

Mechanistik und einflußnehmende Parameter
der Bildung von N-Nitrosaminen
bei der Herstellung und Lagerung von Vulkanisaten

Dem Fachbereich Chemie
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

vorgelegte Dissertation

von

Dipl. - Chem. Anke Blume

geboren am 06. April 1969 in Hannover

Hannover 1995

Teilergebnisse aus der vorliegenden Arbeit sind bei folgenden Gelegenheiten veröffentlicht worden :

R. H. Schuster, G. Wünsch, A. Blume : „Untersuchungen zur Bildung von N-Nitrosaminen bei der Herstellung und Lagerung von Elastomeren. Teil 2".
Kautsch. Gummi, Kunstst. 47 (9/1994) 651-658

A. Blume, G. Wünsch, R. H. Schuster : „Untersuchungen zur Bildung von N-Nitrosaminen in der Gasphase". Vortrag auf der DKG-Tagung der Bezirksgruppe Rheinland-Westfalen, Bad Neuenahr, 03.-04.11.1994

A. Blume, G. Wünsch, R. H. Schuster : „Bildung von Nitrosaminen in der Gasphase". Vortrag beim Kautschuk-Herbst-Kolloquium 1994, Hannover, 10.-12.11.1994

A. Blume, G. Wünsch, R. H. Schuster : „Formation of nitrosamines in air (kinetics, mechanism and technical consequences)". Vortrag beim International Symposium "Nitrosamin Research for the Rubber Industry", Leuven (Brüssel), 23.11.1994

A. Blume, G. Wünsch, R. H. Schuster : „Untersuchungen zur Bildung von N-Nitrosaminen bei der Herstellung und Lagerung von Elastomeren. Teil 3".
Kautsch. Gummi, Kunstst., in Vorbereitung

Abstract

Blume, Anke

„Mechanistik und einflußnehmende Parameter der Bildung von N-Nitrosaminen bei der Herstellung und Lagerung von Vulkanisaten“

Die bei der Schwefelvulkanisation von Kautschuken eingesetzten Vulkanisationsreagentien (Beschleuniger, Schwefelspender) spalten zum Teil sekundäre Amine ab, die in Anwesenheit von Stickoxiden zu den im Tierversuch als überwiegend cancerogen erwiesenen N-Nitrosaminen weiterreagieren. Zur gezielten Durchführung Nitrosamin-minimierender oder sogar -vermeidender Maßnahmen in der Arbeitsluft im Hinblick auf die gesetzliche Regelung ist ein möglichst umfassendes Wissen über die Bildungsmechanistik und die darauf einflußnehmenden Parameter nötig.

Es wurde die Nitrosamin-Bildung in der Gasphase untersucht. Die mit drei voneinander unabhängigen Analysemethoden nachgewiesene Bildung von Nitrosaminen verläuft schnell über einen zweistufigen Bildungsmechanismus. Als aktiv nitrosierende Spezies treten in der Luft N_2O_3 , N_2O_4 und in Anwesenheit von Feuchte HNO_2 auf. Die Nitrosierungsreaktion verläuft am schnellsten in Abwesenheit von Feuchte und bei niedrigen Temperaturen. Sekundäre Amine werden mit abnehmendem Molekulargewicht mit höherer Geschwindigkeit nitrosiert, verzweigte schneller als die entsprechenden linearen Verbindungen. Der im Vulkanisat vermutete radikalische Bildungsmechanismus der Nitrosamine wurde durch die Wirksamkeit von Radikalinhibitoren und -initiatoren bestätigt.

Es wurde ein neues Verfahren entwickelt, das neben der Charakterisierung der Füllstoffmorphologie die Absolutbestimmung des NO_x -Gehaltes auf Füllstoffoberflächen ermöglicht. Furnace-Ruße und gefällte Kieselsäuren setzen von den zur Verfügung stehenden NO_x -Mengen im mmol/kg Bereich nur ca. 1/100 als Nitrosierungsagens frei.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse können in Zukunft gezieltere technische Maßnahmen zur Reduzierung des Nitrosamin-Gehaltes durchgeführt werden.