

Metoder og procedurer for reduktion af uønskede stoffer i gummiprodukter

Nils H. Nilsson

Teknologisk Institut

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING	7
SUMMARY	13
1 INDLEDNING	17
2 ANALYSE AF GUMMI	19
2.1 GENERELT OM KEMISK ANALYSE AF GUMMI	19
2.1.1 <i>Prøveforberedelse</i>	19
2.1.2 <i>Chromatografiske og spektroskopiske analysemetoder</i>	19
2.1.3 <i>Tyndlagschromatografi (TLC)</i>	20
2.1.4 <i>Gaschromatografi med massespektroskopisk detektion (GC/MS)</i>	20
2.1.5 <i>Røntgenanalyse (EDX)</i>	21
2.1.6 <i>Infrarød spektroskopi (IR; FTIR)</i>	21
2.1.7 <i>Andre analyseteknikker</i>	22
3 TLC – SCREENINGSANALYSER OG KONTROLANALYSER VED RØNTGEN, INFRARØD OG GASCHROMATOGRAFISK (GC/MS) ANALYSE	23
3.1 INDLEDNING	23
3.2 UDVÆLGELSE AF TYNDTLAGSCHROMATOGRAFISKE METODER TIL SCREENINGEN FOR KEMISKE INDHOLDSSTOFFER	23
3.3 GUMMIBLANDINGER, VULKANISEREDE OG UVULKANISEREDE, UDVALGT TIL ANALYSE	23
3.4 PRØVEFORBEREDELSE OG EKSTRAKTIONSUDBYTTER	24
3.5 TLC ANALYSE SYSTEMER, VISUALISERINGSMETODER OG ANVENDTE REFERENCESTOFFER	25
3.5.1 <i>Referencestoffer til TLC screeninger</i>	26
3.5.2 <i>Eksempler på visualisering af stofgrupper ved anvendelse af sprayreagenser</i>	27
3.6 ANALYSERESULTATER FRA TLC-SCREENINGERNE	28
3.7 KONTROLANALYSER	28
3.8 KONTROLANALYSER	29
3.8.1 <i>Røntgenanalyse</i>	29
3.8.2 <i>Infrarød analyse</i>	29
3.8.3 <i>GC/MS analyse</i>	30
3.9 DELKONKLUSION PÅ BAGGRUND AF KONTROLANALYSERNE	31
4 MINIKURSUS I TYNDTLAGSCHROMATOGRAFI	32
4.1 TLC KURSUS FOR DELTAGENDE VIRKSOMHEDER	32
4.2 CHROMATOGRAFISKE OG SPEKTROSKOPISKE METODER TIL ANALYSE AF GUMMI	32
4.3 MILJØPROBLEMATISKE STOFFER OG PRINCIP FOR SUBSTITUTION	32
4.4 KRAVSPECIFIKATION I RELATION TIL MILJØPROBLEMATISKE STOFFER	32

4.5	OMKOSTNINGER TIL Udstyr og reagenser til TLC- SCREENING	33
5	RESULTATVURDERING OG KONKLUSIONER	34
6	REFERENCER	35

Forord

Projektet "Metoder og procedurer for reduktion af uønskede stoffer i gummiprodukter" er udført i perioden 1. februar 2004 til 1. februar 2005. Nærværende rapport beskriver resultaterne af undersøgelserne.

Projektet er udført af teknologisk Institut, Materialedivisionen i samarbejde med Grundfos A/S og Olet Industrigummi A/S. Projektansvarlig for Teknologisk Institut har været lic.scient. Nils H. Nilsson, som samtidig har fungeret som Instituttets kontaktperson over for Miljøstyrelsen.

Ansvarlig for laboratorieanalyserne har været Paul Lyck Hansen, Nils H. Nilsson og Birthe Momme Pedersen.

Projektet har haft til formål at belyse, om man ved anvendelse af simple screeningsanalyser baseret på tyndtlagschromatografi (TLC) og farvereaktioner kan analysere gummi for miljøproblematiske stoffer. Det vil have betydning for gummiindustriens egenkontrol af gummiblandinger, idet udstyr til TLC er prisbilligt og enkelt, ligesom analyserne er ukomplicerede at udføre.

Sammenfatning

Nye muligheder for at udvikle miljøvenlige gummiprodukter

Manchet

Gummiindustrien i Danmark har fremover mulighed for lettere at udvikle og dokumentere miljøvenlige og sikre produkter. Analyseteknikken, der gør det muligt, kaldes tyndtlagschromatografi (TLC). Metoden er baseret på adskillelse af tungtflygtige gummikemikalier på et adsorberende materiale ved hjælp af en væske og kapillarkraft. Metoden er blevet udviklet i projektet "Metoder for reduktion af uønskede stoffer i gummiprodukter". TLC-metoden er så simpel og billig at udføre, at industrien selv kan foretage screening for miljøproblematiske stoffer. Metoden er sammenlignet med andre analyseteknikker, så både fordele og begrænsninger er belyst.

Baggrund og formål Titel Gummi er meget mere kompleks kemi end plast

Gummimaterialer skal i modsætning til plastmaterialer vulkaniseres for at blive formstabile. Vulkaniseringen kan sammenlignes med en bageproces. Ved vulkaniseringen bindes gummiets molekyllæder til hinanden og opnår elasticitet.

Derfor tilsættes der vulkaniseringsmidler og accelerators til gummiblandinger. Udvalget af accelerators er meget stort. Nogle er komplicerede svovlforbindelser, andre er aminer eller kondensationsprodukter med aminer, og en sidste gruppe er peroxider.

For gummi til fødevarekontakt er der krav om, at der ikke må være peroxidrester tilbage, og i andre tilfælde, fx narresutter, kan der være krav om, at der ikke må dannes nitrosaminer, som kan stamme fra kvælstofholdige accelerators. Der kan også være begrænsninger for visse accelerators, der er under mistanke for at være kræftfremkaldende.

Der tilsættes også andre gummikemikalier til gummiet. Det kan være antioxidanter og antiozonanter, der har til formål at forsinke nedbrydning af gummiet.

Endelig tilsættes der ofte blødgøringsmidler for at regulere hårdheden af gummi.

For stoffer som anvendes til at forhindre nedbrydning af gummiet eller til at gøre det blødt, er der kemiske forbindelser, der kan være uønskede i sundhedsmæssig henseende, eksempelvis phthalater.

Nærværende projekt har haft til formål at undersøge, om man i gummiindustrien ved hjælp af en simpel analysemetode baseret på tyndtlagschromatografi (TLC) kan kontrollere sine gummiblandinger for uønskede stoffer, og sikre sig, at blandingerne er ens fra leverance til leverance. Undersøgelsen har omfattet både uvulkaniserede gummiblandinger, såkaldte compounds og gummier, der er vulkaniseret for at se, om der sker omdannelse i processen.

Der har ligeledes indgået forskellige gummityper og vulkaniseringssystemer i undersøgelserne.

Undersøgelsen Titel: Udvikling og afprøvning af enkel metode til kemien i gummi

Projektet er gennemført af Teknologisk Institut sammen med Grundfos A/S og Olet Industrigummi A/S. Industrien har leveret prøverne til projektet, medens Teknologisk Institut har gennemført analyseprogrammet og undervist virksomhederne i TLC-analyse og principper for substitution af kemikalier.

Undersøgelsen har omfattet kontrolanalyser. Følgende analyser har været benyttet: røntgenanalyse, infrarød analyse og gaschromatografi med massespektroskopisk detektion. Røntgenanalysen giver supplerende oplysninger om de kemiske grundstoffer, der er i prøven, eksempelvis tungmetaller. Den infrarøde analyse giver et "fingerprint" af summen af de organiske stoffer, der er tilsat gummiet, og endelig er den gaschromatografiske metode specielt egnet til påvisning af meget små mængder af kemiske stoffer i gummiet.

Hovedkonklusioner Titel: TLC analyse kan give nyttig information om kemien i gummi

På baggrund af en litteratursøgning er fire forskellige TLC-analysemetoder blevet valgt ud som de mest lovende. Metoderne er afprøvet på ekstrakter af såvel uvulkaniserede som vulkaniserede gummiprøver. Samtidig er forskellige metoder til at synliggøre (visualisere) de kemiske stoffer efter adskillelse blevet afprøvet.

På baggrund af TLC-screeningerne sammenholdt med resultaterne fra kontrolanalyserne kan det konkluderes, at:

Den bedste visualiseringsmetode er det såkaldte Gibb's reagens, som fremkalder karakteristiske farver for de forskellige gummikemikalier. Men også visualisering med kobbersulfat eller jod bidrager til at fastlægge, hvilken type gummikemikalie man har med at gøre.

Metoderne er gode til at afgøre, om recepten for en gummi er den samme fra leverance til leverance med hensyn til indhold af organiske kemiske stoffer.

Metoden er velegnet til at vurdere, hvilket acceleratorsystem der er anvendt i den pågældende receptur, hvis der er tale om svovlvulkaniseret gummi.

Metoden er særdeles velegnet til at screene for tilsatte antiozonanter og antioxidanter.

Metoden er ikke egnet til vurdering af peroxidvulkaniserede gummiprøver for restindhold af peroxid eller omdannelsesprodukter fra peroxidet dannet under reaktionen, eksempelvis acetofenon (der lugter ubehageligt) fra dicumylperoxid.

Metoden er ikke følsom nok til at kunne vurdere organiske stoffer på sporniveau, eksempelvis PAH'er eller nedbrydningsprodukter fra acceleratorerne, eksempelvis nitrosaminer.

Metoden er begrænset anvendelig til bestemmelse af typen af esterblødgørere. Her er den infrarøde analyse eller den gaschromatografisk massespektroskopiske (GC/MS) ubetinget at foretrække. GC/MS kan skelne forskellige nærtbeslægtede phthalatblødgørere fra hinanden i modsætning til den infrarøde metode.

Metoden er ikke egnet til bestemmelse af grundstoffer i prøverne eksempelvis tungmetaller.

Ved at sammenholde TLC-screeningerne og kontrolanalyserne for gummiprøver, hvor recepten har været kendt, er der ikke konstateret uoverensstemmelse med leverandørens oplysninger.

For siliconegummi og fluorgummi er mængden af ekstrakt til analyse meget lavt, og der opnås ikke TLC-chromatogrammer, der kan bruges til karakterisering af disse gummityper.

Projektresultater

Udvælgelse af TLC metoder

TLC er en metode, hvor man udnytter, at stoffer vandrer med forskellig hastighed på en glasplade belagt med et adsorberende materiale. I denne undersøgelse er anvendt kiselgel, som er et polært materiale fremstillet fra sand. Vandringer finder sted fra påsætningsstedet ved at man lader en væske (solvent) vandre op til påsætningsstedet for prøven og 10-15 cm videre ved hjælp af kapillarvirkning.

Teknologisk Institut har gennem litteratursøgning fundet fem relevante referencer for TLC-analyse af gummi. Efter indledende undersøgelser blev fire TLC-systemer valgt ud til screeningerne. Valget skete på baggrund af analyse af en række gummikemikalier og ved anvendelse af aktuelle gummiblandinger til sammenligning.

Grunden til, at det er nødvendigt at anvende flere forskellige TLC-systemer, er, at gummikemikalier kan være meget forskelligt kemisk opbygget. De kan derfor have meget forskellig polaritet. Polariteten er indirekte et udtryk for et molekyles egenskaber i forhold til vand og fedtstoffer. Jo mere polært gummikemikaliet er, jo mere polært skal det solvent være, som anvendes til at trække kemikaliet med sig ved vandringer op gennem pladen. Omvendt

anvendes der mere upolære solventer til at få mere fedtlignende stoffer til at vandre, det gælder for en række blødgøringsmidler og antioxidanter.

Visualisering

En række kemiske stoffer er farveløse, og det kan derfor være nødvendigt at fremkalde en farvereaktion for at kunne se stofferne. En simpel metode er at belyse TLC-pladen med ultraviolet lys, idet nogle stoffer da kan ses. For andre stoffer er det nødvendigt med en kemisk reaktion. Det kan for eksempel være en iltning eller en reaktion, der giver en karakteristisk farve til stoffet ved kompleksdannelse. Flere metoder har været anvendt i projektet. Den mest universielle metode er baseret på et reagens, der kaldes Gibb's reagens. Det giver karakteristiske farver med en række acceleratorer og antioxidanter. Men også anvendelse af jod og kobbersulfat kan give karakteristiske farver som letter identifikationen af stofferne.

TLC-analyser

Der er gennemført TLC-analyser på en række forskellige gummityper fra de deltagende virksomheder. Prøverne har både været uvulkaniseret og færdigvulkaniseret. Resultaterne viser, at der er meget lille forskel på chromatogrammerne for henholdsvis uvulkaniseret og vulkaniseret prøve. En sammenligning med referencestoffer for gummi, hvis recept er kendt, stemmer overens med angivelserne i recepten.

Undersøgelsen viser, at især svovlvulkaniserede gummityper og gummityper med tilsatte antioxidanter eller antiozonanter er egnede til karakterisering ved TLC. Det gælder for EPDM, SBR og nitrilgummi (NBR). Men også for chloroprengummi (Neopren, CR) kan der fås vigtig information. Således kan det fastslås, at chloroprengummityperne, der er undersøgt, ikke indeholder vulkaniseringsmidlet ETU, som er mistænkt for at være kræftfremkaldende. Det er muligt at konstatere, om der er anvendt acceleratortyper, der kan danne nitrosaminer. Flere af de mere flygtige nitrosaminer er kræftfremkaldende. De må således ikke kunne påvises i gumminipler til sutter.

Det har vist sig, at TLC-metoderne ikke er velegnet til karakterisering af blødgøringsmidler og peroxider eller omdannelsesprodukter fra peroxider. Her er det nødvendigt med andre analysemetoder. Det samme gælder for grundstofsammensætning.

Kontrolanalyser

Der er foretaget udvalgte kontrolanalyser ved andre analyseteknikker for at opnå supplerende viden om de undersøgte gummiblandinger.

Anvendelse af alternative analysemetoder er nødvendigt, når man ønsker viden om:

- Grundstofsammensætning
- Blødgøringsmidler
- Organiske stoffer, der er til stede på sporniveau.

Grundstofanalyse kan foretages ved røntgenspektroskopi. Her kan evt. tungmetaller detekteres (arsen, tin, nikkel, cadmium, bly). De to undersøgte prøver af chloroprengummi indeholdt ingen tungmetaller.

Typen af blødgøringsmidler kan fastlægges ved den infrarøde analyse. Det skyldes, at blødgøringsmidlerne har forskellige resonansfrekvenser i det infrarøde spektralområde. Det er således muligt at skelne mellem blødgørertyperne mineralolier, esterbaserede og alkylsulfonsyreestere af fenol, som alle finder anvendelse i gummi. Skal der skelnes mellem isomere typer af blødgøringsmidler, eksempelvis DNOP og DEHP, er det nødvendigt med en GC/MS-analyse.

Organiske sporstoffer, der kan bringes på dampform, kan påvises ved GC/MS-analyse. Det gælder eksempelvis PAH'er, aromatiske aminer, fx anilin og omdannelsesprodukter fra acceleratore, eksempelvis svovlkulstof.

De niveauer, der er målt for PAH-indhold i udvalgte prøver, er meget lave i forhold til den mængde, der i gennemsnit findes i bildæk. Den højeste mængde af benz(a)pyren er således 0,3 ppm. I dæk er indholdet typisk 1-2 ppm.

Summary

New possibilities of developing environmentally friendly rubber products

In future the Danish rubber industry will be able to facilitate the development and documentation of environmentally friendly and safe products. The analytical technique that makes this possible is called Thin Layer Chromatography (TLC). The method is based on the separation of low-volatility rubber chemicals on an adsorbent material using a fluid and capillary effect. The method was developed in connection with the project entitled "Methods for the reduction of unwanted substances in rubber products". The TLC method is simple and inexpensive enough to allow the industry itself to carry out screening for environmentally problematic substances. The method has been compared to other analytical techniques, and advantages as well as limitations have been examined.

Background and purpose

Unlike plastics, rubber materials must be vulcanized in order to become dimensionally stable. Vulcanization can be compared to a baking process. During vulcanization the molecular chains of the rubber are bonded together to achieve elasticity.

Therefore, vulcanization agents and promoters are added to rubber mixtures. The range of promoters is very wide. Some are complex sulphur compounds, others are amines or condensation products containing amines, and the last group consists of peroxides.

Rubber for food contact is required not to contain any residual peroxide, and for other products, such as dummies for babies, there may be a requirement that no nitrosamines must be formed. In addition, there may be limitations regarding certain accelerators suspected of being carcinogenic.

Other rubber chemicals are added to the rubber as well, for instance antioxidants and antiozonants the purpose of which is to delay degradation of the rubber.

Finally, softening agents are often added in order to control the hardness of the rubber.

As regards substances used to prevent degradation of the rubber or to soften it, there are chemical substances that may be unwanted from a health perspective, such as phthalates.

The purpose of this project was to examine whether the rubber industry could use a simple analytical method based on Thin Layer Chromatography (TLC) to prevent unwanted substances in its rubber mixtures and ensure uniform rubber quality. The study included both non-vulcanized rubber mixtures, so-

called compounds, and vulcanized rubber in order to see whether any conversion takes place during the process.

The study has involved various rubber types and vulcanization systems.

Developing and testing a simple method to establish the chemical properties of rubber

The project was carried out jointly by the Danish Technological Institute and two representatives of the rubber industry. The industry supplied the samples for the project, whereas the Technological Institute headed the study programme and trained the companies in TLC analysis and the principles governing the substitution of chemicals.

The study included check analyses. The following types of analysis have been employed: X-ray analysis, infrared analysis and gas chromatography based on mass spectroscopy detection. The X-ray analysis provides complementary information about the chemical elements in the sample, such as heavy metals. The infrared analysis gives a "fingerprint" of the sum of the organic substances added to the rubber. And, finally, the gas chromatography method is particularly suitable for the determination of very small quantities of chemical substances in the rubber.

TLC analysis can provide useful information about the chemical properties of rubber

Following a literature search, four promising TLC analysis methods were selected. The methods were applied to extracts of both non-vulcanized and vulcanized rubber samples. In addition, various methods aimed at visualising the chemical substances after separation were tested.

On the basis of the TLC screenings and the results from the check analyses, we can draw the following conclusions:

The best visualisation method is the so-called Gibb's reagent, which causes characteristic colours to appear for the different rubber chemicals. In addition, visualisation using copper sulphate or iodine contributes to determining the type of rubber chemical that you are dealing with.

The method is useful when determining whether the recipe for a certain rubber is the same for various batches as regards the content of organic chemical substances.

The method is suitable when assessing the accelerator system used in the recipes in question when dealing with sulphur-vulcanized rubber.

The method is particularly suitable for screening for added antiozonants and antioxidants.

The method is not suitable for the analysis of peroxide-vulcanized rubber samples to detect peroxide residues or conversion products from the peroxide formed during reaction, such as acetophenone (with an unpleasant smell) from dicumyl peroxide.

The method is not sufficiently sensitive to assess organic substances at tracing level, such as PAH or decomposition products from the accelerators, such as nitrosamines.

The method has limited applicability when determining the type of ester softeners. In this case the infrared analysis or the gas chromatographic mass spectroscopy (GC/MS) analysis is definitely the preferred method. GC/MS can differentiate different, closely related phthalate softeners from each other, unlike the infrared method.

The method is not suitable for the determination of elements in the samples, such as heavy metals.

When comparing the TLC screenings and the check analyses for rubber samples with a known recipe, no discrepancies have been found in relation to the information provided by the supplier.

As regards silicone rubber and fluorine rubber, the amount of extract for analysis was very limited, and we did not obtain any useful TLC chromatograms for the characterisation of these rubber types.

Project results

Selection of TLC methods

TLC is used to detect substances as they travel at different speeds on a glass plate covered with an adsorptive material. In this study we used silica gel, which is a polar material made from sand. In the process a fluid (solvent) travels up to the sample application point and 10-15 cm onwards due to the capillary effect.

Through literature searches the Danish Technological Institute has found five relevant references for TLC analysis of rubber. Following our initial studies we selected four TLC systems for the screenings. The selection was based on analyses of a number of rubber chemicals and the use of actual rubber mixtures for comparison.

The reason why it is necessary to use several different TLC systems is that rubber chemicals may be very different as regards chemical structure. Consequently, they may vary a lot as regards polarity. Polarity reflects the properties of a molecule in relation to water and fatty substances. The more polar the rubber chemical is, the more polarity is required in the solvent used to draw the chemical as it travels through the plate. Conversely, we use less polar solvents to make more fatty substances travel; this applies to a number of softening agents and antioxidants.

Visualisation

A number of chemical substances are colourless, so it may be necessary to induce a colour reaction in order to see these substances. A simple method consists of lighting up the TLC plate using ultra-violet light, making some of the substances visible. Other substances require a chemical reaction, e.g. oxidation or a reaction that gives the substance a particular colour through complexing. Several methods have been employed in the project. The most universal method is based on the so-called Gibb's reagent. It induces characteristic colours to a number of accelerators and antioxidants. But the use of iodine and copper sulphate can also provide characteristic colours that facilitate substance identification.

TLC analyses

We carried out TLC analyses on a number of different rubber types supplied by the participating companies. The samples included both non-vulcanized

and vulcanized rubber. The results show very little difference between the chromatograms for non-vulcanized and vulcanized samples. Comparisons with reference substances for rubber, the recipe of which is known, are consistent with the specifications in the recipe.

The study shows that sulphur-vulcanized rubber types (in particular) and rubber types with antioxidants or antiozonants added are suitable for characterisation using TLC. This applies to EPDM, SBR and nitrile rubber (NBR). But important information can also be found for chloroprene rubber (Neoprene, CR). We have determined that the chloroprene rubber types examined do not contain the vulcanization agent ETU, which is suspected of being carcinogenic. It is possible to ascertain whether accelerator types have been used which can form nitrosamines. Several of the more volatile nitrosamines are carcinogenic. Consequently, they must not be found in rubber nipples used in dummies for babies.

It has been found that the TLC methods are not suitable for the characterisation of softening agents and peroxides or conversion products from peroxides. Other analytical methods are required for this purpose. The same applies to the constituent chemical elements.

Check analyses

We have carried out select check analyses using other analytical techniques in order to obtain complementary information about the rubber mixtures examined.

The use of alternative analytical methods is required when you want information about:

- Constituent chemical elements
- Softening agents
- Organic substances present at tracing level.

The analysis of the constituent chemical elements can be carried out by means of X-ray spectroscopy. This allows the detection of any heavy metals (arsenic, tin, nickel, cadmium, lead). The two chloroprene rubber samples examined contained no heavy metals.

The types of softening agents can be determined through the infrared analysis. The reason for this is that the softening agents have different resonance frequencies in the infrared spectral region. Thus, it is possible to distinguish between the following softening agent types: mineral oils, ester-based agents and alkylsulphonate acid esters of phenol, which are all used in rubber. In order to distinguish between isomeric types of softening agents, such as DNOP and DEHP, a GC/MS analysis is required.

Organic substances at trace level that can be brought to vapour form can be detected and quantified by means of GC/MS analysis. For instance, this applies to PAHs, aromatic amines, e.g. aniline and degradation products from accelerator, such as carbon disulphide.

The PAH content levels measured in select samples are very low compared to the amount found in an average car tyre. The highest amount of benzopyrene is thus 0.3 ppm. In a tyre the content is typically 1-2 ppm.

1 Indledning

Gummiprodukter er uundværlige i det moderne samfund, som er baseret på hurtig transport af mangeartede ting, eksempelvis mennesker, energi, foderstoffer, levnedsmidler og industrielt vand. Inden for alle disse områder finder gummi anvendelse på grund af sin høje elasticitet, der udnyttes til at give komfort, fleksibilitet, som beskyttelseskappe mod vejrliget, eller ved at det fungerer som tætningsselement. Desuden finder gummi anvendelse til visse former for beklædning og inden for den farmaceutiske og medicinske industri.

Gummi er et væsentligt mere sammensat materiale end plast, idet en gummirecept er langt mere kompliceret. Recepten består dels af selve rågummipolymeren, dels af en række stoffer, der tilsættes gummiet for at give gummiet de rigtige funktionsegenskaber. En recept består typisk af følgende bestanddele:

- Gummipolymeren (en eller flere rågummityper)
- Vulkaniseringsmidler (et eller flere)
- Acceleratorer
- Antiældningsmidler (et eller flere)
- Fyldstoffer (sorte eller hvide eller begge dele)
- Blødgøringsmidler
- Blæsemiddel (hvis svampe- eller cellegummi).

Til forskel fra plastmaterialer skal gummi vulkaniseres for at kunne bevare sin form og få de gode elastiske egenskaber. Ved vulkaniseringen varmes gummiet typisk op til 130-200 °C. Der sker ved vulkaniseringen en tværbinding af gummimolekylerne, så de ikke længere kan vandre frit i forhold til hinanden. Det har eksempelvis stor betydning for gummipakninger, at disse ikke flyder, men bevarer lukkestryk.

Gummikemien er også kompleks på anden vis, idet der under vulkaniseringen kan ske omdannelser af de tilsatte acceleratorer, bl.a. under afspaltning af svovl. Nogle af omdannelsesprodukterne er problematiske, eksempelvis nitrosaminer, ligesom nogle af de tilsatte blødgørere kan være på phthalatbasis. Nogle former for antiældningsmidler er under mistanke for at være allergifremkaldende.

Ofte er recepten ukendt for køberen af en gummiblanding, medmindre det drejer sig om en meget stor virksomhed med et betydeligt forbrug. Men selv store virksomheder må som regel tage til takke med, at leverandøren garanterer, at gummiblandingen overholder krav til kontakt med levnedsmidler eller drikkevand. Gummiproducenten har i princippet ingen garanti for, at leverandøren ikke anvender forskellige recepter under samme mærke. For at kontrollere en gummirecepts sammensætning anvendes der avancerede spektroskopiske eller chromatografiske metoder, som det ikke er realistisk at bruge i gummiindustrien på grund af omkostningerne forbundet hermed og den betydelige ekspertise, der kræves.

Der er således behov for en enkel form for screeningsmetode, hvis den skal kunne anvendes af gummifabrikken som et led i en indgangskontrol med et miljømæssigt sigte.

2 Analyse af gummi

2.1 Generelt om kemisk analyse af gummi

Da gummiprodukter fremstilles af mange forskellige typer af naturgummi eller af syntetiske gummipolymerer, og da recepterne ud over rågummiet består af en række forskellige gummikemikalier, blødgøringsmidler og fyldstoffer, kan analyse af gummi for indhold af kemiske stoffer være ganske kompliceret at udføre. Især når man tager i betragtning, at der under vulkaniseringen af gummi kan opstå andre kemiske forbindelser end dem, man har tilsat, som følge af de kemiske processer, der forløber under vulkaniseringen. En række gummifabrikker fremstiller ikke selv sine egne gummiblandinger, men køber dem af underleverandører, som er specialister i at fremstille gummiblandinger (compounds). Det kan derfor være vanskeligt for gummifabrikken at kontrollere indkøbte gummi-compounds for miljøproblematiske stoffer.

2.1.1 Prøveforberedelse

Da de færdige gummiprodukter som følge af tværbindingen mellem gummipolymerkæderne, der finder sted ved vulkaniseringen, bliver uopløselige i opløsningsmidler/solventer, vil man ved vulkaniserede produkter (vulkanisater) som hovedregel indlede den kemiske analyse af gummiet ved at neddele produkterne til en passende kornstørrelse. På grund af gummiets elastiske egenskaber vil neddelingen ske, enten ved at man klipper/skærer gummiet til mindre stykker, eller ved at man formaler gummiet koldt i en mølle, hvor man køler gummiet så meget, at det bliver skørt (til under glasovergangstemperaturen). Sædvanligvis anvendes flydende kvælstof til nedkølingen.

Neddelingen af gummiet har til formål at sikre, at ekstraktion af gummiet med et passende opløsningsmiddel bliver så tæt på 100 % som muligt.

For uvulkaniseret gummi er en neddeling af prøven ikke nødvendig. Delprøven af gummiet ekstraheres med det valgte opløsningsmiddel, og opløsningen filtreres inden analyse for at fjerne fyldstoffer (kørnøg, kridt mv.).

2.1.2 Chromatografiske og spektroskopiske analysemetoder

Chromatografiske analysemetoder er højeffektive metoder til separation af kemiske stoffer, hvor man udnytter stofkomponenternes forskellige adsorptionsevne til et fast bærestof (stationær fase) og deres opløselighed i en strømmende væske eller gas (den mobile fase) under definerede tryk-/temperaturforhold. Ofte kombineres de chromatografiske metoder med en spektroskopisk metode, idet de adskilte kemiske komponenter efter adskillelse passerer en detektor, hvor registrering af mængden af komponenten finder sted.

Men spektroskopiske metoder anvendes også alene i forbindelse med en analytisk screening af prøven; det gælder således for infrarød spektroskopi og røntgenanalyse.

2.1.3 Tyndlagschromatografi (TLC)

Tyndtlagschromatografi er den simpleste chromatografiske metode til adskillelse af kemiske forbindelser fra hinanden. Selve tyndtlagspladen er ofte en glasplade belagt med et tyndt lag af et adsorberende materiale. Kieselgel er det almindeligst anvendte adsorberende materiale, men kieselgel modificeret med funktionelle organiske grupper er også blevet ganske almindelige, især til mindre plader HPTLC (high performance thinlayer chromatography). Aluminiumoxid-coatede plader anvendes også, ligesom der anvendes aluminiumsfolie i stedet for glas som bærer af den stationære fase.

Ved traditionel TLC anvendes typisk plader på 20 cm x 20 cm, og blandingerne, der ønskes adskilt, påsættes for neden på pladen sammen med evt. referencestoffer i form af en opløsning. Typisk påsættes der 1-5 µl i en styrke på 1-5 %. Efter at opløsningsmidlet er dampet af, anbringes pladen i et glaskar med den mobile fase i bunden. Der anbringes ofte et stykke filtrerpapir i kammeret for at sikre, at kammeret er mættet med den mobile fase. Man sikrer sig, at stofferne placeres så højt oppe på TLC-pladen, at de ikke vaskes ud af væsken i bunden af kammeret. Det sker lettest ved at anvende TLC-plader med en koncentrationszone i bunden, der samtidig sikrer, at adskillelsen sker bedst muligt og ensartet. Koncentrationszonen består af en stationær fase i starten af pladen, som er deaktiveret med hensyn til adsorption af stofferne.

Adskillelsen finder nu sted som følge af, at den mobile fase ved hjælp af kapillarkræfter bevæger sig i opadgående retning på pladen i en lige front. Det er almindelig praksis at lade stofferne adskille på en distance på 10-15 cm fra påsætningsstedet på sædvanlige standardplader (20 cm lange, evt. med koncentrationszone på 2,5 cm).

Efter at den mobile fase er dampet af (i stinkskab) kan stofferne visualiseres på forskellig vis. Det er almindelig praksis at belyse pladerne med ultraviolet lys i et mørkt rum, såfremt det ikke drejer sig om farvestoffer. De adskilte stoffer giver sig da tilkende som adskilte bånd, der kan optegnes med blyant. Ofte er der tilsat et fluorescerende stof til den stationære fase. Herved fås der tydeligere bånd hvor stofferne befinder sig som følge af at de lyser op. Farven de lyser op med afhænger af bølgelængden af det UV lys, man bestråler med.

En fordel ved tyndtlagschromatografi er, at man kan dyppe pladen i et glaskar med reagens eller spraye et reagens på pladen og fremkalde farvereaktioner med de adskilte kemiske stoffer. På den måde har man mulighed for at få kendskab til, hvilke kemiske grupper der indgår i stofferne.

Tyndlagschromatografi egner sig til stoffer, der ikke let bringes på dampform. Det gælder for en række af de stoffer, der tilsættes til gummi, som er tungtflygtige eksempelvis acceleratorer og stabilisatorer.

2.1.4 Gaschromatografi med massespektroskopisk detektion (GC/MS)

Ved gaschromatografi adskilles de kemiske stoffer i en blanding ved passage af et tyndt rør (kolonne) belagt med en adsorberende film på indersiden under transport med en inaktiv gas (helium) fra det sted på kolonnen, hvor påsætning finder sted. Kolonnerne er ofte i form af "coils" af meget tynde kvartsrør (0,25 mm), der er belagt med polyimid for ikke at knække. Kolonnerne, der typisk er 30 m lange, anbringes i en ovn, der er temperaturprogrammeret. Adskillelsen af stofferne sker dels som følge af

forskellig adsorption til den stationære film, dels som følge af forskelle i kogepunkt.

Det er blevet rutine at detektere stofferne efter adskillelse ved hjælp af massespektroskopi. I massedetektoren sker der først en ionisering af stofkomponenten. Herefter accelereres de dannede ioner i et elektrisk felt. Efter adskillelsen af de dannede ioner detekteres disse med en massedetektor. Nedbrydningsmønstrer til ioner er meget karakteristisk for organiske, kemiske forbindelser, og der kan derfor ske en meget præcis og som regel entydig karakterisering af de adskilte stoffer. Som massedetektor ved GC/MS anvendes fortrinsvis quadropoler. Det skyldes, at disse kan gøres meget kompakte. Herved opnås mulighed for at kombinere dem og sikre en endnu mere sikker identifikation af stoffets strukturformel/identitet for eksempel ved at gøre det muligt at skelne mellem isomere stoffer.

2.1.5 Røntgenanalyse (EDX)

Røntgenanalyse (EDX = energidispersiv røntgenfluorescens) er en analyseteknik baseret på det fænomen, at materialer, der beskydes med fotoner, udsender et fluorescerende lys som følge af bestrålingen. Man kan derved opnå en kvalitativ/kvantitativ bestemmelse af de grundstoffer, der indgår i materialet, idet grundstofferne udsender hvert sit lys med bølgelængder, der er specifikke for hvert element.

Bestrålingen sker i praksis, ved at man anbringer prøven i et evakueret kammer og beskyder overfladen af materialet med stråling fra et røntgenrør. Indtrængningsdybden afhænger af energien af røntgenstrålingen. Både hovedkomponenter og sporelementer kan bestemmes ved metoden.

Metoden er mest følsom for grundstoffer med høje atomvægte. Det skyldes, at princippet i metoden er baseret på, at man anslår elektroner i grundstoffernes indre elektronskaller. Dem har de tunge grundstoffer flere af, og derfor opnås der højere lysintensiteter.

2.1.6 Infrarød spektroskopi (IR; FTIR)

Infrarød spektroskopisk analyse er baseret på det fænomen, at molekyler absorberer lys i det infrarøde spektralområde, som er karakteristisk for molekylets kemiske opbygning. Der opnås resonanssignaler som følge af, at det infrarøde lys kan få molekylerne til at rotere eller vibrere. Billedligt talt kan man betragte de kemiske bindinger i molekylerne som fjedre, der binder atomerne sammen. Som bekendt kan fjedre både strækkes og bøjes.

Hvert stof har sit karakteristiske infrarøde resonansspektrum, og man anvender derfor ofte infrarød analyse til at sikre sig, at sammensætningen af en kemisk blanding eller et materiale har samme sammensætning for det samme produkt (recept).

Infrarød spektroskopi er ikke egnet til at skelne polymere materialer med forskellig molekylvægt fra hinanden, så længe de er opbygget kemisk af de samme byggestene (monomerer), idet materialerne da vil have identiske spektre. Det samme gælder stoffer, der har meget ens kemisk opbygning eksempelvis blandinger af alifatiske kulbrinter.

De spektrofotometre, man i dag anvender til infrarød analyse, er næsten udelukkende baseret på FTIR (Fourier-Transform Infrarød Spektroskopi).

Sammenlignet med traditionelle dispersive infrarøde spektrofotometre, der er baseret på prismer eller gittermonochromatorer, opnås der ved anvendelse af et såkaldt Michelson interferometer en væsentlig forøgelse af FTIR-instrumenternes følsomhed, idet interferometeret tillader passage af en meget større del af det infrarøde lys.

Det frekvensområde i det infrarøde spektralområde, der dækkes, er fra $1,2 \times 10^{14}$ - 6×10^{12} Hz. I praksis angives lysets bølglængde i reciprokke enheder som bølgetallet (cm^{-1}). I denne enhed dækkes spektralområdet fra 4000 cm^{-1} ($1,2 \times 10^{14}$ Hz) til 400 cm^{-1} (6×10^{12} Hz). Fordelene ved anvendelse af FTIR-teknik kan summeres som følger:

- Samtlige infrarøde frekvenser anvendes simultant i modsætning til den sekventielle teknik (gitterspektrofotometer). Teoretisk betyder dette, at et FTIR-spektrofotometer skulle kunne optage et spektrum fra 400 cm^{-1} til 4000 cm^{-1} med en opløsning på 1 cm^{-1} 4000 gange hurtigere end et dispersivt instrument ved samme signal-/støjforhold (S/N). Sagt på en anden måde, kan man opnå et 63 gange forbedret S/N-forhold på samme tid.
- Tabet af lysenergi er meget mindre i FTIR-instrumentet, da det ikke anvender gitre og spalter.
- Frekvenserne i FTIR-instrumentet kalibreres løbende internt vha. en laser, hvor et dispersivt instrument er udsat for bølglængdedrift. Fordelen ved FTIR er åbenlys ved subtraktion af spektre, hvis små forskelle skal studeres, eller spektre optaget med måneders eller års mellemrum skal sammenlignes.

2.1.7 Andre analyseteknikker

Der er ovenstående udelukkende beskrevet de analyseteknikker, der har været anvendt i nærværende projekt. Der har ikke været anvendt højtryksvæskechromatografi (HPLC), som er en analysemetode, der er nært beslægtet med TLC. Forskellen er, at instrumenteringen er væsentlig mere sofistikeret. Ved HPLC har man et rør i form af en kolonne, hvor det adsorberende materiale befinder sig. I stedet for kapillarkræfterne ved TLC bruger man en højtrykspumpe til at transportere den mobile fase gennem kolonnen. Ved kolonnens udgang er anbragt en detektor, der typisk vil være et diodearray UV-fotometer. Diodearray-detektorer kan optage stråling fra hele det ultraviolette område og op i det synlige spektralområde simultant, hvilket er en stor fordel, når man skal vurdere, om stofferne er tilstrækkeligt godt adskilt.

Til karakterisering af gummi anvendes også termiske metoder i form af termogravimetri (TGA = væggtabskurver ved temperatursweep), DSC (differential scanning calorimetri) til måling af smeltevarmer og krystallisationsvarmer og DMA (dynamisk, mekanisk analyse) til bestemmelse af mekaniske egenskaber som funktion af temperatur, eksempelvis til fastlæggelse af glasovergangstemperaturer.

3 TLC – Screeningsanalyser og kontrolanalyser ved Røntgen, Infrarød og Gaschromatografisk (GC/MS) analyse

3.1 Indledning

Nærværende kapitel omfatter udvælgelse af tyndtlagschromatografiske metoder til screening af såvel vulkaniseret som uvulkaniseret gummi, valg af gummytyper og gummikvaliteter til screenings- og kontrolanalyse, samt gennemførelse af analyserne. Der har været anvendt en række gummikemikalier som referencer til screeningerne og der foreligger en detaljeret beskrivelse af både prøvepræparation og TLC analyserne. En samlet vurdering af resultaterne af screeningerne og kontrolanalyserne er beskrevet i kapitel 5.

3.2 Udvalgelse af tyndtlagschromatografiske metoder til screeningen for kemiske indholdsstoffer

I forbindelse med udvælgelse af TLC-metoder til screeningen af gummiprøverne, der indgår i projektet, er følgende standarder blevet identificeret som relevante for projektet:

- ISO 4645 (1995) Rubber and rubber products - Guide to the identification of antidegradants- Thinlayer chromatographic methods
- ISO 10398 (2001) Rubber – identification of accelerators in cured and uncured compounds
- ASTM D 3156-96 (Reaapp. 2001) Standard Practice for Rubber - Chromatographic Analysis of Antidegradants (Antioxidants, Antiozonants and Stabilizers)
- Kunststoffe im Lebensmittelverkehr XXI. Bedarfsgegenstände auf Basis von Natur- und Synthesekautschuck (Carl Heymanns Verlag).
- Kunststoff-Additive, Gächter/Müller, 3. udgave, Hanser Verlag 1990, afsnit 20.3 Dünnschichtchromatographie (DC).

3.3 gummiblandinger, vulkaniserede og uvulkaniserede, udvalgt til analyse

De i nedenstående tabel angivne gummiprøver blev valgt ud til screeningsanalyse.

Udvælgelsen af prøverne skete på baggrund af ønsket om at undersøge flere forskellige gummytyper og blandinger, både som vulkaniserede og som uvulkaniserede compounds. Samtidig blev der lagt vægt på, at prøverne var repræsentative for de gummytyper, som virksomhederne bruger i deres produkter.

For enkelte prøver var recepterne kendt. Det har den fordel at der er mulighed for at checke de anvendte screeningsmetoders egnethed over for de i recepten indgående gummikemikalier

Tabel 3.1 Gummiprøver valgt ud til screeningsanalyse

Lab.-mærke	Virksomhedsmærke	Gummitype	Vulkaniseringsstatus	Bemærkninger
A 1	RM 1311	EPDM	Uvulk	Svovlvulk-recept kendt
A 1	RM 1311	EPDM	Vulk	
A 2	RM 2573	CR	Uvulk	Recept omtrentlig kendt
A 2	RM 2573	CR	Vulk	
A 3	RM 4418	FKM	Uvulk	
A 3	RM 4418	FKM	Vulk	
A 4	RM 4277	NBR/PVC	Uvulk	
A 4	RM 4277	NBR/PVC	Vulk	
A 5	RM 3856	EPDM	Uvulk	Peroxid vulk
A 5	RM 3856	EPDM	Vulk	
A 6	RM 1767	NBR	Uvulk	Svovlvulk
A 6	RM 1767	NBR	Vulk	
A 7	RM 4273	NBR	Uvulk	Peroxid
A 7	RM 4273	NBR	Vulk	
B 1	Silicone sh. 40	Q	Vulk	
B 2	EPDM sh 45	EPDM	Vulk	
B 3	EPDM sh 60	EPDM	Vulk	
B 4	EPDM sh 65	EPDM	Vulk	
B 5	EPDM sh 80	EPDM	Vulk	
B 6	Butyl sh 55	IIR	Vulk	
B 7	SBR Sh 75	SBR	Vulk	Recept kendt SOT 75
B 8	COT -65	CR	Uvulk	Recept kendt
B 8	COT-65	CR	Vulk	
B 9	NOT 65	NBR	Uvulk	Recept kendt
B 9	NOT 65	NBR	Vulk	
B 10	GOT 45	NR	Uvulk	Recept kendt
B 10	GOT 45	NR	Vulk	
B 11	SBR 45	SBR	Vulk	
B 12	SBR 60	SBR	Vulk	

Tabel 3.2 Forkortelser for gummityper

Gummitype	Forkortelse
Naturgummi (polyisopren)	NR
Styren-butadien gummi	SBR
Ethylen- propylen-dien monomer gummi	EPDM
Butadien acrylonitril gummi	NBR
Butadien acrylonitril -PVC gummi	NBR/PVC
Chloropren gummi	CR
Isobutylen isopren gummi	IIR
Silicongummi	Q
Fluorgummi	FKM

3.4 Prøveforberedelse og ekstraktionsudbytter

Der afvejes 200 mg gummi. Prøven anbringes i 10 ml glas og ekstraheres med 5 ml dichlormethan en time på rystebad. Opløsningsmidlet/ekstraktet dekanteres fra. Der tilsættes yderligere 1 ml dichlormethan til gummiet, som rystes kort. Herefter dekanteres igen.

Dichlormethanekstraktet inddampes med en svag strøm af kvælstof ved maks. 30 °C . Herefter overføres inddampningsresten efter vejning til lille

reagensglas med tætsluttende låg. Der skylles efter med dichlormethan, så det samlede rumfang bliver på 0,2 ml.

Tilsvarende ekstraktioner udføres med dichlormethan/acetone og dichlormethan/ethanol 1:2.

Ekstraktionsudbyttet er angivet i Tabel 3.3.

Tabel 3.3 Ekstraktionsudbyttet

Prøve- mærke	Type	Dichlormethan	Dichlormethan/acetone	Dichlormethan/ethanol 1:2	
		Vulkaniseret % w/w	vulkaniseret % w/w	vulkaniseret % w/w	uvulkaniseret % w/w
A 1	EPDM	9,9	9,8	4,9	5,2
A 2	CR	12,6	12,7	11,9	12,2
A 3	FKM	0,5		0,2	0,5
A 4	NBR/PVC	18,2	16,9	16,3	16,5
A 5	EPDM	4,9	5,2	2,3	4,1
A 6	NBR	15,7	14,4	13,6	14,0
A 7	NBR	2,3	2,8	1,3	3,1
B 1	Q	3,4		2,9	
B 2	EPDM	22,7	21,6	15,4	
B 3	EPDM	17,8		12,8	
B 4	EPDM	22,6		15,6	
B 5	EPDM	8,4		5,3	
B 6	IIR	17,5		12,9	
B 7	SBR	13,3	12,7	10,6	
B 8	CR		11,4	14,1	11,5
B 9	NBR		10,5	11,9	15,2
B 10	NBR		13,5	12,2	12,9

De laveste ekstraktionsudbyttet fås for silicone (Q) og Fluorgummi (FKM). I de ekstraktioner, der har været udført både på vulkaniseret og uvulkaniseret gummi fås der generelt lidt højere værdier for de uvulkaniserede prøver. Dichlormethan ekstraktion og dichlormethanacetoneekstraktion giver sammenlignelige ekstraktionsudbyttet, hvorimod dichlormethan/ethanol som hovedregel giver lavere udbyttet for de upolære gummytyper (EPDM, Q;SBR).

3.5 TLC analyse systemer, visualiseringsmetoder og anvendte referencestoffer

De standarder, der forefindes for tyndtlagschromatografi på gummi, er meget bredt formulerede, og det har derfor været nødvendigt at foretage nogle valg mellem flere TLC-systemer afhængig af hvilke stoftyper der screenes for. Tilsvarende gælder det valg af reagenser til fremkaldelse af TLC-pladerne.

Følgende fire systemer baseret på nedenstående elueringsvæsker er valgt ud til screeningerne:

System 1: Heptan og ethylacetat, 9:1 (V/V) (ISO 10398, BGA XXI)

System 2: Hexan, toluen og methanol 30:58:12 (V/V) (ISO 10398) BGA XX I)

System 3: Toluen, acetone og ammoniumhydroxidopløsning 100:10:0,2

System 4: Toluen og n-heptan, 50:50

Alle fire systemer er baseret på kieselgel som stationær fase i form af Merck (artikel 1.11798) 20 x 20 cm Silica gel 60 F 254 med koncentrationszone.

Der påsættes 5 µl af de opløsninger og standarder, hvis fremstilling er beskrevet nedenfor. Efter eluering afdamper elueringsvæsken i stinkskab inden visuel vurdering.

Visualisering:

Følgende reagenser til farvefremkaldelse har været afprøvet og vurderet.

- A. Dichloroquinonechlorimid (Gibb's reagens) 0,3 % i isopropanol
Ved dette reagens farves både aminer, phenoler og mercaptoforbindelser (bruges til thiazoler og sulfenamider). Guanidiner efter opvarmning af TLC-pladen ved 200 °C i 5-7 minutter. Det anbefales alternativt at sprøjte pladerne med 10 % vandig sodaopløsning og tørre dem ved 80 °C
- B. Cupri sulfat 5 % i demineraliseret vand (identifikation af thiuramer, og dithiocarbamater)
- C. Wismuth nitrat i 0,5 n salpetersyre
- D. Kalium jodid 10 % opløsning i demineraliseret vand (cyclohexylamin sulfenamid)
- E. Kalium jodid 10 % tilsat 2 dråber svovlsyre, konc. til 100 ml opløsning (dibenzothiazyl disulfid).
- F. Jodkammer

På baggrund af erfaringer fra indledende forsøg er reagens A, B og F valgt ud til de egentlige TLC analyser.

3.5.1 Referencestoffer til TLC screeninger

Nedenstående stoffer har været anvendt som referencer ved TLC screeningerne. Stofferne repræsenterer både acceleratorer, antioxidant, antiozonanter, blødgørere og stoffer der tilsættes gummiet for at forhindre anvulkanisering, dvs at gummiet vulkaniserer i utide. Nogle af stofferne er valgt ud fordi det på forhånd er kendt at de indgår i en eller flere af gummiblandingerne.

Tabel 3.4 Anvendte referencestoffer til TLC-screeningerne

Laboratorie-mærke	Kemisk sammensætning	Betegnelse/ Forkortelse	CAS nr.	Funktion
R	tetramethylthiurammonosulfid	TMTM	97-74-5	Ultraaccelerator
L	Tetramethylthiuramdisulfid	TMTD	137-26-8	Ultraaccelerator
20	Tetrabenzylthiuramdisulfid	TbzTD Flexys	10591-85-2	Ultraaccelerator til substitution af TMTD af hensyn til nitrosamin dannelselse
K	zink diethyl dithiocarbamat	ZDEC	14324-55-1	Ultraaccelerator
S	N,N'-diphenylguanidin	DPG	102-06-7	Sekundær accelerator sammen med thiazoler og sulfenamider i stedet for thiuram og dithiocarbamater
M	zinkdibenzyl dithiocarbamat	ZBEC	14726-36-4	Accelerator primær eller sekundær. Høj sikkerhed mod anvulkanisering
Q	N-morpholinyl-2-benzo-thiazol-sulfenamid	MBS (Santocure MOR)	102-77-2	Svovl accelerator
H	N-cyclohexyl 2-benzothiazol-	CBS	95-33-0	Svovl accelerator

Laboratoriemærke	Kemisk sammensætning	Betegnelse/ Forkortelse	CAS nr.	Funktion
	sul fenamid			
C	2-Mercaptobenzothiazol	MBT	149-30-4	Svovl accelerator
P	Dibenzothiazolyl disulfid	MBTS	120-78-5	Svovl accelerator
T	Zink pentamethylen dithiocarbamat	Robac ZPD	13878-54-1	Svovl accelerator
27	4,4' Dithiomorpholin	Sulfasan DTDM Flexys	103-34-4	Svovl donor
B	1,3-bis(tert.-butyl)-peroxy isopropyl benzen	Percadox 14/40 MB	25155-25-3	Peroxidvulkaniseringsmiddel
D	Dicumyl peroxid	Dicup 40 C	80-43-3	Peroxid vulkaniseringsmiddel
A	3methyl thiazolidin-2-thion	Rhenogram MTT-80	1908-87-8	accelerator for CR
N	Højmolekylære alifatiske fedtaminer	Vanax 882-B	Ingen CAS nr.	vulkaniseringsmiddel for CR
14	N,N'-ethylen thiourinstof (Imidazolin-2-thion)	ETU	96-45-7	accelerator for CR
8	Dioctylphthalat	dehp	117-81-7	phthalatbaseret blødgører
O	Phenolester af alkylsulfonsyrer	Mesamoll	91082-17-6	phthalatfri blødgører
1	p-phenylendiamin		106-50-3	antiozonant
2	N-phenyl-1-naphthylamin	PAN	90-30-2	antiozonant
3	N,N-diphenyl-p-phenylendiamin	DPPD	74-31-7	antiozonant
4	N-diphenyl-1,4-phenylendiamin			Antiozonant
5	N,N'-Di-beta-naphthyl-p-phenylendiamin	DNPD	93-46-9	Antiozonant
7	N-isopropyl N-phenyl-p-phenylendiamin	IPPD	101-72-4	Antiozonant
24	N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin	6 PPD	793-24-8	antiozonant
25	Blanding af alkyl-aryl-p-phenylendiaminer	Santoflex 134 PD	793-24-8/3081-01-4	Antiozonant
G	Octyleret diphenylamin	OCD(ODPA)	101-67-7(26603-23-6)	antiozonant
E	Mikrokrystallinsk paraffinvoks	Antilux 500		antiozonant voks
J	2,6-ditert.butyl-4-methylphenol	BHT	128-37-0	antioxidant
F	2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin (polymeriseret)	TMQ	26780-96-1	antioxidant
9	1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-ditert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzen	TRIS		antioxidant
26	N-(cyclohexylthio)phthalimid	Santogard PVI	17796-82-6	Hjælpestof til forhindring af anvulkanisering af de fleste svovlvulkaniseringssystemer
22	1,3-Bis(citraconimidomethyl)benzen	Perkalink 900	119462-56-5	Hjælpestof til at forhindre tab af mekaniske egenskaber som følge af reversion
23	N-tert-Butyl-di(2-benzothiazol)sulfenamid	Santocure TBSI	3741-80-8	TBSI forbedrer gummiets egenskaber ved at øge modstand mod reversion. Substitution for MBS hvis nitrosamindannelse er uønsket

3.5.2 Eksempler på visualisering af stofgrupper ved anvendelse af sprayreagenser

I Kunststoffe im Lebensmittelverkehr angives følgende Rf-værdier og farvereaktioner for svovlacceleratorer i TLC-system med elueringsvæske: n-hexan og toluen og methanol: 30:58:12

Accelerator	Rf ¹	Reagens A	Reagens B	Reagens C
Zn-N- dimethyldithiocarbamat	0,66	Rødbrun	Lys grøn	
Zn-N-diethyldithiocarbamat	0,76	Meget mørk	Til	
Zn-dibutyldithiocarbamat	0,85	Sortbrun	Gul	
Zn-N-ethylphenyldithiocarbamat	0,79	Blå/grøn	Brun	
Zn-N-pentamethylendithiocarbamat	0,76	Mørkerødbrun	Brun	
2- mercaptobenzothiazol	0,31	Orange		Gulorange
Zn-2-mercaptovbenzothiazol	0,31	Orange		Gulorange
2-mercaptobenzothiazolin	0,13	Rødbrun		Gul
2-mercaptobenzothiazol	0,18	Rød -rødbrun		Gul
Zn-2-mercaptobenzimidazol	0,18	Brun		Gul
Dibenzothiazyl disulfid	0,65			gulorange
Tetramethylthiuramdisulfid	0,52	Rust	Gulgrøn	
Tetramethylthiurammonosulfid	0,45	Til mørk	Til	
Tetraethylthiuram disulfid	0,73	Rødbrun	Brun	
Dimethyl diphenyl thiuramdisulfid	0,76	rødbrun	gulgrøn	

¹ Rf = Afstand fra påsætning af prøve til aktuel position af stoffet i forhold til fronten

3.6 Analyseresultater fra TLC-screeningerne

I bilag 1 er der en række eksempler på TLC analyse af aktuelle gummiprøver fra de to deltagende virksomheder. Som reference er anvendt stoffer valgt fra tabel 3.4. Valget er sket på baggrund af gummitype og vulkaniseringssystem.

På baggrund af TLC-screeningerne kan det foreløbig konkluderes at:

- Metoden er god til at afgøre, om recepten for en gummi er den samme fra leverance til leverance.
- Metoden er velegnet til at vurdere, hvilket acceleratorsystem der er anvendt i den pågældende receptur, hvis der er tale om svovlvulkaniseret gummi
- Metoden er ikke egnet til vurdering af peroxidvulkaniserede gummiprøver for restindhold af peroxid eller omdannelsesprodukter fra peroxidet dannet under reaktionen, eksempelvis acetofenon fra dicumylperoxid.
- Metoden er egnet til at screene for tilsatte antiozonanter.
- Metoden er ikke følsom nok til at kunne vurdere organiske stoffer på sporniveau, eksempelvis PAH'er eller nedbrydningsprodukter fra acceleratorerne.
- Metoden er begrænset anvendelig til bestemmelse af typen af esterblødgørere. Her er FTIR-analyse ubetinget at foretrække (eller GC/MS hvis man ønsker at skelne phthalatblødgørere som DEHP og DNOP fra hinanden).

3.7 Kontrolanalyser

Følgende prøver blev valgt ud til kontrolanalyser ved alternative analyseteknikker

Analysemetode	FTIR	Røntgen	GC/MS
Prøvemærke	A 1, A 2, A 4, A 5, A 6, A 7 B 2, B 7, B 8, B 10, B 11	A 2, B 8	A 2, A 4, A 6, A 7, B 9, B 18 (blødgørere) B 7, B 8, B 10 (aminer) A 1, A 5, B 6, B 7 og B 10 (PAH'er)

Udvælgelsen er sket på baggrund af gummitype og enten et kendskab til hvilke stoffer der skulle indgå i recepten eller hvilke der måtte formodes at være til stede i en recept for den pågældende gummi.

3.8 Kontrolanalyser

3.8.1 Røntgenanalyse

Der er udført røntgenanalyse på de to gummiprøver A2 og B8, der er på chloropren basis. Dokumentationsmateriale foreligger som Bilag 2. Resultatet af undersøgelsen er, at prøverne ikke indeholder tungmetaller (bly eller antimon). Begge prøver indeholder grundstofferne chlor, magnesium, aluminium, calcium, silicium og zink, samt svovl i spektrene. Indholdet af calcium, aluminium og silicium som stammer fra de uorganiske fyldstoffer er ret forskellig fra de to prøver. Chlor og svovl stammer fra chloropren rågummiet. Zink stammer fra zinkoxyd og magnesium fra magnesium oxyd, der tilsættes som syreacceptor for at binde chlorbrinte, der dannes under vulkaniseringen.

Blyoxid finder anvendelse i visse vulkaniseringssystemer for chloroprengummi og antimon som flammehæmmer i form af antimontrioxid.

3.8.2 Infrarød analyse

Der er udført infrarød analyse på en del af prøverne. Resultatet af kontrolanalyserne er listet i Tabel 3.5. Spektrene foreligger som bilag 3.

Tabel 3.5 FTIR-analyse på methylenchloridekstrakter af vulkaniserede prøver

Prøve- mærke	Gummitype	Bemærkninger til spektrene
A 1	EPDM	Ingen carbonyl, 1461 cm^{-1} og 1377 cm^{-1}
A 2	CR	Meget lille carbonyl v. 1732 cm^{-1} , komplekst spektrum; 1365 cm^{-1} og 1145 cm^{-1}
A 4	NBR/PVC	Markant carbonyl v. 1737 cm^{-1}
A 5	EPDM	Meget lille carbonyl v. 1737 cm^{-1} , 1466 cm^{-1} og 1366 cm^{-1}
A 6	NBR	Ingen carbonyl
A 7	NBR	Medium bred carbonyl v. 1733 cm^{-1} , nitril v. 2238 cm^{-1}
B 2	EPDM	1462 cm^{-1} , 1377 cm^{-1}
B 7	SBR	1587 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1378 cm^{-1}
B 8	CR	Markant carbonyl v. 1738 cm^{-1}

Prøve- mærke	Gummitype	Bemærkninger til spektrene
B 9	NBR	Markant carbonyl v. 1738 cm ⁻¹ , , 1462 cm ⁻¹ -
B 10	NBR	Markant carbonyl v. 1738 cm ⁻¹ , , 1462 cm ⁻¹ -
B 11	SBR	Meget lille carbonyl v. 1740 cm ⁻¹ , 1459 cm ⁻¹

Carbonyl resonansabsorptionerne ved 1737 cm⁻¹ – 1738 cm⁻¹ er karakteristiske for esterblødgørere. Resonanserne ved 1460 cm⁻¹ og 1360-1380 cm⁻¹ er karakteristiske for mineralolier. Nitrilgruppen der indgår i NBR har karakteristisk resonans ved 2238 cm⁻¹.

3.8.3 GC/MS analyse

3.8.3.1 Analyse for polycykliske aromatiske forbindelser (PAH'er)

Fem prøver blev analyseret for indhold af PAH'er. Prøverne blev udvalgt på baggrund af gummitype og en vurdering af, om gummitypen kunne være blødgjort med mineraloliebaserede blødgørere.

Resultaterne for de tre prøver, hvor indholdet var størst, er angivet nedenfor:

Prøvemærke	B7	B10	B11
Koncentration	µg/kg	µg/kg	µg/kg
PAH-type			
Benz(a)pyren	0,9	81	312
Benzo(ghi)pyren	1,7	11	735
Indeno(1,2,3)pyren	0,3	17	57
Dibenzo(ah)antrac en	0,2	5	38
Pyren	24	9	5
Fluoanthen	163	5	1
Acenaphtylen	8	4	0,3

Indholdet er meget lavt. Til sammenligning tjener at bildæk i gennemsnit indeholder 1 – 2 mg/kg af benz(a)pyren. Det højeste målte indhold i de undersøgte prøver er 0,3 mg/kg.

3.8.3.2 Analyse for aromatiske aminer

Resultaterne af kontrolanalyserne for aromatiske aminer er anført i Tabel 3.6. Prøverne er udvalgt på baggrund af gummitype og forventninger om, hvilke typer antiozonanter der typisk anvendes i disse gummityper.

Tabel 3.6 Kontrolanalyse for aromatiske aminer

Aromatisk amin	Anlin	IPPD	6PPD
Koncentration	mg/kg	mg/kg	mg/kg
A 2	170	-	-
A 4	10	40	64
A 6	10	11.780	6
A 7	-	-	2
A 7	-	-	5.000
B 8	-	-	14.400
B 9	-	-	96
B 10	-	-	13500

3.8.3.3 Analyse for esterblødgørere

Tabel 3.7 Kontrolanalyse for esterblødgørere

Esterblødgører	DOA	DEHP
Koncentration	mg/kg	mg/kg
A 2	730	-10
A 4	32.430	1950
A 6	440	80
A 7	310	60
B 7	200	10
B 8	38.000	-
B 9	45.460	-
B 10	280	-10

3.9 Delkonklusion på baggrund af kontrolanalyserne

Det må på baggrund af de udførte kontrolanalyser konkluderes, at TLC screeningsanalyserne ikke er egnede til at detektere sundhedsproblematiske stoffer som findes i gummi på lave niveauer. Det gælder også for blødgøringsmidlerne hvad enten det drejer sig om mineralolier, esterblødgørere eller phenolestere af alkylsulfonsyre estre, f.eks. Mesamoll.

4 Minikursus i tyndtlagschromatografi

4.1 TLC kursus for deltagende virksomheder

Der har været afholdt et minikursus for de to deltagende virksomheder på Teknologisk Institut i Århus hvor virksomhederne er blevet instrueret i prøvepræparation, udførelse af TLC analyse og fremkaldelse med sprayreagenser, i jodkammer eller visualisering under UV lys.

4.2 Chromatografiske og spektroskopiske metoder til analyse af gummi

Kurset blev indledt med en gennemgang af forskellige chromatografiske og spektroskopiske metoder til karakterisering af gummi. Disse metoder er allerede kort omtalt i kapitel 2. herefter blev der sat fokus på TLC og fordelene ved at anvende TLC til screening af gummi og gummiblandinger.

Herefter blev de fire udvalgte metoder gennemgået i detaljer og virksomhederne fik lejlighed til at gennemføre prøveforberedelse (neddeling) og ekstraktion og TLC praktik på egne prøver af gummi. Visualisering ved UV-lys, jodkammer og Gibbs reagens (a) blev demonstreret.

4.3 Miljøproblematiske stoffer og princip for substitution

Kurset omfattede en kort redegørelse for principperne ved substitution af miljøproblematiske stoffer, eksempelvis phthalater med adipater.

Problematikken med mineralolieblødgørere blev ligeledes gennemgået (højaromatiske olier versus naphtheniske og paraffiniske olier).

Endvidere blev der på kurset redegjort for problematikken i relation til nitrosamindannende svovlacceleratorer og alternativer til disse.

For chloroprengummi blev problematikken omkring ETU (mistænkt carcinogen) nævnt i relation til substitutionsmuligheder.

4.4 Kravspecifikation i relation til miljøproblematiske stoffer

I forbindelse med TLC kurset er det diskuteret hvordan man sikrer sig at der ikke indgår miljøproblematiske stoffer i en gummiblanding i koncentrationer, der giver problemer i forhold til anvendelsesområdet.

Specielt blev der fokuseret på produkter der kommer i langvarig kontakt med forbrugere eller via drikkevand /fødevarekontakt. For disse produkter er det

væsentligt at produkter overholder såvel internationale regler som nationale regler på områderne. Dette bør fremgå af den kravspecifikation der aftales mellem leverandør og kunde. Kunden kan være gummifabrikanten, der specificerer krav til sin underleverandør af gummiblanding eller gummifabrikantens kunde i form af grossist eller slutbruger. Det er således væsentligt at man inden for følgende kategorier af produkter er særlig opmærksom på at kravspecifikationen omfatter miljøhensyn:

- Gummiprodukter i kontakt med drikkevand.
- Gummiprodukter i kontakt med fødevarer
- Gummiprodukter i kontakt med lægemidler
- Gummiprodukter i direkte kontakt med mennesker (fx medical devices, kondomer)
- Gummiprodukter, der anvendes indendørs.

Kravene er forskellige fra produktgruppe til produktgruppe. Et generelt krav kan være at produktet ikke må give anledning til uønsket smag og lugt. Men der kan være en række særkrav med hensyn til hvilke gummikemikalier og typer der må anvendes i et givet produkt. Mange af disse krav kan ofte være forskellig fra land til land, hvilket kan gøre det vanskeligt for en virksomhed, der eksporterer sine produkter globalt.

Meget anvendt er det i relation til fødevarer at henvise til FDA (Food and Drug Administration), der er særkrav med udgangspunkt i USA's lovgivning eller til BgVV, der er særkrav i relation til tyske forhold.

For langt de fleste gummikemikalier kan man i BRMA (ref1) finde oplysninger om status med hensyn til FDA eller BgVV godkendelse, samt evt. begrænsninger i mængden af kemikalie, der må indgå i gummiblandingen.

Der kan samtidig være krav til det færdige gummiprodukt med hensyn til migration af et gummikemikalie eller dets omdannelsesprodukter. Der kan således være krav om at der ikke må kunne påvises rester af peroxider fra en peroxidvulkanisering på overfladen af produktet.

4.5 Omkostninger til udstyr og reagenser til tlc-screening

Omkostningerne til anskaffelse af TLC udstyr, reagenser mm er blevet estimeret på basis af indhentet tilbud/overslag fra en leverandør. Prisen er anslået til et sted mellem 5.000 DKK og 7.000 DKK afhængig af hvilke TLC kar der anskaffes og hvilke reagenser og solventer, der indgår i analysen. Er det nødvendigt med en neddeling af prøven er prisen på en analytisk mølle ca. kr. 7.000 DKK Investeringen i udstyr er således beskedent.

I ovennævnte priser er ikke inkluderet pris på evt. referencestoffer, idet det forudsættes at leverandøren af gummiblandingerne stiller disse til rådighed for virksomheden.

Det er ligeledes en forudsætning at virksomhederne råder over nødvendige laboratoriefaciliteter til at sikre lovmæssig korrekt omgang med opløsningsmidler, reagenser og kemikalier.

5 Resultatvurdering og konklusioner

De mange TLC screeninger, der er gennemført i projektet har vist metodens fordele og begrænsninger. Ekstraktionsudbytte af de forskellige gummityper i forskellige solventer giver et godt billede af mængden af tungtflygtige organiske forbindelser i de undersøgte gummityper. Silicongummi (Q) og fluorgummi (FKM) har meget lave ekstraktionsudbytter. De to gummityper giver ikke et karakteristisk TLC kromatogram. For silicone formentlig på grund af denne gummitypes høje renhed og fordi lavmolekylære siliconeforbindelser ikke giver respons på de anvendte visualiseringsmetoder. Fluorgummi vulkaniseres også på anden vis end de sædvanlige gummityper og er ikke tilsat blødgørere.

Ved at sammenholde TLC screeningerne og kontrolanalyserne for de få gummityper, hvor recepten har været kendt har der været overensstemmelse med receptur og de påviste kemiske stoffer.

Det gælder for gummityper hvor der har været anvendt adipatblødgørere eller hvor der har været anvendt 6PPD som antiozonant.

På baggrund af TLC-screeningerne sammenholdt med kontrolanalyserne kan det overordnet konkluderes at:

Metoden er god til at afgøre, om recepten for en gummi er den samme fra leverance til leverance med hensyn til organiske stoffer.

Metoden er velegnet til at vurdere, hvilket acceleratorsystem der er anvendt i den pågældende receptur, hvis der er tale om svovlvulkaniseret gummi

Metoden er egnet til at screene for tilsatte antiozonanter og antioxidant.

Metoden er ikke egnet til vurdering af peroxidvulkaniserede gummiprøver for restindhold af peroxid eller omdannelsesprodukter fra peroxidet dannet under reaktionen, eksempelvis acetofenon fra dicumylperoxid.

Metoden er ikke følsom nok til at kunne vurdere organiske stoffer på sporniveau, eksempelvis PAH'er eller nedbrydningsprodukter fra acceleratorerne, eksempelvis nitrosaminer.

Metoden er begrænset anvendelig til bestemmelse af typen af esterblødgørere. Her er FTIR-analyse ubetinget at foretrække (eller GC/MS hvis man ønsker at skelne phthalatblødgørere som DEHP og DNOP fra hinanden).

6 Referencer

BRMA: Toxicity and Safe handling of Rubber Chemicals, Code of Practice, RAPRA Technology Limited 1999.