; Verbrennung und Feuerungen, Springer Verlag, Berlin (1974).
- [59] R. Römer und G. Hemmer; *Chem. Ing. Tech.*, **58**, 8 (1986) 677-679.
- [60] N. Peters; *Forschung*, **1-2** (1998) 29-31.
- [61] K. Akita; in H. H. G. Jellinek (Hrsg.), Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers, Elsevier Verlag, Amsterdam, Kap. 10 (1978) 514.
- [62] ÖNORM B 3800, Teil 2, **1** (1972).
- [63] R. Hindersinn; Fire retardancy, in: H. P. Mark und N. M. Bikkales, Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Suppl. Vol. I, Interscience Verlag, New York (1977) 270.
- [64] W. Baumann und M. Ismeier; Kautschuk und Gummi – Daten und Fakten zum Umweltschutz, Band 1, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1998) 45-51.
- [65] A. Tkàc; *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **57** (1976) 109.
- [66] G. G. Cameron; in: L. A. Wall, The mechanisms of pyrolysis, oxidation and burning of organic materials, Gaithersburg Oct. 1970, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ.*, **357** (1972) 61.
- [67] F. L. Fire; Combustibility of plastics, Van Nostrand Reinhold Verlag, Fire engineering books & videos (1991) 19.
- [68] L. A. Wall, in: The mechanisms of pyrolysis, oxidation and burning of organic materials, Gaithersburg Oct. 1970, *Nat. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ.*, **357** (1972) 47.
- [69] P. Sykes; Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie, 9., überarbeitete Auflage, VCH Verlag, Weinheim (1988) 387-390.
- [70] Autorenkollektiv; Organikum, 18., berichtigte Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1990) 168-170.

- [71] W. L. Hawkins; in: G. Geuskens; Degradation and Stabilisation of Polymers, Kap. 4, Applied Science Publishers Ltd., London (1978) 77.
- [72] S. K. Braumann; *J. polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, **15** (1977) 1507.
- [73] D. E. Stuetz, A. H. Di Edwardo, F. Zitomer und B. P. Barnes; *J. polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, **13** (1975) 585.
- [74] A. A. Westenberg und R. M. Fristrom; *J. Phys. Chem.*, **65** (1961) 591.
- [75] C. P. Fenimore und G. W. Jones; *Combust. Flame*, **10**, 3 (1966) 295-301.
- [76] S. J. Burge und C. F. H. Tipper; *Chem. Ind. (Lond.)*, **2** (1967) 362-367.
- [77] S. J. Burge und C. F. H. Tipper; *Combust. Flame*, **13**, 5 (1969) 495-505.
- [78] R. M. Fristrom und A. A. Westenberg; Flame Structure, Mc Graw-Hill, New York (1965).
- [79] R. R. Hindersinn und G. Witschard; in: W. C. Kuryla und A. J. Papa; Flame retardancy of polymeric materials, Vol. 4, Marcel Dekker, New York (1978) 1.
- [80] W. C. Gardiner, Jr.; *Sci. Amer.*, **246** (1982) 86.
- [81] R. Friedmann und E. Burke; *J. Phys. Chem.*, **22** (1954) 824.
- [82] C. F. Cullis und M. M. Hirschler; The Combustion of Organic Polymers, Clarendon Press, Oxford (1981) 184.
- [83] R. M. Fristrom; *J. Fire Flamm.*, **5**, 10 (1974) 289.
- [84] B. D. Crittenden und R. Long; in: R. I. Freudenthal und P. W. Jones; Carcinogenesis – A Comprehensive Survey, Vol. 1, Raben, New York (1976) 209.
- [85] R. A. Davies und D. B. Scully; *Combust. Flame*, **10** (1966) 165.
- [86] J. B. Donnet, R. C. Bansal und M. J. Wang (Hrsg.); Carbon Black, 2. Aufl., Marcel Dekker, New York (1993).
- [87] C. P. Fenimore, G. W. Jones und G. E. Moore; *Proc. 6th Int. Symp. on Combust.*, Reinhold, New York (1957) 242.
- [88] J. C. Street und A. Thomas; *Fuel*, **34** (1955) 4.
- [89] A. M. Gessler, W. M. Hess und A. I. Medalia; *Plast. Process.*, **3** (1978) 1-141.
- [90] C. F. Cullis und M. M. Hirschler; The Combustion of Organic Polymers, Clarendon Press, Oxford (1981) 191.
- [91] J. Lahaye; *Polym. Degrad. Stabil.*, **30**, 1 (1990) 111-121.
- [92] J. McKinnon und J. B. Howard; *Combust. Sci. Technol.*, **74** (1990) 175-197.
- [93] J. B. Howard; *23rd Symp. Int. Combust.* (1990) 1107-1127.
- [94] G. Porter; *Proc. 4th Int. Symp. on Combust.*, Williams, Wilkins, Baltimore, Md. (1953) 248.

- [95] J. B. Howard; *24th Symp. Int. Combust.* (1992) 933-946.
- [96] J. B. Donnet; Verstärkung von Elastomeren durch Ruß und Kieselsäure, DIK Workshop, Hannover, 19. – 21.05.1994.
- [97] D. F. Lawson, E. L. Kay und D. T. Roberts; *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 1 (1975) 124-131.
- [98] G. Kirschbaum; *Flame retardants '90* (1990) 143-155.
- [99] A. Velji, E. Eichel, W. Remmels und F. Haug; *MTZ Motortechn. Z.*, **57** (1996) 7-8.
- [100] J. Autian; *J. Fire Flamm.*, **1** (1970) 239-268.
- [101] Underwriter Laboratories Inc.; *Bulletin of Research*, **53**, July (1963) 49.
- [102] H. J. Schulte; *Arch. Environ. Health*, **7** (1963) 524.
- [103] K. D. Pohl; *VFDB-Z*, **2** (1987) 73-77.
- [104] L. B. Lave und E. P. Seskin; *Science*, **169** (1970) 723.
- [105] J. Konieczynski, L. Ogierman, A. Pason und Z. Zelinski; *Gefahrst. Reinhalt. Luft*, **56**, 1 (1996) 33-36.
- [106] Richard et al.; *Environ. Sci. Technol.*, **15** (1981) 1095-1100.
- [107] Soldner et al., *Elektrizitätswirtschaft*, **81** (1982) 573-583.
- [108] H. Kataoka, M. Kurisu und S. Shindoh; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **59**, 4 (1997) 570-576.
- [109] A. Engler, J. Pieler und H. J. Einbrodt; *Wiss. Umwelt*, **4** (1990) 191-204.
- [110] J. R. Hall; *Fire Technol.*, **32**, 4 (1996) 351-371.
- [111] G. E. Hartzell; *Fire Sci.*, **7** (1989) 179-193.
- [112] B. Miller; *Plast. World*, **50**, 2 (1992) issue 2, 21.
- [113] A. Hauk, M. Sklorz, G. Bergmann und O. Hutzinger; *Z. Umweltchem. Ökotox.*, **7**, 2 (1995) 68-73.
- [114] D. Talapková, M. Kosík und I. Spilda; *Fire Sci.*, **8**, 3 (1990) 164-173.
- [115] H. Linde; Untersuchung von bei der Vulkanisation entstehenden Gasen und Dämpfen, Dissertation, Universität Hannover (1990).
- [116] M. Hinz; Effektivität von Anreicherungsmaterialien für die Probennahme von Gasen und Dämpfen in der Gummiindustrie, Diplomarbeit, Universität Hannover (1993).
- [117] ISO/TC 92/SC 3; ISO/TR 9122-3, Toxicity testing of fire effluents – Part 3: Methods for the analysis of gases and vapours in fire effluents (1993).
- [118] J. Behling; *VFDB-Z*, **4** (1991) 184-186.
- [119] B. Andres; *VFDB-Z*, **4** (1991) 184.

- [120] K. Leichnetz; *VFDB-Z*, **4** (1991) 179-183.
- [121] <http://www.kp.dlr.de/aug/ut/vorworte/vorhaben/zf9503.htm>
- [122] <http://www.mannheim.de/feuerwehr/technik/messtech/analyse.htm>
- [123] D. Trepsch; *VFDB-Z*, **4** (1991) 187-189.
- [124] J. Troitzsch; *Brandverhalten von Kunststoffen: Grundlagen, Vorschriften, Prüfverfahren*, Carl Hanser Verlag, München Wien (1982) 83-496.
- [125] H. W. Schiffer und H. Mohr; *Kunst. Bau*, **13**, 1 (1978) 70-72.
- [126] Z. Dobkowski; NASA-TT-20116, NTIS N88-15884
- [127] F. H. Prager; *Fire Sci.*, **6** (1988) 3-24.
- [128] L. Smith-Hansen und K. H. Jørgensen; Riso-R-651(EN), Riso National Laboratory, Roskilde, Dänemark (1992).
- [129] K. H. Jørgensen und L. Smith-Hansen; Risø-R-765(EN), Risø National Laboratory, Roskilde, Dänemark (1995).
- [130] C. Hildebrand und H.-U. Rönn; *VFDB-Z*, **2** (1991) 75-77.
- [131] R. Kübler, E. Schlumpf und C. Büchel; *VFDB-Z*, **1** (1991) 20-25.
- [132] R. Denig; *Fresenius J. Anal. Chem.*, **330**, 2 (1988) 116-119.
- [133] ISO/TC 92; ISO/IEC/TR 9122-1, Toxicity testing of fire effluents – Part 1: General (1989).
- [134] N. Sistovaris, J. Asshauer, V. Jeske und F. Schuster; *Fresenius J. Anal. Chem.*, **334**, 3 (1989) 221-225.
- [135] H. Sand; *VFDB-Z*, **3** (1989) 113-119.
- [136] VCI-Arbeitskreis Brandgase; *Erzeugung thermischer Zersetzungsprodukte zur Abschätzung potentieller Schadgasemissionen im Brandfall*, VCI, Frankfurt a. M. (1991) 1-13.
- [137] dpa; Conti-Lager brennt – Fledermäuse ersticken, *Hannoversche Allgemeine Zeitung*, 27.11.1998, 12.
- [138] U. Beissel; 200 Wehrleute bei Großfeuer im Einsatz, *Kölner Stadtanzeiger, Regionalbeilage Erftkreis*, 24.04.1995, 1.
- [139] dpa; Autobahn wegen Brandes in Reifenlager für Stunden gesperrt, *Frankfurter Allgemeine Zeitung*, 23.3.1996, 7.
- [140] H. Flausaus; *Brandsch.*, **1** (1993) 40-47.
- [141] <http://www.envirothonpa.state.pa.us/dep/deputate/airwaste/wm/MRW/Tires/Tires.htm>
- [142] Anonym; *Tire Busin.*, **10**, 7 (1992) 3.
- [143] B. McCarry; *Peak*, **2** (1991) 2.

- [144] S. Camfield; *Europ. Rubber J.*, **4** (1990) 18.
- [145] http://www.envirothonpa.state.pa.us/dep/deputate/airwaste/wm/MRW/Tires/Tire_List.htm
- [146] K. D. Pohl, A. Löbber und J. Buil; *Gefahrgut*, **6** (1993) 44-47.
- [147] Autorenkollektiv; Tabellenbuch brennbarer und gefährlicher Stoffe, 1. Auflage, Staatsverlag der DDR, Berlin (1979) 782.
- [148] K. Nagdi; *Gummi-Werkstoffe*, 1. Auflage, Vogel-Verlag, Würzburg (1981) 375-379.
- [149] B. Heimer, K. Rode, D. Braun und H. Pasch; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **50**, 3 (1997) 208-215.
- [150] C. J. Hilado; *Flammability Handbook of Plastics*, 5th edition, Technomic Publishing Company Inc, Lancaster, PA (1998).
- [151] I. Furuta, S.-I. Kimura und M. Iwama; in: J. Bandrup, E. H. Immergut und E. A. Grulke; *Polymer Handbook*, 4th edition, John Wiley & Sons, New York (1999) V/1 - V/7.
- [152] *Manual for the Rubber Industry*, CD-ROM 3.0, Edition 10.98, Bayer AG, Geschäftsbereich Kautschuk, Leverkusen (1998).
- [153] M. R. Beck und A. L. Babour; *Gummi Fasern Kunstst.*, **43** (1990) 664.
- [154] H. Meisenheimer; *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **46** (1993) 230.
- [155] G. Janowska, L. Slusarski, M. Koch und U. Wincel; *J. Therm. Anal.*, **50**, 5-6 (1997) 889-896.
- [156] L. Roth; *Chemie-Brände und Vorsorgemassnahmen*, Ecomed Verlag, Landsberg/Lech (1989).
- [157] D. W. Brazier; *Rubber Chem. Technol.*, **53** (1980) 478-502.
- [158] M. R. Nyden und V. Babrauskas; The Combustion Institute and the Center for Fire Research annual conference on fire research, Combined technical meeting in Gaithersburg, MD, 198 (1987) 107-1 – 107-4.
- [159] N. Büthe; *Untersuchung von Brandgasen an Elastomeren*, Diplomarbeit, Universität Hannover (1996).
- [160] I. Kollat; *Untersuchung zur Probennahme und Analytik von Gasen und Dämpfen bei der Herstellung und Lagerung von Gummiprodukten*, Dissertation, Universität Hannover (1992).
- [161] T. Will; *Probennahmeverfahren für Luftschadstoffe in der Gummiindustrie unter den Bedingungen von Luftfeuchte und Ölnebeln*, Dissertation, Universität Hannover (1994).
- [162] I. Stanetzek, U. Giese, R. H. Schuster and G. Wunsch; *Am. Ind. Hyg. Ass. J.*, **57** (1996) 128.
- [163] M.-L. Henricks-Eckerman; *Chemosphere*, **21** (1990) 889.
- [164] U. Giese; *Materialien zur Adsorption von organischen Stoffen aus Luft*, in: DFG, *Luftanalysen, Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe*, Band 1, Kap. 8, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (1998) 87-98.
- [165] J. Michal; *Fire Mat.*, **6**, 1 (1982) 13-15.

- [166] B. R. Endecott, D. C. Sanders und A. K. Chaturvedi; *J. Anal. Toxicol.*, **20**, 5/6 (1996) 189-194.
- [167] W. A. Heidmann; *Chromatographia*, **22**, 7-12 (1986) 363-369.
- [168] EN 1528; Bestimmung von Pestiziden und polychlorierten Biphenylen, Teil 1-3 (1997).
- [169] A. Bütthe und E. Denker; *Chemosphere*, **30** (1995) 753-771.
- [170] A. Bütthe, E. Denker und W. Ternes; *Organohalogen Compd.*, **27** (1996) 327-332.
- [171] G. N. Ghebrmeskel, J. K. Sekinger, J. L. Hoffpauir und C. Hendrix; *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 5 (1996) 874-884.
- [172] W. D. Woolley, S. A. Ames und P. J. Fardell; *Fire Mat.*, **3**, 2 (1979) 110-120.
- [173] V. Dubey, R. K. Shirivastava, D. N. Tripathi, R. P. Semwal, B. R. Gandhe und R. Vaidyanathaswamy; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **27**, 2 (1993) 207-219.
- [174] B. J. McGrattan; *Appl. Spect.*, **48** (1994) 1472.
- [175] R. Schönherr; *Kautsch. Gummi Kunst.*, **49**, 5 (1996) 371-374.
- [176] M. Phair und T. P. Wampler; *Rubber World*, **215**, 5 (1997) 30.
- [177] CDS Analytical und USA; *Rubber Technology International*, UK & International Press, Surrey (1997) 129-130.
- [178] M. J. Matheson, T. P. Wampler und W. J. Simonsick; *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **29** (1994) 129-136.
- [179] F.-W. Wittbecker; persönliche Kommunikation, Publikation in *Bauphysik* in Vorbereitung.
- [180] C. Schmitt; Quantitative Untersuchungen des Blausäuregehaltes der Pyrolysegase verschiedener natürlicher und synthetischer oxidierbarer Materialien, Dissertation, Universität Freiburg (Breisgau) (1976).
- [181] ISO 13344; Determination of the lethal toxic potency of fire effluents (1996) 1-12.
- [182] V. Babrauskas; *Flame Retardants '94* (1994) 239-250.
- [183] N. J. Alvares, A. E. Lipska-Quinn und H. K. Hasegawa; in E. L. Schaffer, Behavior of Polymeric Materials in Fire, *ASTM Tech. Publ.*, **n816**, 42 (1983).
- [184] P. Hous, H. Bartelds und E. Smit; *Rubber World*, **5** (1995) 36-40.
- [185] P. Hous, H. Bartelds und E. Smit; Quantitative determination of polychlorinated dioxins/furans during combustion of chlorobutyl-lined tires, Exxon Chemical, Technical Report, **No. 61** (1994) 1-19.
- [186] C. J. Hilado und M. T. Lopez; *J. Combust. Toxicol.*, **4**, 2 (1977) 61-68.
- [187] C. J. Hilado, K. L. Kosola und A. N. Solis; *J. Combust. Toxicol.*, **4**, 11 (1977) 563-578.
- [188] T. Ramdahl und G. Becker; *Anal. Chim. Acta*, **144** (1982) 83-91.

- [189] A. Weiß; *Z. Forsch. Techn. Brand.*, **37**, 3 (1988) 122-128.
- [190] J. Theisen, W. Funcke und S. Hamm; Untersuchung der möglichen Umweltgefährdung beim Brand von Kunststoffen, UBA-FB 104 09 222 / 91 – 131 (1991) 1-292.
- [191] M. Engelmann und J. Skura; *Gummi Asbest Kunst.*, **49** (1996) 554-558.
- [192] W. Christmann, D. Kasiske, K. D. Klöppel, H. Partscht und W. Rotard; *Chemosphere*, **19**, 1-6 (1989) 387-392.
- [193] J. Theisen, W. Funcke, E. Balfanz und J. König; *Chemosphere*, **19**, 1-6 (1989) 423-428.
- [194] W. Funcke, J. Theisen, E. Balfanz und J. König; *Staub Reinh. Luft*, **48** (1988) 393-396.
- [195] B. K. Gullet, K. R. Bruce und L. O. Beach; *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 10 (1992) 1938-1943.
- [196] R. D. Griffin; *Chemosphere*, **15**, 9-12 (1986) 1987-1990.
- [197] T. Geiger, H. Hagenmaier, E. Hartmann, R. Romer und H. Seifert; *VGB Kraftwerkstechnik*, **72**, 2, (1992) 159-165.
- [198] J. P. Wagner und S. A. Caraballo; *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **36**, 2 (1997) 189-224.
- [199] T. S. Thompson, T. M. Kolic, J. A. Townsend und R. S. Mercer; *J. Chrom.*, **648** (1993) 213-219.
- [200] A. F. Hollemann und E. Wiberg; Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81.-90. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin (1976) 821-822.
- [201] VCI; Konzept zur Zusammenlagerung von Chemikalien, Frankfurt a. M., September (1993) 1-26.
- [202] VCI; Empfehlungen des Verbandes der Chemischen Industrie nach dem Lagerbrand von Basel, Frankfurt a. M., Mai (1991) 1-10.
- [203] VCI; Brandschutzkonzept für Chemikalienlager im Hinblick auf den Schutz der Gewässer, Frankfurt a. M., April (1987) 1-5.

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abb. 1. Brand auf einer Reifendeponie in Hagersville, Ontario, Kanada, 1990. | 1 |
| Abb. 2. Mayas beim Gummiballspiel. | 5 |
| Abb. 3. Viskoelastisches Verhalten von Makromolekülen. | 6 |
| Abb. 4. Anteile einzelner Produkte an der weltweiten Elastomerproduktion. | 6 |
| Abb. 5. Mikrostruktur von Polybutadien. | 8 |
| Abb. 6. Weltweite Produktion von Natur- und Synthetikgummi in 1996. | 12 |
| Abb. 7. Skizze eines Rohstofflagers in der Gummiindustrie. | 15 |
| Abb. 8. Feuerdreieck nach <i>H. W. Emmons</i> | 24 |
| Abb. 9. Verbrennungskreislauf. | 24 |
| Abb. 10. Typischer Temperaturverlauf in einem Brandraum. | 25 |
| Abb. 11. Verlauf des CO ₂ /CO-Verhältnisses vs. O ₂ -Konzentration während eines Brandversuchs. | 25 |
| Abb. 12. Wärmebilanz einer Verbrennungszone. | 26 |
| Abb. 13. a) brennender Polyethylenstab und b) Kerzenflamme. | 29 |
| Abb. 14. Verbrennungsexperiment unter Mikrogravitation. | 30 |
| Abb. 15. Flammenausbreitung über eine Polymeroberfläche. | 31 |
| Abb. 16. Einheitstemperaturkurve nach ISO 834. | 31 |
| Abb. 17. Konzentrationsprofile von Gasen (a) entlang der Flammenachse und (b) quer durch eine Polyethylenflamme. | 36 |
| Abb. 18. a) Rußaggregat b) Primärteilchen. | 40 |
| Abb. 19. Ausbreitungскеule. | 43 |
| Abb. 20. Einwirkbereiche eines Brandes in Theorie und Praxis. | 43 |
| Abb. 21. Grundstruktur von PCBs, PCDDs und PCDFs. | 48 |
| Abb. 22. a) 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin und b) 3,3',4,4',5,5'-Tetrachlorobiphenyl (PCB 169). | 49 |
| Abb. 23. Kühlfalle. | 53 |
| Abb. 24. Impinger- und Glasfritten-Gaswaschflasche. | 53 |
| Abb. 25. Vor-Ort-Analyse von Brandgasen mit DRÄGER-Röhrchen-Set. | 56 |
| Abb. 26. Limitierender Sauerstoff-Index-Test. | 59 |
| Abb. 27. Zersetzungsapparatur nach DIN 53436. | 61 |
| Abb. 28. Bayer-ICI-Shell-Apparatur. | 63 |
| Abb. 29. VCI-Apparatur. | 64 |
| Abb. 30. Reifenbrand im CONTINENTAL-Werk Hannover-Limmer, 1965. | 69 |
| Abb. 31. Löschversuche beim Brand einer illegalen Reifendeponie bei Stendal, 1999. | 69 |
| Abb. 32. Aufbau der Reifen-Freibrandsimulation. | 78 |
| Abb. 33. Zeitliche Abbrandrate bei einem Reifenversuch. | 78 |
| Abb. 34. Gaskonzentrationsverläufe bei einer Reifen-Freibrandsimulation. | 79 |
| Abb. 35. Mutagene Emissionsfaktoren aus verschiedenen Verbrennungsvorgängen. | 80 |
| Abb. 36. TGA-Apparatur und Thermogramm. | 88 |
| Abb. 37. Vergleich der experimentell erzielten Heizkurve mit der ISO 834-Heizkurve. | 90 |
| Abb. 38. Kopplung von TGA und FTIR-Spektrometer. | 91 |
| Abb. 39. Eingesetzte VCI-Apparatur mit Probennahmeeinrichtungen. | 92 |
| Abb. 40. GC-WLD-Chromatogramm leichtflüchtiger Brandgasen aus SBR. | 95 |

| | |
|--|-----|
| Abb. 41. Kalibrierkurven für a) CO und b) CO ₂ | 96 |
| Abb. 42. Kalibrierkurven für Cyanwasserstoff. | 97 |
| Abb. 43. Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen. | 97 |
| Abb. 44. Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers. | 98 |
| Abb. 45. Dreidimensionale Meßwerte aus dem GC-MS, Massenspektren vs. Zeit. | 99 |
| Abb. 46. Verwendete Verfahren für die Untersuchung von Brandgasen aus Elastomeren..... | 100 |
| Abb. 47. Thermogramm und 1. Ableitung von SBR 1712 bei Aufheizung gemäß ISO 834-Temperatur-Zeit-Kurve und Luftspülung. | 101 |
| Abb. 48. Zersetzungsverhalten von NR, BR, BIIR und EPDM bei ansteigender thermoxidativer Belastung..... | 102 |
| Abb. 49. Zersetzungsverhalten von CR und NBR unter Thermoxidation und von NBR unter thermischer Pyrolyse (bis 640 °C). | 103 |
| Abb. 50. Thermoxidatives Zersetzungsverhalten einer Pkw-Laufflächen-Mischung, des dazugehörigen Vulkanisats, von zwei Füllstoffen und SBR 1500. | 103 |
| Abb. 51. Niedermolekulare Brandemissionen aus NBR (34 % Acrylnitril-Gehalt) bei 600 °C..... | 105 |
| Abb. 52. Zeitabhängige Infrarotspektren bei der thermoxidativen Zersetzung von SBR 1500. | 106 |
| Abb. 53. Emissionsverläufe ausgewählter Gase bei ansteigender thermoxidativer Belastung von SBR 1500. | 106 |
| Abb. 54. Emissionsverläufe ausgewählter Gase bei ansteigender thermoxidativer Belastung von NBR (34 % Acrylnitril-Gehalt). | 107 |
| Abb. 55. CO-Emissionspotential von SBR in Abhängigkeit von Temperatur und Ventilation. | 109 |
| Abb. 56. CO ₂ -Emissionspotential von SBR in Abhängigkeit von Temperatur und Ventilation. | 109 |
| Abb. 57. Ausbrandgrad λ' von SBR in Abhängigkeit von Temperatur und Ventilation. | 110 |
| Abb. 58. HS-GC-MS-Chromatogramme niedermolekularer Brandgasemissionen von NBR in Abhängigkeit von der Temperatur. | 111 |
| Abb. 59. CO- und CO ₂ -Emission bei SBR in Abhängigkeit des Oberfläche/Masse-Verhältnisses..... | 112 |
| Abb. 60. Ausbrandgrad λ' bei SBR in Abhängigkeit des Oberfläche/Masse-Verhältnisses..... | 112 |
| Abb. 61. Chlorwasserstoffemission aus CR in Abhängigkeit der Temperatur. | 113 |
| Abb. 62. Chlorwasserstoffemissionen aus CR bei zwei Brandphasen. | 114 |
| Abb. 63. HCN-Emissionen aus NBR (34 % ACN) in Abhängigkeit der Temperatur. | 115 |
| Abb. 64. HCN-Emissionen aus NBR (34 % ACN) bei zwei Brandphasen. | 115 |
| Abb. 65. Halbflüchtige Brandgasemissionen aus NR bei 800 °C. | 116 |
| Abb. 66. PIC-Spektren von SBR in Abhängigkeit von der Temperatur. | 117 |
| Abb. 67. PIC-Emissionpotential von EPDM in Abhängigkeit von Temperatur und Ventilation. | 118 |
| Abb. 68. TIC-Chromatogramme von PCB-Emissionen aus CR bei zwei Brandphasen. | 120 |
| Abb. 69. Dimere des Chloroprens. | 123 |
| Abb. 70. CO- und CO ₂ -Emission bei der Zersetzung von Fichtenholz in der DIN 53436-Apparatur. | 128 |
| Abb. 71. Cyanwasserstoff-Emissionspotentiale von stickstoffhaltigen Polymeren in Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur aus zwei publizierten Studien. | 129 |
| Abb. 72. Vergleich der Homologenverteilung aus PCDF-Rückständen aus einer externen Studie mit der hier ermittelten Homologenverteilung der PCB-Emissionen beim Modellbrand von CR. | 135 |
| Abb. 73. Rückstände nach einem Brand auf einer illegalen Reifendeponie bei Stendal, 1999. | 137 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Tab. 1. Klassische Gummimischung..... | 7 |
| Tab. 2. Nomenklatur von Kautschuken nach DIN ISO 1629..... | 8 |
| Tab. 3. Technisch bedeutende Kautschuke..... | 9 |
| Tab. 4. Durchschnittliche Lagermengen von zwei Gummiherstellern..... | 16 |
| Tab. 5. Entsorgungswege von Altgummi..... | 18 |
| Tab. 6. Zusammensetzung von Pkw-Stahlcord-Reifen und Steinkohle..... | 19 |
| Tab. 7. Heizwerte ausgewählter Brennstoffe und Substanzen..... | 23 |
| Tab. 8. Brandphasen-Klassifizierung nach <i>ISO/TC 92</i> | 26 |
| Tab. 9. Relative Abbrandraten verschiedener Polymere und Flüssigkeiten..... | 28 |
| Tab. 10. Durchschnittliche Energiegehalte chemischer Bindungen..... | 33 |
| Tab. 11. Grundmechanismen thermischen Abbaus organischer Polymere..... | 34 |
| Tab. 12. Anzeichen und Symptome von reduzierten Sauerstoff-Gehalten in Brandatmosphären..... | 44 |
| Tab. 13. Intoxikationsstufen von Kohlenmonoxid in Abhängigkeit vom CO-Hb-Gehalt..... | 45 |
| Tab. 14. Toxische HCN-Konzentrationen für einen Erwachsenen bei leichter Tätigkeit..... | 46 |
| Tab. 15. Toxische HCl-Konzentrationen für einen erwachsenen Menschen..... | 46 |
| Tab. 16. LOI-Werte ausgewählter Materialien..... | 60 |
| Tab. 17. Betriebsbedingungen und Anwendungsgebiete für Brandsimulationsapparaturen..... | 67 |
| Tab. 18. Ausgewählte Reifenbrände in Nordamerika..... | 71 |
| Tab. 19. Brandverhalten von Gummiprüfungen im Flammentest..... | 74 |
| Tab. 20. Brandrelevante physikalische Parameter einiger Polymere, Zuschlagstoffe und Gummimaterialien..... | 76 |
| Tab. 21. Elementare Zusammensetzung von Rohkautschuken..... | 83 |
| Tab. 22. Rezeptur einer Lkw-Lauffläche..... | 84 |
| Tab. 23. Rezeptur einer Reifen-Innenauskleidung..... | 84 |
| Tab. 24. Rezeptur einer Pkw-Lauffläche..... | 85 |
| Tab. 25. Rezeptur einer Achsgelenkmanschette..... | 86 |
| Tab. 26. Zersetzungstemperaturen einiger Kautschuke unter Stickstoff..... | 89 |
| Tab. 27. Thermogravimetrische Kennzahlen der Zersetzung von Elastomeren und Zuschlagstoffen unter Luft..... | 104 |
| Tab. 28. Schematische Übersicht der identifizierten halbflüchtige Brandgaskomponenten..... | 119 |
| Tab. 29. PCB-Emissionspotentiale aus CR bei zwei Brandphasen..... | 121 |

Anhang

Rohpolymere und Zuschlagstoffe

NR RSS3, SBR 1500 (INTOL 1500™), SBR 1712 (BUNA 1712™), EPDM (BUNA AP 341™), BIIR (MDB 2200™), BR (BUNA CB 24™), CR (BAYPREN 110 und 230™), NBR (PERBUNAN N 3310 und N 3810™), Ruß N330 und N550, silanisierte Kieselsäure (COUPSIL 8113 GR™)

Mischungsherstellung/Vulkanisation

Walzwerk: TROESTER WNU1, Friktion 16 : 20, Walzentemperatur 60/30 °C, 10 min Mischzeit

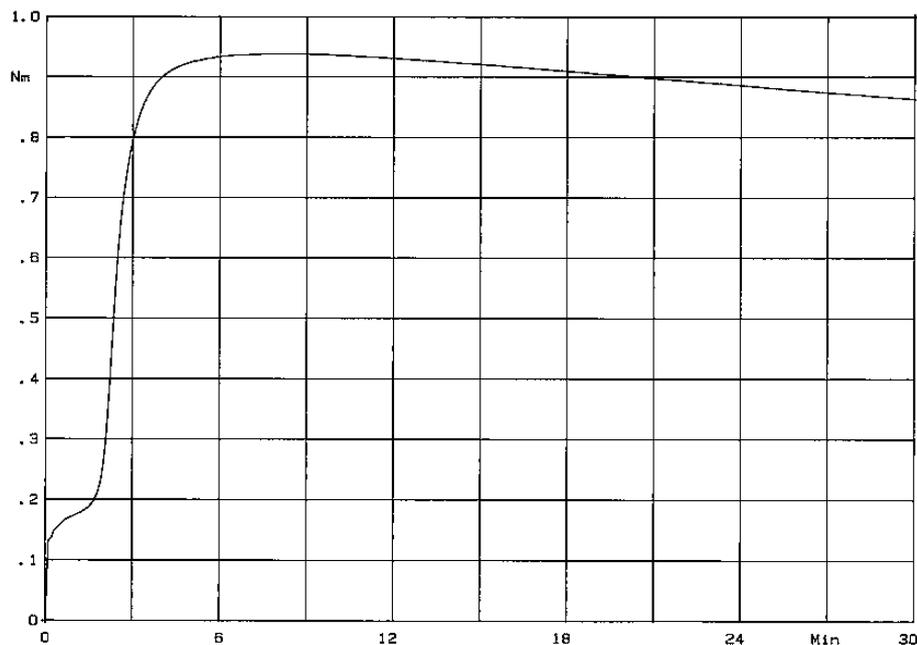
Vulkameter: GÖTTFERT-ELASTOGRAPH 67.85 mit Software-Version 1.4
MONSANTO MDR 2000E RHEOMETER

Heizpresse: J. WICKERT & SÖHNE, Com. Nr. 30447, elektrisch

Vulkameterkurven

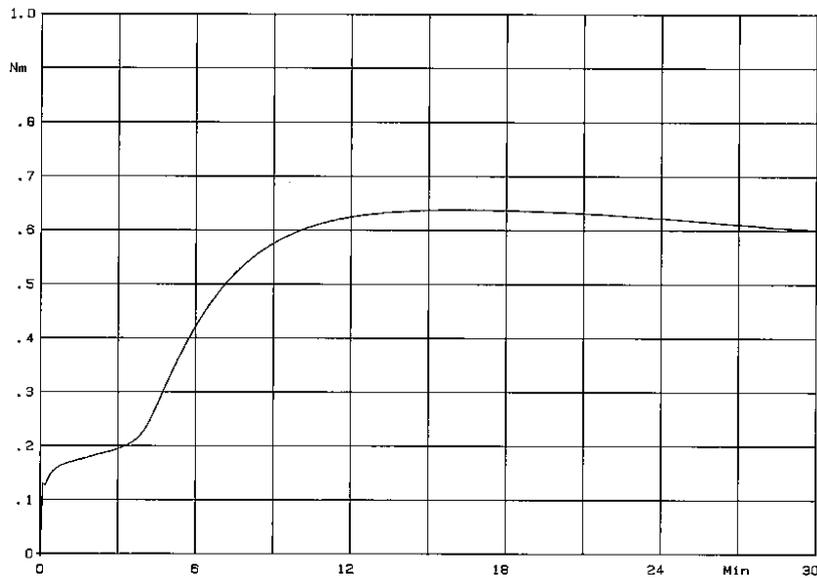
LKW-Reifenlauffläche

MATERIAL LKW 180 C
SOLL-TEMPERATUR 160.0 Grad C
TEMP. TOLERANZ ± 1.5 Grad C
DEFORMATIONSWINKEL ± 0.2 Grad
SPALTWEITE .10 mm
SCHWINGFREQUENZ 50 Min⁻¹

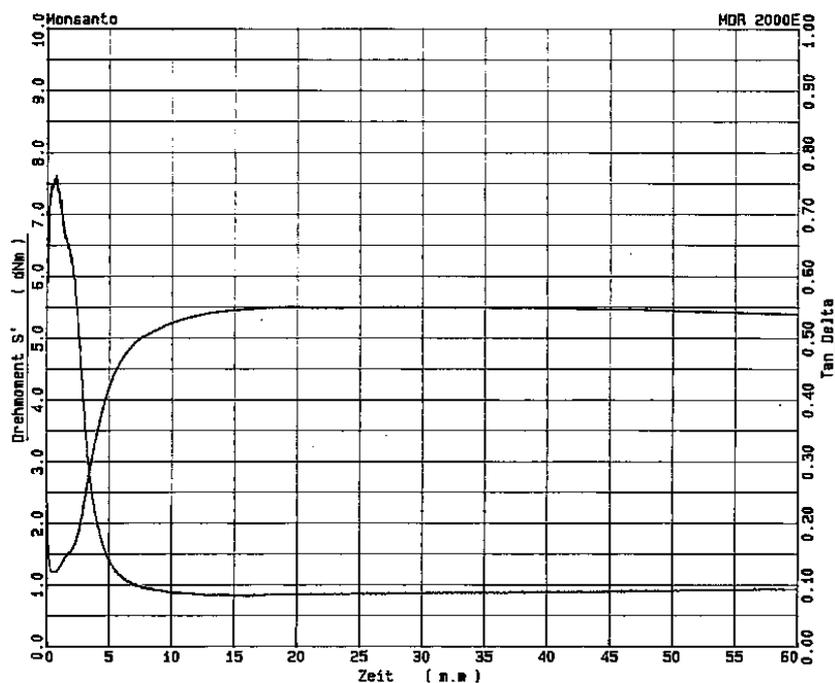


PKW-Reifenlaufläche

MATERIAL PKW 160 C
 SOLL-TEMPERATUR 160,0 Grad C
 TEMP. TOLERANZ ± 1.5 Grad C
 DEFORMATIONSWINKEL ± 0.2 Grad
 SPALTWEITE .10 mm
 SCHWINGFREQUENZ 50 Min⁻¹



Reifeninnenauskleidung



IDENT: BIIR: 50 PHR N660: 160C

VCI-Apparatur

Ofen: ANALYTIK JENA, Nenntemperatur 1200 °C, elektronisch geregelt mit Gasanschluß, Probenschleuse und Ofenausgang (Kugelschliffkern 13/5)

Strömungsdurchflußmesser: ROTAMESSER ROTA M 1, 40 - 400 cm³/min Luft, 20 °C, 100 kPa abs., kalibriert über Blasenähler

| | |
|--------------------------|--|
| XAD-2-Röhrchen: | Kugelschliffhülse 13/5, Länge 11 cm, ID 4 mm, 0,6 g Adsorber, Pfropfen aus ausgeheizter Quarzwolle |
| Aktivkohle-Röhrchen: | DRÄGER, Typ G |
| Molekularsieb-Röhrchen: | UNION CARBIDE, Typ 4 Å, 4 x 8 mesh und Molekularsieb 10 Å, UOP 13x, 1/8" Stäbchen (FLUKA), 1,2 g Adsorber pro Röhrchen, Pfropfen aus ausgeheizter Quarzwolle |
| Gasbeutel: | Plastigas™ (LINDE), Aluminium beschichtete Polyethylenbeutel mit Ventil und Septum, 1 u. 2,5 L |
| HCN-Schnellteströhrchen: | DRÄGER, Typ CH 25701, Blausäure 2/a |

TGA-Apparatur

TA INSTRUMENTS Hi Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer, Pt-Pfännchen, Einwaagen: 10 – 20 mg, 60 mL/min Spülgasstrom; Heizprogramm: 25 °C – 200 K/min – 400 °C – 82 K/min – 482 °C – 42 K/min – 524 °C – 33 K/min – 556 °C – 27 K/min – 583 °C – 23 °C – 606 °C – 20 K/min – 625 °C – 17 K/min – 643 °C – 16 K/min – 658 °C – 11 K/min – 719 °C – 9 K/min – 750 °C

TGA-FTIR-Apparatur

TGA: NETZSCH Modell STA 409, Siebbodentopf-Probenhalter aus Keramik mit V2A-Stahlnetz-Boden, Heizrate 5 K/min, Preßluftstrom 300 mL/min; FTIR: Einkanal-Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer, BRUKER FRANZEN Modell IFS 28, Meßbereich 4000 cm⁻¹ – 680 cm⁻¹, Auflösung 0,5 cm⁻¹, Meßfrequenz 1 min⁻¹ mit je 32 Scans, Auswertesoftware OPUS 1.4, Gasdurchflußzelle: Longpath mini cell (INFRARED ANALYSIS INC.), ID 3,8 cm, 10 cm Höhe, Schichtdicke: 320 cm (32-facher Strahlendurchgang)

Analytik

GC-WLD

GC: CARLO ERBA GC Mega 5340 mit HWD 450, Inj.-Temperatur: 240 °C, WLD-Temperatur 240 °C, Filament-Temperatur 360 °C; Säule: Carboxen-1000™, 15' x 1/8" stainless steel, 60/80 mesh, 2,1 mm ID; He-Fluß 38 mL/min; Temp.-Programm: 35 °C – 5 min – 25 K/min – 225 °C – 5 min; SHIMADZU Integrator C-R4A; Kalibriergase: Minican-Druckdosen (LINDE) à 12 L, Inj.-Volumen 500 µL

GC-FID

FISIONS GC 8130 mit MFC 800, SPECTRA PHYSICS DATA JET INTEGRATOR 30 m DB-5, ID 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm, Trägergas Helium
Temp.-Programm: 40 °C - 5 min - 4 K/min - 140 °C - 10 K/min - 280 °C - 9 min

GC-MS

HEWLETT PACKARD GC 5890 II / MSD 5971A, CHEMSTATION-Software G1034C mit WILEY Spektrenbibliothek (130 000 Einträge) und DIK Spektrenbibliothek, 60 m HP-5 MS, ID 0,25 mm, Filmdicke 0,25 μm , Trägergas Helium, Injektor-Temperatur 250 °C, Detektor/Transferline-Temperatur 280 °C, GC-Temp.-Programm: 40 °C - 2 min - 10 °C/min - 280 °C - 20 min
Scan-Mode: Massenbereich 15 - 400 m/z , Threshold 200, 1,9 Scans/s
Solvent delay: 4.50 min (Dichlormethan), 3.45-4.10 min (Kohlenstoffdisulfid)

GC-MS (PCB-Analytik)

Autosampler CTC A200S; VARIAN GC 3400 mit Split/Splitless-Injektor 1075; Quadrupolmassenspektrometer FINNIGAN SSQ710, ICIS-Software Version 7.1, GC-Kapillarsäule HT8, SGE, 50 m, ID 0,22 mm, Filmdicke 0,25 μm , Säulenvordruck (He 5.0) 25,6 kPa, 1 μL splitless injiziert, GC-Injektor-Temp. 300 °C, GC-Temp.-Programm: 105 °C - 1 min - 23 K/min - 170 °C - 7,5 min - 3 K/min - 275 °C - 25 min; Transferline-Temp. 250 °C; Quelltemp. 150 °C, Manifold -Temp. 70 °C, SIM-Modus: 6 Zeitfenster im Retentionszeitbereich 8 bis 64 min, mindestens 2 Massen aus dem $[\text{M}]^+$ -Cluster, $[\text{M}-1\text{Cl}]^+$ -Cluster, teilweise auch der $[\text{M}-2\text{Cl}]^+$ -Cluster, für PCB-1, -2 und -3 auch $[\text{M}-\text{HCl}]^+$ -Cluster; Scan-time für die Einzelmasse: 0,02 s bzw. 0,04 s bei Massen > 400 m/z

HS-GC-MS

HEWLETT PACKARD HEADSPACE INJEKTOR HP 19395 / HEWLETT PACKARD GC 5890 II / MSD 5971A, Chemstation-Software G1034C mit WILEY Spektrenbibliothek (130 000 Einträge) und DIK Spektrenbibliothek, Trägergas Helium, Headspace Heizbad-Temperatur 75 °C, Equilibrierungszeit 45 min, Injektor-Schleifentemperatur 105 °C, GC-Säule 60 m HP-5 MS, ID 0,25 mm, Filmdicke 0,25 μm , GC-Injektor-Temperatur 150 °C, GC-Detektor/Transferline-Temperatur 280 °C, GC-Temp.-Programm: 35 °C - 6 min - 15 °C/min - 150 °C - 10 min
Scan-Modus: Massenbereich 15 - 120 m/z , Threshold 200

UV-VIS (HCN-Analytik)

KONTRON UVIKON 810, 2-Strahlgerät, D₂-Lampe, Extinktions-Modus, gemessene Wellenlängen: 268,8 nm und 285,2 nm, Quarzküvetten mit 10 mm Schichtdicke

Potentiometrische Titration (HCl-Analytik)

Titration: Titronic 96 (SCHOTT), 10 μL Schrittweite, 4,5 mL/min Dosiergeschwindigkeit, Silber/Silberchlorid-Meßelektrode (199 mV), Kupfer-Bezugselektrode, PC-Steuerung; Titer: frisch angesetzte 25 mmol/L AgNO₃-Lösung

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Nicholas Büthe
geboren am: 29.9.1969 in Hannover
Familienstand: ledig



Schulausbildung

08/1976 - 07/1980 Grundsule Sieben Stücken (Hannover) / Luthe
09/1980 - 06/1982 Orientierungsstufe Oststadtschule, Wunstorf
08/1982 - 05/1989 Hölty-Gymnasium, Wunstorf
Abschluß: allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

07/1989 - 09/1990 DRK Altenpflegeheim "Am Listholze", Hannover

Studium

10/1990 - 12/1996 Studium der Chemie an der Universität Hannover
Abschluß: Diplom-Chemiker
07/1995 Schwerpunktarbeit in Analytischer Chemie am Fraunhofer Institut für Toxikologie und Aerosolforschung, Hannover
06/1996 - 12/1996 Diplomarbeit mit dem Thema „Untersuchung von Brandgasen an Elastomeren“ am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V. (DIK), Hannover
01/1997 - 11/1999 Promotion am DIK unter Fortführung des Diplomthemas, betreut von Herrn Prof. Dr. G. Wunsch, Fachbereichsleiter Analytische Chemie, Universität Hannover

Berufliche Tätigkeit

seit 02/1997 wissenschaftlicher Mitarbeiter im DIK, eigenverantwortliche Bearbeitung von Projekten im Bereich der Elastomerchemie, Mitglied der EDV-Arbeitsgruppe

Interessen

Badminton, Computer, Segeln

Ich versichere,
daß ich meine Dissertation selbstständig verfaßt
und die benutzten Hilfsmittel sowie die zu Hilfeleistungen
herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Luthe, 01.12.1999

Handwritten signature in cursive script, reading "Nidales Büttner".

Ich versichere,
daß diese Dissertation nicht schon
als Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit
verwendet worden ist.

Luthe, 01.12.1999

Handwritten signature in cursive script, reading "Nidales Büttner".