#### Chemilumineszenz · thermischoxidative Alterung · Effektivität von p-Phenylendiaminen · Alterungsschutzmittelabbau

Die thermisch-oxidative Alterung von Dienkautschuken unterschiedlicher Mikrostruktur wurde mittels Chemilumineszenz (CL) untersucht. Messungen zur Kinetik der Alterungsreaktion an NR und schwefelvernetzten NR weisen auf eine verarbeitungsbedingte Vorschädigung hin. OIT-Werte korrelieren gut mit mechanischen Werten während der Alterung. Weiterhin wurde die strukturabhängige Effektivität von p-Phenylendiaminen und der Verbrauch von 6PPD in BR mittels CL und GC-MS untersucht.

#### Investigation of Thermal Oxidative Aging Processes of Elastomer and the Degradation of P-Phenylenediamines with Chemiluminescence

Chemiluminescence · Thermal oxidative aging · Efficiency of p-phenylene diamines · Antioxidant degradation

The thermal oxidative aging behavior of diene-rubbers was investigated using the chemiluminescence (CL) method. The kinetic measurements of the aging reaction on uncured and cured NR justify a pre-aging effect caused by processing. The OIT values are correlating well with mechanical data during aging. Furthermore the protection effect of p-phenylene diamines related to their structure as antioxidants in BR was investigated. The degradation of 6PPD during aging is moreover evaluated by CL and GC-MS.

<sup>1</sup>Vorgestellt auf dem Forschungsprojekte-Präsentationstag der DKG, 2008 in Fulda

### Untersuchung thermischer und oxidativer Alterungsprozesse von Elastomeren<sup>1</sup>

Verbrauch von p-Phenylendiaminen mit der Chemilumineszenz

Die Langzeitfunktion von Elastomerbauteilen hängt nicht nur von einer mechanischen oder thermischen Belastung bzw. einer chemischen Exposition gegenüber aggressiven Medien ab, sondern wird in der Regel durch oxidative bzw. thermisch-oxidative Alterungsprozesse maßgeblich bestimmt. Gemäß DIN 50035 bzw. IUPAC versteht man unter Alterung eine bedeutende Änderung von physikalischen und chemischen Werkstoffeigenschaften in Abhängigkeit der Zeit [1,2]. Letztere lassen sich durch die allgegenwärtige Sauerstoffexposition von Elastomerbauteilen im Gebrauch nicht verhindern. Makroskopisch führen diese Alterungsprozesse einerseits zu einer Versprödung und Verhärtung der Elastomermatrix, andererseits ist auch ein Erweichen und ein Klebrigwerden der Oberfläche zu beobachten. Letzteres ist vor allem typisch für NRbasierende Elastomere. Beide Phänomene führen letztlich zum Ausfall eines Bauteils. Aus chemischer Sicht werden thermisch-oxidative Alterungsprozesse als ein mehrstufiger radikalischer Mechanismus beschrieben [3-7]: Der erste Schritt, die Initiierung, erfolgt durch eine z.B. über Peroxidreste (Radikalbildner), Wärme, Luftsauerstoff oder durch UV-Licht ausgelöste Radikalbildung an organischen Bestandteilen bzw. am Polymeren. Der zweite Schritt ist die Reaktion der zuvor gebildeten Radikale mit Sauerstoff zu Peroxoradikalen, die zur Wasserstoffabstraktion an einem Polymermolekül befähigt sind. Hierbei entstehen einerseits Makroradikale, andererseits labile radikalisch zerfallende Hydroperoxide. Die Reaktivität der Polymerkette wird hierbei vor allem durch Konzentration vorhandener Doppelbindungen sowie durch die Konzentration und Art der Substituenten bestimmt [8]. Im letzten Schritt wird die Kettenreaktion durch verschiedene Rekombinationsreaktionen beendet, wobei z. B. C-C bzw. C-O-C-Verknüpfungen aus zwei Makroradikalen gebildet werden, was einer Erhöhung der Vernetzungsdichte gleich kommt. Dieses bewirkt die bereits o.a. Versprödung des Werkstoffs. Alternativ können die im ersten Schritt gebildeten Peroxide die Polymerkette in bestimmten Positionen attackieren, wodurch ein Kettenabbau eintritt und sich typische Produkte von Oxidationsreaktionen wie z. B. Carbonyl-, Hydroxyl- oder Epoxidverbindungen bilden. Der Kettenabbau führt zur Klebrigkeit des Materials und kann in Extremfällen bis zu einer viskosen Flüssigkeit hinführen. Beide Reaktionswege konkurrieren in Abhängigkeit der Mikrostruktur des Polymers und der Umgebungsbedingungen miteinander [9, 10]. Zur Vermeidung von Alterungsvorgängen werden in der Regel Alterungsschutzmittel eingesetzt, die in Abhängigkeit ihrer molekularen Struktur und chemischen Reaktivität unterschiedlich gegenüber thermisch-oxidativer Alterung, Ermüdung oder Licht wirksam sind. Im Bereich der oxidativen Alterung werden unter chemisch-mechanistischen Aspekten sogenannte primäre ("chain-breaking") und sekundäre Antioxidantien unterschieden [11]. Die sekundären Alterungsschutzmittel wie z. B. Alkylphosphite oder Thioetherderivate reagieren in einer Redoxreaktion direkt mit Hydroperoxyden unter Bildung entsprechender Oxidationsprodukte [6]. Primäre Alterungsschutzmittel wirken dagegen als Radikalfänger ("Radical Trap") und unterbre-

#### **Autoren**

M. Santoso, Y. Navarro Torrejón, U. Giese, R. H. Schuster, Hannover

Corresponding author Ulrich Giese Deutsches Institut für Kautschuktechnologie (DIK) e. V. Eupener Str. 33 30519 Hannover E-mail: Ulrich.Giese@DIKautschuk.de



# Discover more interesting articles and news on the subject!

## www.kgk-rubberpoint.de



Entdecken Sie weitere interessante Artikel und News zum Thema!

| Kodierung | 1,4-Gehalt<br>(%) | Vinyl Gehalt<br>(%) | Styrol Gehalt<br>(%) | Doppelbindungs-<br>konzentration (mmol/ cm³) |
|-----------|-------------------|---------------------|----------------------|--|
| NR        | 99,9              | 0                   | 0                    | 13,9   |
| BR        | 96,0              | 4,0                 | 0                    | 16,2   |
| SBR 1     | 17,0              | 62,0                | 21,0                 | 2,9  |
| SBR 2     | 33,0              | 46,0                | 21,0                 | 5,7  |
| SBR 3     | 37,0              | 33,0                | 31,0                 | 6,5  |
| SBR 4     | 48,0              | 31,0                | 21,0                 | 8,2  |
| SBR 5     | 57,0              | 33,0                | 10,0                 | 9,6  |
|           |                   |                     |                      |  |

chen den als Kettenreaktion initiierten Alterungsprozess durch die Absättigung des Peroxoradikals durch Wasserstoffabstraktion vom Alterungsschutzmittelmolekül anstelle der Wasserstoffabstraktion vom Polymer. Die hochwirksamen primären Antioxidantien werden unter technischem Aspekt in als nichtverfärbend eingestufte gehinderte Phenole und in die verfärbend wirkenden p-Phenylendiamine (PPDe) und Diphenylamine (DPA) eingeteilt. Zielführende Untersuchungen zur Korrelation zwischen Molekülstruktur und der Effektivität von PPDe zeigen, dass die aryl-alkyl substituierte NH-Gruppe primär für die Reaktionen mit Ozon verantwortlich ist [12, 13]. Die Wirkung als Antioxidant und Ermüdungsschutz geht dagegen von der bis-aryl-substituierten NH-Gruppe aus. Im Vergleich zu PPDe zeigen an Polymere gebundene Alterungsschutzmittel eine schlechtere Wirkung, was auf die fehlende Migrationsfähigkeit zurückzuführen ist. Darüber ist aus systematischen Untersuchungen bekannt, dass PPDe eine vergleichsweise gute stabilisierende Wirkung bei der autokatalytischen oxidativen Wirkung von Schwermetallkomplexen (Kautschukgifte) speziell in NR und SBR besitzen [14].

#### **Ziele und Motivation**

T Plana to ta Kalina la la

Ziel der durchgeführten Untersuchungen ist es allgemein, einen Beitrag zum Verständnis von thermisch-oxidativen Alterungsprozessen und zu deren Mechanismen unter Anwendung einer im Elastomerbereich bisher wenig verwendeten Messmethode, der Chemilumineszenz, zu leisten. Letztere hat sich in ersten Arbeiten bereits als erfolgreich erwiesen [15-18]. Es sollen systematische Erkenntnisse zum Einfluss der Mikrostruktur von Kautschuken, insbesondere bezüglich Doppelbindungskonzentration in der Polymerhauptkette und bezüglich der Konzentration und Art der Seitengruppen erzielt werden. Die Ergebnisse aus Chemilumineszenzmessungen sollen weiterhin mit Änderungen der physikalischen Eigenschaften korreliert werden, um diese Methode weiter zu validieren. Weiterhin ist es

ein Ziel, das Verständnis für die Wirkungsmechanismen von technisch häufig eingesetzten PPDe zu verbessern. Im Einzelnen soll der Einfluss der molekularen Strukturen der PPDe auf den zeitlichen Verlauf eines Verbrauchs durch den Einfluss mit Sauerstoff beschrieben werden. Dabei ist die Untersuchung einer häufig in der Praxis diskutierten schützenden Wirkung von Reaktions- bzw. Intermediärprodukten aus den Alterungsschutzmittel von Interesse.

#### **Experimentelles**

#### Methoden

Chemilumineszenz. Die Chemilumineszenz nutzt die Emission von Lichtquanten, die bei der Stabilisierung eines angeregten Zwischenproduktes freigesetzt werden, welcher im Verlaufe der Oxidation von Polymeren entsteht [15, 16]. Die emittierte Lichtintensität ist eine Funktion der Konzentration der betreffenden chemischen Spezies im angeregten Zustand. Bei der Messmethode wird der OIT-Wert (Oxidation-Induction Time) als Maß für die oxidative Stabilität des untersuchten Materials sowie die Intensität der Lichtemission in Abhängigkeit der Reaktionszeit (I,) gemessen. Je länger der OIT-Wert, desto oxidationsstabiler ist das untersuchte Material. Die Reproduzierbarkeit der OIT-Werte, gemessen an unvernetzten Rohkautschuken wie NR, cis-BR und E-SBR führt zu guten Werten für die rel. Standardabweichung von max. 5,8% [17]. Die Chemilumineszenzmessungen erfolgten im Einzelnen gemäß folgender Parameter: Gerät Cha ailuminor

| Cheminumineszenz Ana-                 |
|---------------------------------------|
| lyzer CL 400 <sup>™</sup> , (Herstel- |
| ler: ATLAS)                           |
| Stickstoff bzw. Sauer-                |
| stoff (Gasvordruck:                   |
| 6,9 $\pm$ 2,0 kPa)                    |
| Isotherm 150°C bzw.                   |
| variabel                              |
| Sauerstoff nach Auf-                  |
| heizphase                             |
| ca. 10 mg , 2 mm Plat-                |
| tendicke                              |
|                                       |

#### 2 Rezeptur vernetzte NR

| Komponente         | Gehalt (phr) |
|--------------------|--------------|
| NR (RSS1) bzw. SBR | 100          |
| ZnO                | 5            |
| CBS                | 1,5          |
| Schwefel           | 1,5          |
| Stearinsäure       | 2            |

*Extraktion*. Die Extraktion der Vulkanisate und Kautschuke wurden als Kaltextraktion mit Aceton über 24 Std. durchgeführt. Bei der Charakterisierung des Verbrauchs von z. B. 6PPD wurde diese parallel zu CL-Messungen mit definierten Lagerzeiten durchgeführt.

Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC-MS). Die GC-MS-Analysen der aufkonzentrierten Extrakte bezüglich Restgehalte an 6PPD und bezüglich der Identifizierung von Reaktionsprodukten wurden unter folgenden Parametern durchgeführt:

| GC: Agilent 597 | 3 |
|-----------------|---|
|-----------------|---|

| Detektor:      | Agilent-Massenselektiver   |
|----------------|----------------------------|
|                | Detektor                   |
| Säule:         | 60m Kapillarsäule Cp-Sil 8 |
| Injektortemp.: | 250°C                      |
| Säulentemp.:   | 40°C, 4 Min. isotherm,     |
|                | Heizrate 10°C/Min, 280°C   |
|                | isotherm                   |
| Probenaufgabe: | 1μl flüssig, Split 1:10    |
| Trägergas:     | Helium                     |

#### Untersuchte Materialien

Bekanntlich ist die Konstitution und Konfiguration für die oxidative Stabilität eines Polymers von großer Bedeutung. Ein entscheidender Parameter ist die Konzentration von Doppelbindungen in der Hauptkette. Entsprechend wurde für OIT-Wertmessungen eine systematische Reihe von SBR Kautschuke mit unterschiedlichen Vinyl- bzw. Styrolgehalten untersucht (vgl. Tabelle 1). Die Probe wurden vor den OIT-Messungen extrahiert, um den Einfluss von üblicherweise enthaltenen Stabilisatoren in den Rohpolymeren zu vermeiden.

Wie für alle chemische Reaktionen ist die Temperatur auch für die thermisch-oxidative Alterung ein entscheidender Parameter. Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die CL-Messungen wurde eine Messreihe an NR (roh und vernetzt) bei 4 verschiedenen Temperaturen (120, 135, 150 °C und 165 °C) durchgeführt. Die Rezeptur für das NR-Vulkanisat ist in Tabelle 2 gezeigt. Die Untersuchung des Effektes von Alterungsschutzmitteln (ASM) in der Chemiluminszenz wurde mit den für zahlreiche Dienkautschuk-Anwendungen typischen ASM auf Basis von p-Phenylendiaminen (PPDe) mit einer konstanten Konzentration von 0,05 mol/dm<sup>3</sup> in cis-BR durchgeführt (vgl. Tabelle 2 und 3).

#### Ergebnisse

#### Einfluss der Mikrostruktur der Rohpolymere Oxidationsinduktionszeit (OIT)

Die Korrelation zwischen OIT-Werte und der Konzentration der Doppelbindungen in der Hauptkette und der Temperatur ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Auswertung der OIT-Werte als Funktion der Temperatur und der Doppelbindungskonzentration führt jeweils zu einer exponentielle Funktion, wobei OIT mit steigender Anzahl der Doppelbindungen deutlich abnimmt.

Die Messung von OIT-Wert an EPDM als extremes Beispiel (keine Doppelbindung in der Hauptkette) mittels Chemilumineszenz führt bei 150 °C zu einem OIT-Werte von ca. 9,5 Stunden was mit der aus den Daten der Abbildung 1 abgeleiteten mathematischen Beziehung zwischen OIT-Wert und Doppelbindungszahl "OIT (h/150 °C) = 9 exp (0,2× [C=C])" korreliert. Mit Hilfe dieses Zusammenhangs ist es möglich, die OIT-Werte bei bekannter Mikrostruktur des Polymeren vorherzusagen. Aus temperaturabhängigen Messungen lassen sich zusätzlich die Aktivierungsenergie (Ea) und die Geschwindigkeitskonstanten der Oxidationsreaktion auf Basis der OIT-Werte bestimmen [17].





#### 2 Temperaturabhängigkeit der CL-Kurven von (a) rohem NR [15] und (b) vernetztem NR

#### 3 Eingesetzte Alterungsschutzmitteln

| Тур         | Name   | Struktur | Handelsname |
|-------------|--|----------|-------------|
| Alkyl-Alkyl | N-N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin                | N-\      | TMPD*       |
|             | N-N'-Bis-(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin   |          | 77PD        |
| Alkyl-Aryl  | N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin           |          | IPPD        |
|             | N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin |          | 6PPD        |
| Aryl-Aryl   | N,N'-Ditolyl-p-phenylendiamin                    |          | DTPD        |

\* wird nicht in der Praxis benutzt

#### **Einfluss der Temperatur**

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die CL-Messungen wurde eine Messreihe an Rohkautschuk NR und an schwefelvernetzten NR gemäß Tabelle 2 im Temperaturbereich von 120 bis 165°C durchgeführt. Mit der Erhöhung der Messtemperatur ergibt sich eine exponentielle Abnahme der OIT-Werte bei gleichzeitiger Erhöhung der max. Intensität des Messsignals (Maximum der CL-Kurve). Der Anstieg der Messkurven verläuft steiler bei schmalerem Peak (vgl. Abb. 2).

Die Auftragung der OIT-Werte über der reziproken Temperatur gemäß Arrhenius führt zu Geraden, deren Steigung zur OIT-Vorhersage genutzt werden kann (vgl. Abb. 3).

Beispielhaft sind aus den Beziehungen in Abbbildung 3 extrapolierte OIT-Werte in Tabelle 4 zusammengestellt.

Bezüglich der OIT-Werte ist festzustellen, dass die OIT-Werte von vulkanisiertem NR bei gleicher Temperatur kürzer sind als die von nicht vernetzten NR. Gleiches gilt auch für hier nicht gezeigte gemessene SBR- und EPDM-Vulkanisate. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die Polymere im Fall des Vulkanisats durch die mit Scherung und einer gewissen Temperaturbelastung verbundenen Misch- und Vulkanisationsprozesse eine Vorschädigung aufweisen.

#### Korrelation von OIT-Werten mit physikalischen Eigenschaften

Um die Plausibilität der CL-Messung zu kontrollieren und auch die Möglichkeit zeitaufwändige Lagerversuche in Verbindung mit physikalischen Messungen durch CL-Messungen zu ersetzen, ist es notwendig eine Korrelation von CL-Messung mit physikalischen Eigenschaften des Materials, z.B. Reißdehnung und Reißfestigkeit zu untersuchen. NR- und SBR-Vulkanisate (gemäß Tabelle 2 mit 20 phr Kieselsäure) wurden bei gleicher Temperatur wie in der CL-Messung, d. h. bei 120 °C, künstlich im Umluftofen gealtert. In definierten Zeitabständen wurde Material aus der Alterung Zug-Dehnungsmessungen unterzogen. Die Korrelation zwischen CL-Signal und dem Abfall der Reißdehnung und Reißfestigkeit als Funktion der Lagerzeit bei 120 °C ist der Abbildung4 zu entnehmen. Wenn man den Abfall der Reißdehnung betrachtet, gibt es zwei Phasen. Am Anfang nimmt die Reißdehnung linear ab. Dieser Bereich korreliert mit der CL-Kurve bis zum Zeitpunkt des Signalanstiegs. Im Bereich "OIT" bis zum Maximum der Signalintensität fällt die Kurve der Reißdehnung und der Reißfestigkeit extrem ab.





Der extreme Abfall der Reißdehnung und der Reißfestigkeit infolge der mit dem Alterungsprozess verbundenen Versprödung bzw. Kettenspaltung des Polymeren korreliert gut mit dem Verlauf der CL-Kurve. Diese Phänome beobachtet man weiterhin bei der Korrelation von Spannungs-Relaxations Messungen mit CL-Signalen [18].

#### Effektivität von p-Phenylendiaminen

Auffällig ist, dass die CL-Kurven von cis-BR mit Alterungsschutzmittel (ASM) im Unter-

schied zum Referenzmaterial (Rohkautschuk) zwei Signale aufweisen (vgl. Abbildung 5). Das erste Signal erscheint zu Beginn der Reaktion, dass zweite kommt sehr viel später, wobei die exakte Lage von der Art des ASM abhängt.

Die Stabilität des Polymers wird durch ASM erwartungsgemäß erhöht (zweites Signal). Ausgehend vom zweiten Signal bzw. den zughörigen OIT-Werten ergibt sich folgende Reihung in der Effektivität des Alterungsschutzmitteltyps bei jeweils gleicher

| OIT-Werte gemaß Arrhenius -Auftragung |                  |                       |  |
|---------------------------------------|------------------|-----------------------|--|
| Temperature<br>(°C)                   | OIT<br>(NR, roh) | OIT<br>(NR, vernetzt) |  |
| 200                                   | 8 Minuten        | 5 Minuten             |  |
| 120                                   | 36 Std.          | 6,5 Std.              |  |
| 60                                    | 1,5 Jahre        | 2,5 Monate            |  |



molarer Konzentration: TMPD << IPPD ≅ 77 PPD < 6PPD < DTPD. Die Untersuchung der Wirkung von verschiedenen PPDe in Abhängigkeit der Doppelbindungskonzentration wurde an verschiedenen unvulkansierten Kautschuken fortgesetzt. Insgesamt haben die ASM keinen Einfluss auf die Reihung der OIT-Werte. Die in BR gemessene Reihenfolge der Effektivität der ASM gegen thermisch-oxidativen Alterung gilt auch für andere Dienkautschuke. Die Ursache der Effektivitätsunterschiede der ASM ist einerseits auf ihre Diffusionsfähigkeit und andererseits auf ihre molekulare Struktur und der daraus beeinflussten Reaktivität gegenüber Sauerstoff zurückzuführen. Mechanistisch ist davon auszugehen, dass die Reaktivität bzw. das Abstraktionsvermögen für den Wasserstoff vom Stickstoff und die damit verbundene Stabilität des entstehenden Radikals mitentscheidend sind. Hierfür sind wiederum elektronische Effekte der Substituenten am Stickstoff maßgebend [13, 14]. Phenylgruppen wirken sich auf Grund der möglichen Delokalisation von Elektronen stabilisierend auf das als Zwischenprodukt gebildete Radikal als Fänger für Sauerstoff aus, wie sich an der hohen Effektivität des DTPD erkennen

lässt. Der Effektivitätsunterschied zwischen den aliphatisch substituierten Typen IPPD und 6PPD lässt sich unter anderem auf ihr unterschiedliches Migrationsverhalten in der Polymermatrix zurückführen. Das 6PPD besitzt eine längere Alkylgruppe, was zu einer im Vergleich zu IPPD verlangsamten Diffusion zur Oberfläche führt. Gleiches gilt auch für das aromatisch substituierte DTPD.

#### Verbrauch von 6 PPD

Um die Wirkung der Alterungsschutzmittel (ASM) im Detail zu verstehen, besonders unter Berücksichtigung des Verlaufs der CL-Kurve, sind weitere Untersuchungen mittels Extraktion und Chromatographie mit Identifizierung von Reaktionsprodukten und Quantifizierung des Verbrauchs von Alterungsschutzmitteln erforderlich. Zu diesem Zweck wurden Proben von unvulkanisiertem BR mit je 0,05 mol/dm<sup>3</sup> 6PPD in der CL-Apparatur gealtert und nach bestimmten mit der CL-Kurve korrelierenden Zeiten aus der CL-Messung herausgenommen sowie mit Aceton für 24 Stunden kalt extrahiert. Die Extrakte wurden mittels GC-MS untersucht, um den Verbrauch an 6 PPD zu charakterisieren. Die registrierten Flächen der

6PPD-Peaks sind in Verbindung mit dem Verlauf der CL-Kurve in Abbildung 6 a dargestellt. Anzumerken ist, dass die Probeneinwaagen und die Extraktvolumina jeweils vergleichbar waren. Die Peakflächen nehmen im Verlauf der Exposition in der CL exponentiell im Bereich des Zeitraums des 1. breiten Signals stark ab (Abb. 6a). Weiterhin führt die logarithmische Auftragung der Peakfläche des 6 PPDs über der Zeit zu einem linearen Zusammenhang (Abbildung 6b), d. h. die Reaktionskinetik ist mit einem Zeitgesetz erster Ordnung zu beschreiben.

Die Auswertung der GC-MS-Chromatogramme (vgl. Abbildung 7) der Extrakte zu verschiedenen Alterungszeiten in der CL-Apparatur bei 150 °C führt u. a. zu dem Ergebnis, dass bei 15 Std. Lagerzeit kein 6 PPD mehr nachweisbar ist (Abb. 7c). Neben zahlreichen Kohlenwasserstoffen und einigen Blindwerten des Extraktionsmittel ergibt sich bei 10 Std. ein zusätzliches Signal bei einer Retentionszeit (Rt) von 33,1 Minuten (Abb. 7b), nach 15 Std. Lagerzeit ergibt sich ein weiteres bei 36,4 Minuten (Abb. 7c).

Die Auswertung der Massenspektren der zusätzlich detektierten Signale zeigt, dass es sich hier um Addukte vom 6PPD handelt. Die Abbildung 8 zeigt repräsentativ die Auswertung des Spektrums des entsprechend auf ein Reaktionsprodukt des 6PPD zurückzuführenden Peaks bei 36,4 Minuten.

Typisch für die Grundstruktur des p-Phenylendiamins des 6 PPD sind die Masse 167 m/z, 169 m/z (Diphenylamin) und 183 m/z (p-Phenylendiamin). Die Molmasse des 6PPD beträgt 268 g/mol. Die Masse 267 m/z zeigt damit, dass die identifizierte Komponenten bei Rt 36,4 Minuten ein Addukt des 6 PPD sein muss. Mit einer Molmasse von 324 g/mol ist die Substanz als N-(1,3-dimethylbutyl)-N`-(di-phenylamin)-propansäureamid zu identifizieren.



6 CL-Messkurve von BR/ 6PPD bei 150 °C in Korrelation mit den Peakflächen von 6PPD aus der GC-MS Analyse als Funktion der Zeit (a) bzw. als In Peakfläche als Funktion der Zeit (b)



#### 6 Massenspektrum des 6PPD-Reaktionsproduktes bei Rt von 36,4 Minuten

Das Spektrum des 1. Reaktionsproduktes (Rt von 33,1 Minuten) zeigt analoge Fragmente, allerdings liegt die Molmasse nicht bei 324 g/mol sondern bei 296 g/mol. Die Identifizierung des "Formyl 6 PPD", welches auch als N-(1,3-dimethylbutyl)-N`-(di-phenylamin)-formamid bezeichnet werden kann, bestätigt auch Literaturdaten [20].

#### Danksagung

Der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft, e. V. gebührt Dank für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes. Ebenso danken die Autoren Fa. Lanxess und Fa. DOW Chemicals für die Bereitstellung der Polymere.

#### Autoren

Marcus Santoso, wissenschaftlicher Mitarbeiter, Yolanda Navarro Torrejón, wissenschaftliche Mitarbeiterin am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie (DIK) e.V., Ulrich Giese, Abteilungsleiter der Elastomer Chemie am DIK e.V. und Robert H. Schuster, Direktor des Deutschen Instituts für Kautschuktechnologie (DIK) e.V.

#### Literatur

- [1] DIN 50035 Blatt 1 (1972)
- [2] IUPAC Recommendations Definitions of Terms Relating to Degradation Ageing, and Related Chemical Transformations of Polymers(1996)
- [3] G. Scott, Chemistry and Industry 16 (1963) 271
- [4] G. Scott: Mechanismen of Polymer Degradation and Stabilisation, Elsevier Applied Science, London-New York, 1990, 170
- [5] A. Hoff, S. Jacobsson, Journal of Applied Science 27 (1982) 2539
- [6] G. Scott: Developments in Polymer Stabilisation, Applied Science Publishers LTD, London 1981, 145
- [7] G.A.Russell, J.Am. Chem. Soc. **79** (1957) 3871
- [8] M.v.Duing, Rubber Chemistry Technol. 76 (2003) 132

- [9] P.M.Norling, Rubber Chemistry Technol. 38 (1965) 1198
- [10] R. W. Keller, Rubber Chem. Technol. 58 (1985) 637
- [11] A.G.Ferradino, Rubber Chemistry Technol. **76** (2003) 694
- [12] H.-W.Engels, Kautschuk Gummi Kunstst. 47 (1994) 12
- [13] D.Brück, H.-W.Engels, Kautschuk Gummi Kunstst. 44 (1991) 1014
- [14] D.Brück, St.David, Kautschuk Gummi Kunstst. 47 (1994) 744
- [15] A. M. Gracía-Campaña, W. R. G. Baeyens, L. Cuadros-Rodríguez, F. Alés Barrero, J. M. Bosque-Sendra, and L. Gámiz-Gracia, Current Organic Chemistry 6 (2002) 1
- [16] L. Zlatkevich: Chemiluminescence in Evaluating Thermal Oxidative Stability in Luminescence Techniques in Solid State Polymer Research (Ed. L. Zlatkevich) Marcel Dekker, Inc. New York (1989) 135.
- [17] M.Santoso, U.Giese, R.H.Schuster, Kautschuk Gummi Kunstst. 60 (2007) 19
- [18] M.Santoso, S.Ronan, T.Alshuth, U.Giese, R.H.Schuster, eingereicht KGK
- [19] D.F.Parra, M.T.De, A.Freire, M.-A.De Paoli, J.App. Polym. Sci. **75** (2000) 670.
- [20] R.H.Krüger, C.Boissiere, K.Klein-Hartwig, H.J.Kretzschmar, Food Additives and Contaminants **10** (2005) 968

