

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

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

zur Erlangung des Grades

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Ing. (FH) German Lucas

geboren am 06. März 1979 in Immenstadt im Allgäu

2011

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

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

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden unter freundlicher Genehmigung der Projektpartner veröffentlicht:

G. Lucas und U. Giese, Hannover:

„Emission Behavior of Peroxide Crosslinked EPDM-Elastomers“

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

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

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

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

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

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

Zusammenfassung

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

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

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

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

Schlagworte: Elastomere, Emissionen, Reduzierungsstrategien

Abstract

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

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

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

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

Key words: elastomers, emissions, reduction strategies

Inhaltsverzeichnis

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

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

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