

# **Entwicklung funktioneller Polymerblends mit maßgeschneiderten Barriereigenschaften**

**Masterarbeit**

von

**Markus Schmidt**

durchgeführt an der

**Polymer Competence Center Leoben GmbH**

und eingereicht am

**Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe  
an der Montanuniversität Leoben**



Betreuung: Dr. Sandra Schlögl  
Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Kern

**Leoben, Mai 2015**

### ***Eidesstattliche Erklärung***

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

### ***Affidavit***

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

---

Datum

---

Unterschrift

## ***Kurzzusammenfassung***

### **Entwicklung funktioneller Polymerblends mit maßgeschneiderten Barriereeigenschaften**

In der vorliegenden Arbeit wurden neue Lösungsansätze für die Herstellung von flexiblen Barrierschichten erarbeitet, die als funktionelle Beschichtungen für medizinische Handschuhe eingesetzt werden können. Die Barrierschicht erfüllt hier zwei wesentliche Funktionen. Einerseits soll das Eindringen von pathogenen Mikroorganismen verhindert und andererseits die Migration von allergieauslösenden Prozesschemikalien verringert werden. Im ersten Abschnitt der Arbeit erfolgte eine qualitative und quantitative Analyse der extrahierbaren Additive in emulsionspolymerisierten Latexmaterialien (v.a. carboxylierte Typen). Hierbei wurden die Latexfilme mittels Soxhletaufbau extrahiert und die Extrakte mit Hilfe von FT-IR Spektroskopie, HPLC-MS und Elementaranalyse charakterisiert.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden neue Polymerblends entwickelt, die aus einem flexiblen Matrixpolymer und einem rigiden Barrierepolymer zusammengesetzt sind. Die Latexfilme wurden mit den optimierten Polymerblends beschichtet und anschließend wurde die extrahierbare Chemikalienkonzentration in Abhängigkeit von ausgewählten Parametern (u.a. Extraktionszeit, Schichtdicke der Barrierschicht) quantitativ bestimmt. Zusätzlich wurde die Barrierewirkung nach mehrmaligen Dehnungsbeanspruchungen (200 - 300%) evaluiert und die Morphologie der Blends mittels optischer Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie untersucht.

Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass durch eine geeignete Wahl des Barrierepolymers sowie der flexiblen Matrix die Extraktionsausbeute um bis zu 30% gesenkt werden kann. Die Barriereeigenschaften von optimierten flexiblen Polymerblends werden auch durch mehrmaliges Dehnen nicht verringert. Des Weiteren werden die hervorragende Haftungseigenschaften zum Latexfilm erhalten und die mechanischen Eigenschaften der Latexfilme kaum beeinflusst, da der Polymerblend in dünnen Schichten aufgetaucht wird. Die entwickelten funktionellen Polymerblends stellen daher einen vielversprechenden Weg für die Herstellung von hypoallergenen medizinischen Handschuhen dar.

## ***Abstract***

### **Development of functional polymeric blends with tailored barrier properties**

The present thesis focuses on the development of new approaches towards functional barrier coatings for medical gloves. The barrier coatings fulfill two different functions. On the one hand the migration of pathogenic microorganisms should be prevented and on the other hand the migration of allergenic process chemicals should be reduced. In the first part of the thesis, the qualitative and quantitative characterization of the extractable chemical residues of emulsion polymerized latex materials (e.g. carboxylated types) was performed. The latex films were extracted by a Soxhlet procedure and the extracts were characterized by means of FT-IR spectroscopy, HPLC-MS and elemental analysis.

Based on these results, new polymeric blends were developed, which comprise a flexible polymer as matrix and a rigid barrier polymer. The latex films were coated with the optimized polymeric blends and then the extractable chemical content was quantitatively determined in dependence on selected parameters, such as extraction time and film thickness of the barrier coating. In addition, the barrier properties were evaluated after repeated elongations (200 - 300%) and the blend morphology was characterized by employing optical microscopy, scanning electron microscopy and atomic force microscopy.

From the results it can be concluded, that the reduction of the extraction yield is in the range of 30% when using an optimized blend composition, involving the flexible matrix polymer and the barrier polymer. The barrier properties of optimized flexible polymeric blends are not compromised by repeated elongation. Moreover, excellent adhesion to the latex film is observed and the mechanical properties are not significantly influenced as the polymeric layer is dipped in thin films. Thus, the developed functional polymeric blends provide a promising route for the manufacture of hypoallergenic medical gloves.

## **Danksagung**

Die vorliegende Masterarbeit wurde im COMET-Projekt „Advanced Elastomer and Composite Materials via Surface Functionalization Techniques“ (Projekt-Nr.: V-1.05) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie und Bundesministeriums für Wirtschaft, Familie und Jugend unter Beteiligung der Semperit Technische Produkte GmbH erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark, Niederösterreich und Oberösterreich gefördert.

Darüber hinaus möchte ich mich für die Verwirklichung und Durchführung dieser Arbeit bedanken bei

*Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Kern* für die Ermöglichung und Begutachtung dieser Arbeit,

*Dr. Sandra Schlögl* für die hervorragende operative Betreuung und Zusammenarbeit,

*Dipl. Ing. Rebecca Kramer* und *Dipl. Ing. Jakob Manhart* für die ausgezeichnete Betreuung, freundschaftliche Unterstützung in jedweder Situation und tollen Teamarbeit während der gesamten Zeit,

*Dr. Armin Holzner* und *Dr. Raimund Schaller* der Firma *Semperit Technische Produkte GmbH* für die produktive Projektzusammenarbeit,

*Evelyn Sattler* für die Durchführung der Zugprüfungen und der großartigen Hilfestellung zu jeder Zeit,

*Dr. Melanie Brasch* für die Durchführung der HPLC-MS-Messungen,

*Mag. Philipp Nothdurft* für die Durchführung der AFM-Messungen,

den Mitarbeitern des *Polymer Competence Center Leoben GmbH* und des *Lehrstuhls für Chemie der Kunststoffe* für das tolle Arbeitsklima und die kollegiale Unterstützung,

und zuletzt meiner Familie, für die Ermöglichung dieses Studiums und den Beistand in allen Lebenslagen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>THEORIE .....</b>	<b>10</b>
2.1	Kautschuke, Elastomere und deren Entwicklung.....	10
2.2	Carboxylierter Nitril-Butadien-Kautschuk.....	11
2.3	Einsatz und Herstellung von Latexhandschuhen.....	13
2.4	Barriereschichten und -materialien .....	15
2.4.1	Polyvinylalkohol.....	16
2.4.2	Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) .....	17
2.4.3	Polyurethane .....	17
2.4.4	Zeolith .....	18
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLES .....</b>	<b>20</b>
3.1	Materialien.....	20
3.2	Geräte .....	23
3.3	Probenpräparation.....	23
3.3.1	Vorbereitung der Tauchbäder.....	23
3.3.2	Tauchprozess.....	24
3.3.3	Vernetzungsprozess.....	25
3.3.4	Herstellung gedehnter Proben.....	26
3.3.5	Alterung und Sterilisation.....	26
3.3.6	Füllstoffmodifizierung .....	27
3.4	Probencharakterisierung.....	27
3.4.1	Charakterisierung der Filme .....	27
3.4.2	Qualitative und quantitative Charakterisierung der Extrakte .....	28

<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>31</b>
<b>4.1</b>	<b>Qualitative und quantitative Analyse der Additive in unvernetzten XNBR-Filmen (Referenz).....</b>	<b>31</b>
4.1.1	Quantitative Charakterisierung des Extrakts.....	31
4.1.2	Qualitative Charakterisierung des Extrakts.....	33
4.1.3	Allergiepotential der detektierten XNBR-Inhaltsstoffe .....	39
<b>4.2</b>	<b>Charakterisierung der Barrierewirkung von unvernetzten Blendmaterialien .....</b>	<b>40</b>
4.2.1	Barriereblends mit Polyvinylalkohol.....	40
4.2.2	Barriereblends mit Poly(vinylalkohol-co-vinylamin).....	50
4.2.3	Barriereblends mit Polyurethan-Polyester .....	56
<b>4.3</b>	<b>Charakterisierung der Barrierewirkung von vernetzten Blendmaterialien .....</b>	<b>57</b>
4.3.1	Barriereblends mit Polyvinylalkohol.....	59
4.3.2	Barriereblends mit Poly(vinylalkohol-co-vinylamin).....	62
<b>4.4</b>	<b>Einfluss von anorganischen Füllstoffen auf die Barrierewirkung von funktionellen Polymerblends.....</b>	<b>64</b>
4.4.1	Einfluss von unmodifizierten Zeolithpartikeln als Füllstoff .....	65
4.4.2	Einfluss von modifizierten Zeolithpartikeln als Füllstoff .....	67
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>70</b>
<b>6</b>	<b>EINHEITEN- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>73</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>75</b>
<b>8</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>78</b>

# 1 Einleitung

Seit der Entdeckung von Naturkautschuk (NK; engl.: natural rubber, NR) und dessen Vulkanisierungsprozess im 19. Jahrhundert finden Elastomere in einem breiten Anwendungsbereich Verwendung. Latexhandschuhe stellen ein wichtiges Einsatzgebiet dar und werden vor allem im medizinischen Sektor als Schutz gegen Krankheitsüberträger eingesetzt. Bei vielen Menschen verursacht jedoch das Tragen von Latexhandschuhen allergische Hautreaktionen. Diese sogenannte Latex Typ I Allergie wird von Proteinen ausgelöst, die sich im Latex des Naturkautschukbaums „*Hevea brasiliensis*“ befinden und produktionsbedingt im Endprodukt nachgewiesen werden können. Um Latexallergie zu vermeiden werden nun Latexhandschuhe aus synthetischem Kautschuk eingesetzt, die keine Proteine enthalten.

Eine weitere Ursache für mögliche Sensibilisierungen ist durch den Einsatz von Additiven gegeben. In Form von Vernetzungsmitteln, Emulgatoren oder Alterungsschutzmittel können diese ebenso allergische Reaktionen auf der menschlichen Haut hervorrufen (Meade, Weissman & Beezhold, 2002). Diese Latex Typ IV Reaktionen können nur durch Ersatz von konventionellen Beschleunigersystemen und hautreizenden Additiven verhindert werden.

In den vergangenen Jahren wurden unterschiedliche Strategien erprobt, um die Problematik der durch Latexhandschuhe verursachten allergischen Reaktionen zu umgehen bzw. zu verringern. Unterschiedliche Materialien, Additive und Vulkanisationsmethoden wurden entwickelt bzw. die Oberfläche der Filme modifiziert (Schlögl, 2009) (Lenko, 2009) (Kramer, 2012). Allergien sind allerdings aufgrund der Komplexität und der Diversität des menschlichen Körpers ein vielschichtiges medizinisches Gebiet. Allergietests neuer Materialien erweisen sich oft als sehr aufwendig, da eine große Zielgruppe getestet werden muss, zudem ist der allergische Effekt oft unklar (Barnes & Marsh, 1998).

Die vorliegende Arbeit verfolgt einen neuen Ansatz zur Lösung der beschriebenen Problematik. Da allergische Reaktionen erst dann auftreten, wenn Allergene aus dem Latexhandschuh mit der Haut in Berührung kommen, kann der Kontakt zwischen diesen nun vermieden werden, indem Barrierschichten auf den Latexfilm aufgetragen werden. Diese Schichten sollen die Permeabilität des Verbundfilms verringern, um damit das Austreten von Allergenen verringern bzw. unterbinden.

Das Hauptaugenmerk wurde in der vorliegenden Arbeit auf Handschuhe aus carboxyliertem Nitril-Butadien-Kautschuk (engl.: Carboxylated Nitrile Butadiene Rubber, XNBR) gelegt. Neben der grundlegenden Charakterisierung des Materials und unterschiedlicher Barrierschichten wurden für die Extrahierbarkeit relevante Parameter wie Probengeometrie, Art des Koagulationsbads sowie die Extraktionszeit näher untersucht. Des Weiteren wurde ein Großteil der extrahierten Stoffe identifiziert, sowie deren mögliche allergische Wirkung bewertet.



Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Entwicklung von Barrierschichten aus Polymerblends. Der Einfluss der Barrierschicht auf die Extraktionsausbeute wurde unter verschiedenen Randbedingungen quantifiziert, des Weiteren wurde der Effekt von Vernetzung und anorganischem Füllmaterial in der Barrierschicht charakterisiert. Zudem wurden die extrahierten Stoffe qualitativ überprüft, um diese mit den Extrakten des reinen XNBR vergleichen zu können. Die Morphologie der hergestellten Proben sowie die Verteilung der Komponenten im Blend wurden mittels Elektronenmikroskopie im Querschnitt analysiert. Die Auswirkung von in der Praxis auftretender Dehnungsbeanspruchung auf die Barrierschicht wurde im Hinblick auf Schädigungen, welche zu erhöhter Permeabilität führen, evaluiert. In Hinsicht auf den Einsatz der hergestellten Verbunde wurden die mechanischen Kennwerte – auch nach Alterung und Sterilisation – mit den erforderlichen Mindeststandards verglichen.

## 2 Theorie

### 2.1 Kautschuke, Elastomere und deren Entwicklung

Kautschuke sind „vernetzbar, meist amorphe Polymere“ mit viskoelastischem Materialverhalten, „deren Glasübergangstemperatur unter 0°C liegt“ (Röthemeyer & Sommer, 2001). Durch Vulkanisation können Kautschuke in einen vernetzten Zustand überführt werden, schwach vernetzte Kautschuke zeigen ein gummi-elastisches Materialverhalten und werden Elastomere genannt. Sie weisen üblicherweise einen geringen Elastizitätsmodul sowie eine hohe Verformbarkeit auf und besitzen die Fähigkeit, nach einer Verformung rasch ihre ursprünglichen Dimensionen anzunehmen. Elastomere beinhalten ebenso Additive, um deren Verarbeitbarkeit und die mechanischen Eigenschaften zu verbessern (White & De, 2001).

Das erste als Kautschuk verwendete Material, welches auch noch heute weit verbreitet im Einsatz ist, ist der Naturkautschuk (NR). Er wird aus Latex gewonnen, dem „milchigen Saft“ einer Pflanze, der in 10% aller Bedecktsamer vorkommt (Agrawal & Konno, 2009), wobei Latex heutzutage der gängige Ausdruck für eine stabilisierte Kautschuk-Dispersion ist. Die industrielle Gewinnung des NR erfolgt aus dem Kautschukbaum „*Hevea brasiliensis*“, welcher seine Ursprungsgebiete im Amazonasgebiet hat. Die indigene Bevölkerung aus Süd- und Mittelamerika nutzte NR bereits früh in diversen Applikationen, beispielsweise als Material für wasserdichte Schuhe oder als Spielball in einem mesoamerikanischen Ballspiel (Hosler, Burkett & Tarkanian, 1999). Nach der Wiederentdeckung und Kolonisierung des amerikanischen Gebiets von europäischen Seemächten gelangte der NR nach Europa und verbreitete sich langsam. Charles Goodyear gelang im Jahre 1839 als Erster eine Vulkanisation durch Schwefel, die Patentierung des Verfahrens erfolgte einige Jahre später (USA Patentnr. 3,633, 1844). Neben der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften konnte NR durch die Vernetzung in einem weiten Temperaturgebiet eingesetzt werden, wodurch sich die Anwendungsgebiete erweiterten und der Bedarf an diesem Rohstoff stieg (Braun, 2013).

Die Entwicklung und Verbreitung des Automobils führte zu einem hohen Zuwachs der Nachfrage an NR als Hauptbestandteil des Autoreifens zu Beginn des 20. Jahrhunderts. Die Produktion des NR verlagerte sich in dieser Zeit nach Südostasien. Bis zum Ende des 2. Weltkrieges wurde diese Region allerdings zum Großteil von Japan beeinflusst und kontrolliert. Die europäischen Großmächte und die USA betrieben in dieser Zeit großen Forschungsaufwand, um neue Elastomere, welche die Staaten unabhängig von NR-Importen werden lassen sollte, sowie um neue Materialien mit veränderten Eigenschaften zu kreieren. Als Ergebnis dieser Forschungsarbeit wurden neue synthetische Kautschuke wie Butadien-Kautschuk und dessen Copolymerisate, halogenhaltige Kautschuke, Kautschuke mit gesättigter Hauptkette sowie Silikonkautschuke hergestellt. Elastomere finden heutzutage in einem weiten Einsatzbereich

eine Anwendung, wozu Reifen, Dichtungen, Gummibänder, Kleidung, Isolierungen sowie auch Latexhandschuhe zählen (White & De, 2001) (Röthemeyer & Sommer, 2001).

## 2.2 Carboxylierter Nitril-Butadien-Kautschuk

Nitril-Butadien Kautschuk (NBR) ist ein synthetisches Copolymer, bestehend aus den Monomeren Butadien und Acrylnitril. Aufgrund der hohen Polarität der Nitrilgruppe besitzt es eine gute chemische Stabilität gegen Öle, Treibstoffe und ähnliche Chemikalien (Cheremisinoff, 1993). XNBR wurde zum ersten Mal im Jahre 1946 synthetisiert und hergestellt (Semon, 1946). Aufgrund der Carboxylgruppen, die durch Copolymerisation mit Acrylsäure in der Hauptkette enthalten sind, weist XNBR, im Vergleich zu NBR, eine gesteigerte Polarität auf. Dies bietet den Vorteil einer ionischen Vernetzung, wodurch die mechanischen Eigenschaften sowie die Resistenz gegen Abrieb verbessert werden können (Bhowmick & Stephens, 2000). XNBR wird überall dort eingesetzt, wo Elastomere mit einer hervorragenden chemischen Resistenz benötigt werden, ohne auf teurere Spezialpolymere zurückgreifen zu müssen (Rapra Technology Ltd, 1998).

Abbildung 1 zeigt die Strukturformel von XNBR, welcher üblicherweise aus mindestens 50% Butadien-Einheiten besteht. Dieser überwiegt im Polymer in der polymerisierten 1,4-*cis*-Form, wie in der Abbildung dargestellt (a), ferner kommt er auch in der 1,4-*trans*, 1,2-vinyl sowie 3,4-vinyl Form vor. Bei den Comonomeren handelt es sich um Acrylsäure (b) mit einem maximalen Gehalt von 10%, sowie Acrylnitril (c). Bei gleichzeitiger Zugabe aller Monomere ist deren Verteilung in der Polymerkette rein zufällig, womit es als statistisches Copolymer bezeichnet wird (White & De, 2001).

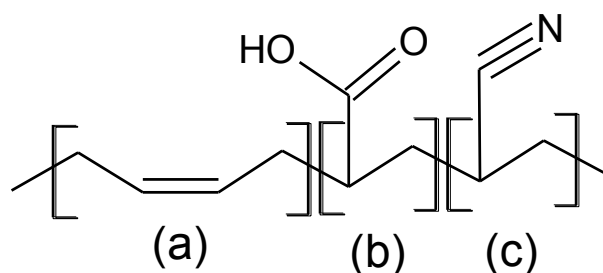


Abbildung 1: Strukturformel von XNBR, mit den Polymereinheiten Butadien (a), Acrylsäure (b) sowie Acrylnitril (c)

XNBR wird mittels Emulsionspolymerisation hergestellt, welche schematisch in *Abbildung 2* dargestellt ist. Zu Beginn der Reaktion liegen die Monomere Butadien, Acrylnitril sowie Acrylsäure emulgiert in Wasser vor, wobei Emulgatoren die Emulsion innerhalb der Mizellen aufrechterhalten. Radikalische Initiatoren starten die Reaktion: Durch Zerfall bilden sie Radikale und migrieren in die Mizelle, wo die radikalische Polymerisation stattfindet. Die Mizellen sind

zu Beginn der Reaktion noch einige Nanometer groß, wachsen jedoch im Laufe zu einem Durchmesser im Bereich von 1  $\mu\text{m}$ . Die radikalische Emulsionspolymerisation führt zu Polymeren mit einer breiten Molmassenverteilung und durch diesen Prozess können nur statistische Copolymere erzeugt werden. Ein gewisser Einfluss auf die Verteilung kann allerdings durch unterschiedliche Zeitpunkte der Zugabe der Monomere genommen werden (Chern, 2008).

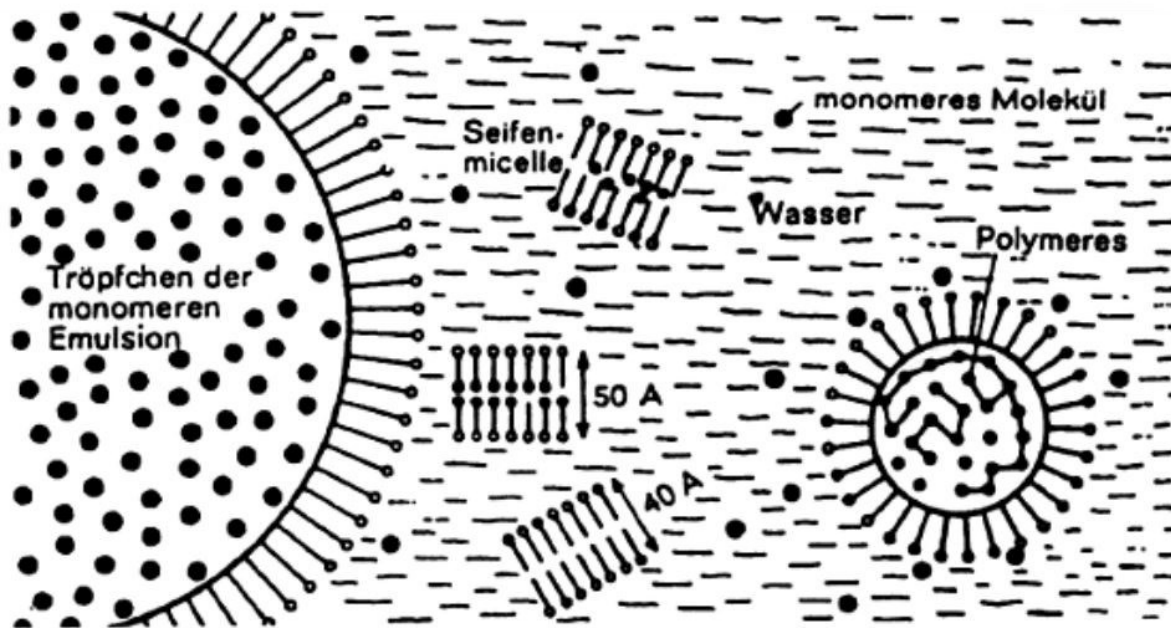


Abbildung 2: Schema einer Emulsionspolymerisation (Reidt, 1998)

Wie in allen Elastomeren wird auch in XNBR eine Vielzahl an Additiven eingesetzt. Die radikalische Polymerisation verlangt Prozesshilfsmittel, um die Reaktion zu ermöglichen, zu beschleunigen und zu beeinflussen. Initiatoren, wie beispielsweise Peroxide, sind nötig, um die Reaktion zu starten. Regler (z.B. Mercaptane) und Inhibitoren werden ebenso häufig eingesetzt, um die Reaktion zu steuern. Emulgatoren sind erforderlich, um das Polymer im Latex zu emulgieren, wobei zwischen ionischen, amphoteren und nicht-ionischen Emulgatoren unterschieden wird. Alterungsschutzmittel können eingesetzt werden, um Oxidation bzw. Ozonrissbildung zu inhibieren. Mineralische Füllstoffe, wie beispielsweise Kieselgel, werden zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zugegeben. Um eine Vernetzung zu ermöglichen müssen weitere Additive wie Vernetzungsmittel, Beschleuniger und Aktivator beigemengt werden. Außerdem können ebenso Flammschutzmittel, Bindemittel sowie Farbstoffe eingesetzt werden (Grossman & Lutz Jr., 2000).

### 2.3 Einsatz und Herstellung von Latexhandschuhen

Infektionskrankheiten sind Krankheiten, die durch pathogene Mikroorganismen, auch Keime oder Erreger genannt, übertragen werden. Die Übertragung bzw. der Ursprung dieser Erkrankungen war lange Zeit ungewiss, da sich erst gegen Ende des 19. Jahrhunderts die Keimtheorie in der Medizin verbreitete (Herbst, 2007). Den Menschen wurde bewusst, dass eine Weitergabe von Keimen eines kranken Patienten an das medizinische Personal vermieden werden muss, um eine Verbreitung zu unterbinden. Latexhandschuhe können eine Krankheitsübertragung über die Handfläche verhindern, daher ist die Verwendung heutzutage essentiell zum Schutz gegen Keime und Chemikalien. Im medizinischen Bereich unterscheidet man zwischen Untersuchungshandschuhen und Operationshandschuhen. Letztere werden bei chirurgischen Eingriffen über einen längeren Zeitraum eingesetzt und müssen zum Schutz der Patienten steril sowie für besseren Tragekomfort anatomisch geformt sein (Kampf, 2002). Im Gegensatz dazu beträgt die Tragezeit der meist nicht sterilen Untersuchungshandschuhe üblicherweise nur einige Minuten. Latexhandschuhe werden in einem Koagulationstauchprozess mit Keramik-Handformen (siehe *Abbildung 3*) hergestellt, schematisch in *Abbildung 4* dargestellt. Die gereinigten Formen werden zunächst in ein Koagulationsbad getaucht. Dieses besteht neben Additiven wie Trennmitteln und Emulgatoren aus dem Koagulationsmittel, meist Calciumsalze, welche in Wasser gelöst sind. Nach dem Trocknen bei höherer Temperatur bildet sich eine dünne Salzschrift des Koagulationsmittels auf der Keramikform. Danach erfolgt das Tauchen im bereits vorvulkanisierten Latexbad. Latex koaguliert an der Formoberfläche durch ionische Wechselwirkungen und Destabilisierung, womit der Kautschuk an der Form anhaftet. Danach erfolgt die Vulkanisation, um das Material zu einem Elastomer zu vernetzen. Bevor der Handschuh abgezogen wird, können noch Nachbehandlungen wie Pudern oder Beschichten erfolgen, was notwendig ist, um die Reibung zwischen Haut und Elastomer zu verringern und dementsprechend das Anziehen der Handschuhe signifikant zu erleichtern (Blackley, 2002).



*Abbildung 3: Handform aus Keramik, verwendet für die Herstellung von Latexhandschuhen im Koagulationstauchprozess*



*Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Koagulationstauchprozesses*

Das älteste Material, aus welchem Latexhandschuhe hergestellt wurden, und auch heute noch werden, ist NR. Es besitzt eine exzellente Barrierewirkung gegen Mikroorganismen, sowie gegen einige Säuren und Basen. NR ist allerdings gegenüber unpolaren Medien, wie in Ölen, durchlässig und kann aufquellen (Thomas et al., 2013). Zudem verursacht NR die Latex Typ-I-Allergie. Bereits in den 80er Jahren des 20. Jahrhunderts kam es zu ersten Studien über allergische Reaktionen, welche bei der Verwendung von Latexhandschuhen auftraten. Die sogenannte Latexallergie wird von natürlichen Proteinen verursacht, die im NR-Latex des Kautschukbaumes enthalten sind und mitverarbeitet werden. In Kontakt mit der Haut können diese eine Typ-I-Allergie hervorrufen, was eine unmittelbare irritierende Wirkung auf der Haut auslöst. Bei Benützung von synthetischen Kautschukmaterialien ist es möglich, eine Typ-I-Allergie zu vermeiden. Jedem Kautschuk muss jedoch im Sinne guter Verarbeitbarkeit und Endeigenschaften eine Vielzahl an Additiven beigemischt werden (siehe Kapitel 2.2). Einige davon können eine Typ-IV-Allergie auslösen, was eine Sensibilisierung bei Hautkontakt bewirkt und erst nach mehreren Tagen bis Wochen auftritt (Meade, Weissman & Beezhold, 2002). Durch die Substitution klassischer Vernetzungssysteme (z.B. schwefelbasiert) kann das Sensibilisierungspotential auf ein unbedenkliches Niveau gesenkt werden (Schlögl, 2009) (Lenko, 2009).

Als Alternative stehen Handschuhe aus synthetischem Latex zur Verfügung, die keine proteinbasierte Typ-I-Latexallergie auslösen können und demnach im Handel oft fälschlicherweise

als „latexfrei“ bezeichnet werden. Im Gegensatz zu NR weisen die Materialien NBR und XNBR eine weitaus bessere Resistenz gegen unpolare Medien auf. Sie sind aber dennoch durchlässig gegenüber anderen aggressiveren Medien (z.B. Chloroform). Es sind ebenso Latexhandschuhe aus Polyvinylchlorid erhältlich, die allerdings aufgrund der geringen Reißfestigkeit und Dehnbarkeit sowie aus ökologischen Gründen nur bedingt empfohlen werden können. Handschuhe aus Polyethylen hingegen sind umweltfreundlich und preisgünstig. Sie besitzen allerdings eine geringere Permeabilität und sind nicht sehr reißfest, aus welchem Grund sie weder für Tätigkeiten mit hoher mechanischer Belastung, noch für Risikobereiche in der Medizin geeignet sind. (Daschner, Dettenkofer, Frank & Scherrer, 2006). Zum Schutz gegenüber aggressiveren Medien wird zum Tragen von Latex-Handschuhen aus Chloropren geraten, welche eine ausgezeichnete Resistenz gegenüber vielen Lösungsmitteln und Chemikalien aufweisen (Frosch, Menne & Lepoittevin, 2006).

## 2.4 Barrierschichten und -materialien

Eine Barrierschicht ist generell ein Teil eines Verbundwerkstoffes. Sie besitzt die geringste Permeabilität aller Verbundmaterialien, womit sie den entscheidenden Faktor für die Undurchlässigkeit des Verbunds gegenüber bestimmten Stoffen darstellt. Permeabilität oder Durchlässigkeit ist wiederum determiniert als die Fähigkeit eines Materials, Stoffe wie Flüssigkeiten oder Gase durchtreten zu lassen. Sie ist abhängig von der Porosität, der Löslichkeit und der Diffusion des Materials zum durchdringenden Fluid. Physikalisch ist die Permeabilität definiert als jene Fluidmasse ( $M$ ), die durch eine bestimmte Fläche ( $A$ ) in einer bestimmten Messzeit ( $\Delta t$ ) bei einem bestimmten Druckunterschied ( $\Delta p$ ) hindurchfließt (Gleichung (1)). Es ist zu beachten, dass die Permeabilität in diesem Zusammenhang keine Materialkonstante ist, da sie von der Schichtdicke sowie dem durchdringenden Fluid abhängig ist (Bleisch, Langowski & Majschak, 2014).

$$Q = \frac{M}{A \cdot \Delta t \cdot \Delta p} \quad (1)$$

Q	... Permeabilität in [g·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]
M	... Masse des Fluides in [g]
A	... Fläche in [m <sup>2</sup> ]
Δt	... Messzeit in [s]
Δp	... Druckunterschied in [Pa]

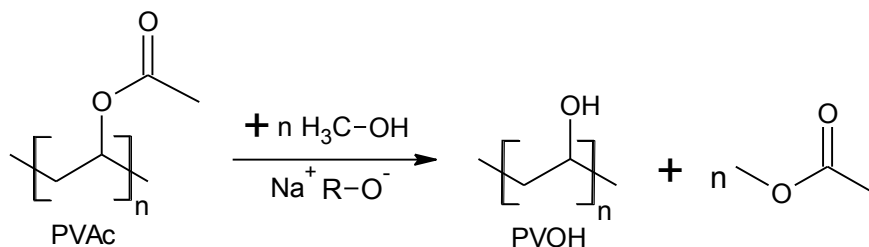
Im Falle von Mehrschichtverbunden kann die Gesamtpermeabilität ( $Q_{Ges}$ ) aus den Permeabilitäten der einzelnen Schichten ( $Q_1, Q_2, \dots$ ) nach Gleichung (2) errechnet werden (Bleisch, Langowski & Majschak, 2014).

$$\frac{1}{Q_{Ges}} = \frac{1}{Q_1} + \frac{1}{Q_2} + \dots \quad (2)$$

Barriereschichten werden oft in der Verpackungsindustrie eingesetzt. Die Funktion kann hierbei in der Abdichtung des Inhalts, einer Aromabarriere sowie dem Schutz vor Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff liegen, um die Lebensdauer des verpackten Gutes zu erhöhen (Graf & Sauay, 1990). Am häufigsten werden hierbei Polyvinylchlorid und Poly(Ethylen-Vinylalkohol)-Copolymere eingesetzt, ferner auch Polyvinylalkohol (PVOH). Letzterer bietet aufgrund seiner niedrigen Permeabilität für Sauerstoff einen exzellenten Oxidationsschutz (Robinson, 2012).

### 2.4.1 Polyvinylalkohol

Der thermoplastische Kunststoff Polyvinylalkohol (PVOH) kann nicht direkt durch Polymerisation aus dem Monomer hergestellt werden, da das Monomer Vinylalkohol unter Normalbedingungen nicht stabil ist. Stattdessen existiert seine tautomere Form, Acetaldehyd, aus dem eine Synthese zu einem Polymer noch nicht gelungen ist. Zur industriellen Herstellung von PVOH muss im ersten Schritt Polyvinylacetat (PVAc) durch radikalische Polymerisation gewonnen werden. PVOH erhält man durch Verseifung von PVAc mit Methanol in Gegenwart von einem Natrium-Alkoholat (*Abbildung 5*). Als Nebenprodukt entsteht hierbei Methylacetat (Viehweg, Reiher & Scheurlen, 1971) (Goodship & Jacobs, 2009).



*Abbildung 5: Herstellung von PVOH aus PVAc durch Verseifung*

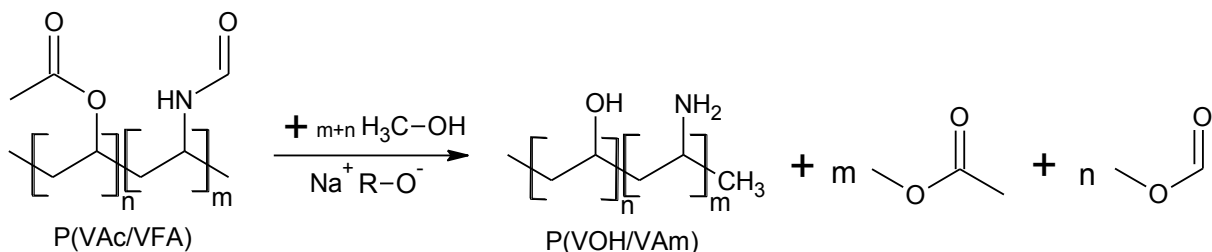
Viele Eigenschaften des PVOH sind vom Polymerisationsgrad und Verseifungsgrad abhängig. Aufgrund der funktionellen Gruppe ist es möglich, Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Ketten auszubilden, womit PVOH starke intermolekulare Kräfte besitzt. Bei höheren Temperaturen ist er wasserlöslich, aber resistent gegenüber vielen anderen organischen Lösungsmitteln, Ölen und Fetten (Carlowitz, 1995). Des Weiteren kann eine exzellente Barriere gegenüber Sauerstoff, Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffen beobachtet werden, nicht jedoch gegenüber Wasserdampf. Filme aus PVOH weisen eine hohe Zug- und Reißfestigkeit auf und besitzen aufgrund der Flexibilität der Ketten eine hervorragende Durchstoßfestigkeit (Farmer, 2013). Aufgrund der Hygroskopie lagern sich Wassermoleküle zwischen den Polymerketten an, welche die Flexibilität des Materials erhöhen. Neben der Verwendung als Barrierematerial ist PVOH vor allem in Klebstoffen, als Textilschlichtemittel, sowie im biomedizinischen und



pharmazeutischen Bereich vorzufinden (Viehweg, Reiher & Scheurlen, 1971) (Omdian & Muppalaneni, 2013).

### 2.4.2 Poly(vinylalkohol-co-vinylamin)

Poly(vinylalkohol-co-vinylamin) (P(VOH/VAm)) ist ein statistisches Copolymer, das aus Polyvinylalkohol- sowie aus Polyvinylamin-Einheiten besteht. Analog zu PVOH kann P(VOH/VAm) nicht aus den Monomeren polymerisiert werden. Als Ausgangsprodukt dient hierbei Poly(Vinylacetat/Vinylformamid)-Copolymer P(VAc/VFA), das durch statistische radikalische Copolymerisation gewonnen wird. Durch Verseifung von P(VAc/VFA) mit Methanol in Gegenwart von Natriumalkoholat entsteht das Produkt P(VOH/VAm) (siehe *Abbildung 6*), wobei als Nebenprodukte Methylacetat und Ameisensäuremethylester entstehen (Viehweg, Reiher & Scheurlen, 1971).



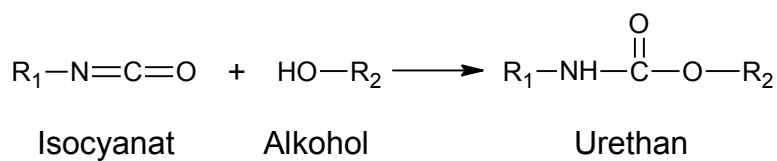
*Abbildung 6: Herstellung von PVAm/VAm aus P(VAc/VFA) durch Verseifung*

Amine können ebenso Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, die jedoch im Vergleich zu Alkoholen etwas schwächer ausgeprägt sind. Sie besitzen dafür ein freies Elektronenpaar am N-Atom, weswegen sie basische und nucleophile Eigenschaften besitzen. Im Vergleich zu PVOH bewirken die zusätzlichen Aminogruppen somit eine Erhöhung des pH-Werts und eine Erhöhung der Reaktivität mit elektrophilen Substanzen (Fox & Whitesell, 2004). Das Copolymer ist in der Industrie nicht weit verbreitet, wird allerdings teilweise in ähnlichen Anwendungsgebieten wie PVOH eingesetzt. Beispielsweise findet es Einsatzgebiete als Flockungsmittel, als Schlichtemittel in der Papierindustrie, als Haftvermittler und als Filmbildner in der Kosmetikindustrie (Omdian & Muppalaneni, 2013) (USA Patentnr. 3,715,336, 1973) (USA Patentnr. US 5281307 A, 1994).

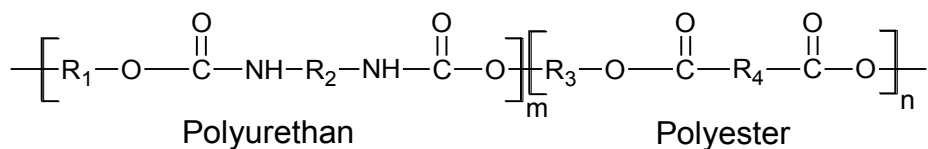
### 2.4.3 Polyurethane

Polyurethane (PU) sind Polymere, die ein breites Anwendungsgebiet abdecken: Je nach chemischem Aufbau können sie als Elastomere, Duromere oder Thermoplaste eingesetzt werden.

Charakteristisch für alle Polyurethane ist die Urethan-Gruppe, die über eine Additionsreaktion aus Isocyanaten und Alkoholen synthetisiert wird (*Abbildung 7*). Aufgrund der Adhäsion, der Beständigkeit gegen Lösungsmittel, Chemikalien und Umweltbedingungen werden Polyurethane oft als Beschichtungsmaterial eingesetzt. Sie können in Wasser zu Latex dispergiert und zu einem Elastomer vulkanisiert werden. PU-Dispersionen können zu Latex-Handschuhen verarbeitet werden und eignen sich somit als NR-Latexersatz (Meier-Westhues, 2007). In die PU-Hauptkette können auch Polyesterketten eingefügt werden, um die Eigenschaften des Elastomers zu modifizieren (*Abbildung 8*). PU-Polyester enthalten Hart- und Weichsegmente, wodurch einzigartige elastische Eigenschaften erzielt werden können; sie sind daher in einem breiten Anwendungsgebiet einsetzbar (Koenig, 2001).



*Abbildung 7: Struktur und Herstellung von Urethan aus Isocyanat und Alkohol*

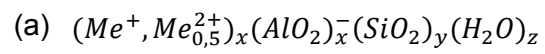


*Abbildung 8: Strukturformel eines PU-Polyesters*

#### 2.4.4 Zeolith

Zeolithe sind Mineralien, die zu der Klasse der Tektosilikate zählen. Sie kommen in der Natur vor, können aber ebenso synthetisch hergestellt werden. Im chemischen Aufbau bestehen sie aus kristallinen, hydratisierten Aluminiumsilikaten [(Al,Si)O<sub>4</sub>] in Kombination mit Kationen aus Alkalimetallen (Me<sup>+</sup>) sowie Alkali-Erdmetallen (Me<sup>2+</sup>) (*Abbildung 9, (a)*) (Riedel & Janiak, 2007). In der Zeolithstruktur liegen Polyeder, Schichten oder Ketten aus eckenverknüpften [(Al,Si)O<sub>4</sub>]-Tetraedern vor, die zu einem porenreichen, von langen Kanälen durchzogenen, anionischen Raumnetzwerk verbunden sind (*Abbildung 9, (b)*) (Holleman, 1995). In den Hohlräumen bzw. Kanälen liegen die Kationen und Wassermoleküle vor, die nicht fest an das Gerüst gebunden sind und somit austauschbar sind. Dadurch eignen sie sich hervorragend als Ionenaustauscher, wofür Zeolithe großindustriell in Verwendung sind. Getrockneter Zeolith nimmt auch Wasser und kleinere Moleküle (z.B. CO<sub>2</sub>) auf, die durch die engen Kanäle in die größeren Hohlräume gelangen können und eignet sich demgemäß als Absorptionsmittel. Da die innere kristalline Oberfläche der [(Al,Si)O<sub>4</sub>]-Tetraeder polar ist, werden bevorzugt polare Moleküle absorbiert. Auf der inneren Oberfläche können ebenso katalytisch aktive Zentren eingebaut

werden, womit Zeolith ebenso als Katalysatorträger eingesetzt werden kann (Riedel & Janiak, 2007).



(b)

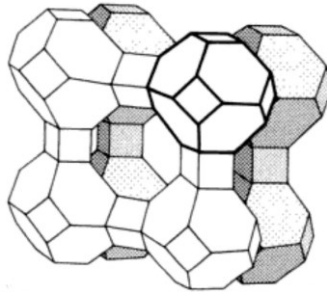


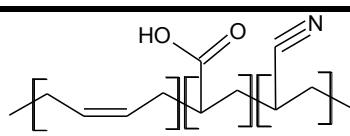
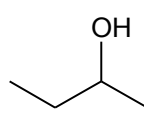
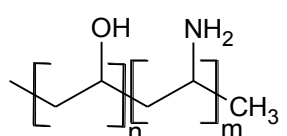
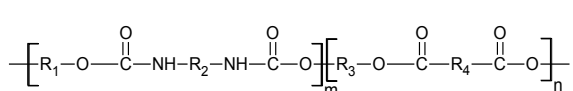
Abbildung 9: Ausschnitt aus der Struktur von Zeolith in Form der eckenverknüpften  $[(Al, Si)O_4]$ -Tetraeder (a) (Holleman, 1995) sowie die chemische Struktur (b) (Riedel & Janiak, 2007)

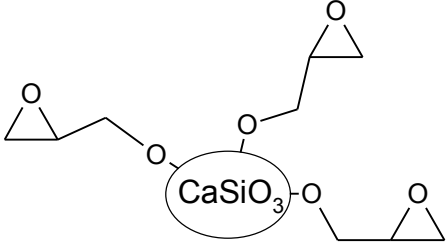
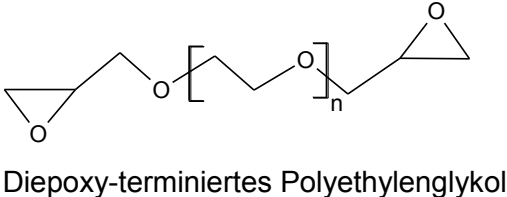
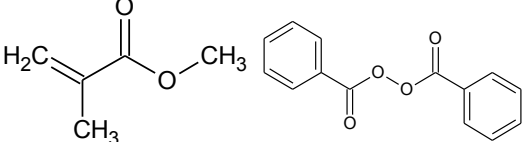
# 3 Experimentelles

## 3.1 Materialien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Materialien sind *Tabelle 1* zu entnehmen.

*Tabelle 1: Verwendete Materialien und Chemikalien*

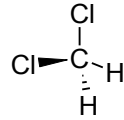
<b>Name</b> <i>Hersteller</i>	<b>Funktion</b>	<b>Beschreibung</b>
<b>Nipol LX556</b> ZEON Corporation (JPN)	Latex	 <p>XNBR Trockenkautschukgehalt: 45,2% pH-Wert: 8 bis 8.8</p>
<b>PVOH</b> DuPont (USA)	Blendmaterial Hartkomponente	 <p>PVOH Mittlere molare Masse: 130.000 g/mol Verseifungsgrad: 99%</p>
<b>Selvoc Utiloc Labormus- ter</b> Sekisui Chemical Co. (JPN)	Blendmaterial Hartkomponente	 <p>P(VOH/VAm) Aminogruppenanteil: 12%</p>
<b>Impranil DL 1380 SL001</b> Bayer AG (DEU)	Blendmaterial Weichkomponente	 <p>Anionische PU-Polyester-Lösung Trockenkautschukgehalt: 60%</p>
<b>Inzeo mono 15_5</b> Paltentaler (AUT)	Additiv	$(Me^+, Me_{0,5}^{2+})_x (AlO_2)_x^- (SiO_2)_y (H_2O)_z$ Zeolith Top Cut: 15µm mittlerer Partikeldurchmesser: 5µm

<b>rima sil 1200</b> Grolman Group (DEU)	Vernetzungsmittel	
<b>DEPEG</b> Sigma-Aldrich (USA)	Vernetzungsmittel	 <p data-bbox="882 801 1390 831">Diepoxy-terminiertes Polyethylenglykol</p>
<b>CaCl<sub>2</sub></b> Sigma Aldrich (USA)	Koagulationsmittel	$[Ca]^{2+}2[Cl]^{-}$ Calciumchlorid
<b>Standard-Koagulationsbad</b> Semperit AG (AUT)	Koagulationsmittel	Bestehend aus Calciumchlorid, Calciumcarbonat und Emulgatoren in Wasser
<b>KOH</b> Fluka AG (DEU)	Base	$[K]^{+}[OH]^{-}$ Kaliumhydroxid
<b>Methanol</b> Carl Roth GmbH & Co KG (DEU)	Extraktionsmittel	$H_3C-OH$ Methanol
<b>VariDur 200</b> Bühler AG (CHE)	Zweikomponenten-Harz	 <p data-bbox="882 1664 1406 1691">Methyl-Methacrylat + Dibenzoylperoxid</p>
<b>ACN</b> VWR International (USA)	Lösungsmittel	$H_3C-C\equiv N$ Acetonitril

**DCM**

VWR International (USA)

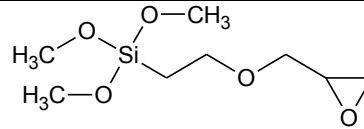
Lösungsmittel



Dichlormethan

**GENIOSIL® GF 80**

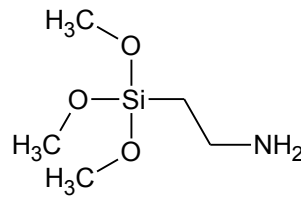
Wacker Chemie AG (DEU)

Modifizierungsrea-  
genz für Partikel

(3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan

**GENIOSIL® GF 96**

Wacker Chemie AG (DEU)

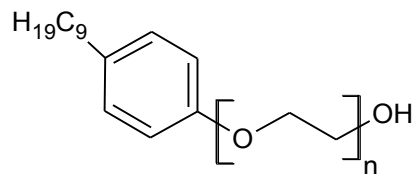
Modifizierungsrea-  
genz für Partikel

(3-Aminopropyl)trimethoxysilan

**Synperonic NP 30**

Sigma Aldrich (USA)

Emulgator

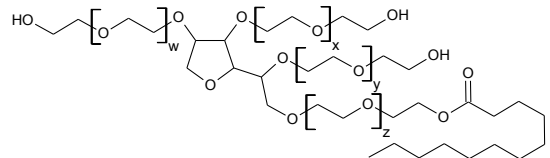


PEG-Derivat

**TWEEN 20**

Sigma Aldrich (USA)

Emulgator



Polysorbat 20, PEG-Derivat

## 3.2 Geräte

Tabelle 2 zeigt eine Auflistung aller in dieser Arbeit verwendeten Geräte.

Tabelle 2: Verwendete Geräte

<b>Gerät</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Modell</b>
<b>Fourier-Transform Infrarot-Spektrometer (FTIR)</b>	Bruker Corporation (USA)	Vertex 70
<b>Hochleistungsflüssigchromatograph (HPLC)</b>	Thermo Electron corporation (USA)	
<b>Autosampler</b>		Surveyor Autosampler Plus
<b>Detektor</b>		PDA Detector Surveyor
<b>Massenspektrometer</b>		Finnigan LCQ Advantage Max
<b>Pumpe</b>		Surveyor MS Pump Plus
<b>Mikroskop</b>	Olympus K.K. (JPN)	BX51
<b>Rasterkraftmikroskop (AFM)</b>	nanoSurf AG (CHE)	Isostage
<b>Rotationsverdampfer</b>	Heidolph (DEU)	Laborta 4000
<b>Rasterelektronenmikroskop (REM)</b>	Carl Zeiss AG (AUT)	Auriga 60
<b>Zugprüfungsmaschine</b>	Zwick Roell Group (DEU)	Z010

## 3.3 Probenpräparation

Im Folgenden wird die Herstellung der unterschiedlichen Proben erläutert. Eine Übersicht aller Proben und deren Herstellung ist in *Tabelle 16* (Abschnitt 8) zu finden.

### 3.3.1 Vorbereitung der Tauchbäder

Latex wurde vor der Verarbeitung über ein Sieb gefiltert, um gröbere Verunreinigungen und koagulierte Festkörper zu entfernen. Anschließend wurde durch Zugabe von 1 Gew.-% KOH-

Lösung in Wasser ein pH-Wert von 10 eingestellt und der Latex mit deionisiertem Wasser auf eine Feststoffkonzentration von 22,6 Gew.-% verdünnt. In diesen vorbereiteten Latex wurden etwaige Blendmaterialien und Zusatzstoffe nach Beigabe mindestens 10 min eingerührt, um homogen dispergiert zu werden. Ein anschließendes erneutes Filtrieren verhindert die Verarbeitung von koagulierten Bestandteilen.

PVOH sowie P(VOH/VAm) wurden 10 Gew.-%ig in deionisiertem Wasser gelöst (80°C, 4h) und anschließend durch Filtration (Faltenfilter) von nichtlöslichen Verunreinigungen getrennt. Um Agglomerate aufzubrechen wurde der Zeolith vor Verwendung in deionisiertem Wasser für mindestens 10 min bei Raumtemperatur im Ultraschallbad dispergiert.

### **3.3.2 Tauchprozess**

Die Latexfilme wurden in einem Koagulationstauchprozess hergestellt. Anstelle der im großtechnischen Maßstab genutzten Handformen wurden Fingerformen (*Abbildung 10*) aus Keramik verwendet, um wissenschaftliche Untersuchungen mit weniger Probenmaterial durchführen zu können. Es wurden Dreischichtfilme (*Abbildung 11*) hergestellt, mit einer Basisschicht (BS) aus XNBR und zwei Deckschichten (DS), um einen beidseitigen Einschluss der BS sicherzustellen, sodass Diffusionswege während einer Soxhlet-Extraktion über Barrierschichten führen müssen (ausgenommen Schnittkanten – siehe Kapitel 4.1.1). Die Herstellung umfasste folgende Schritte:

1. Waschen der Keramikformen und Entfetten mit Aceton
2. Vorwärmen der Keramikformen für mindestens 10 min im Trockenschrank bei 100°C
3. Tauchen der Form für 30 s in das Koagulationsbad bei 70°C
4. Trocknen der Form für mindestens 1 min im Trockenschrank bei 100°C
5. Tauchen der Form in das BS-Bad aus XNBR
6. Tauchen der Form in das DS-Bad zum Aufbringen der 1. DS
7. Trocknen/Vulkanisieren für 15 min im Trockenschrank bei 100°C
8. Abziehen, Umstülpen und erneutes Aufziehen des Films und auf die Keramikform, so dass die frühere innere Seite der Films nun auf der Außenseite liegt
9. Tauchen der Form in das DS-Bad zum Aufbringen der 2. DS
10. Trocken/Vulkanisieren für 15 min im Trockenschrank bei 100°C
11. Abziehen des Films



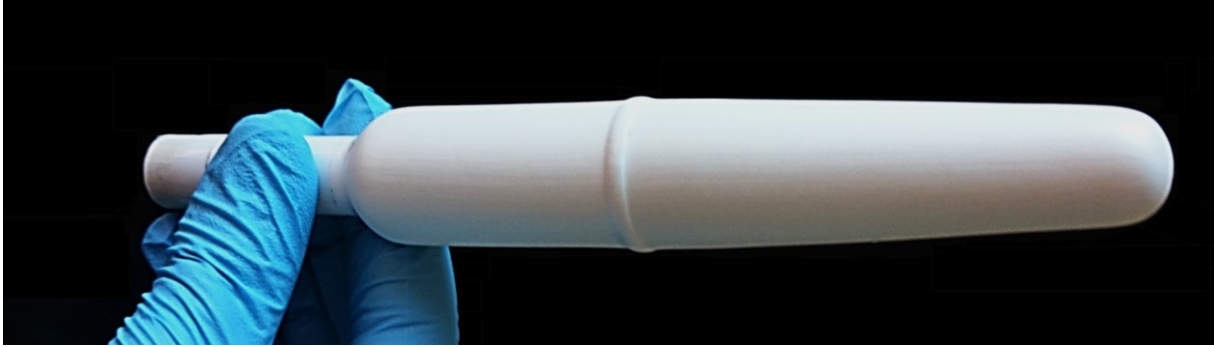


Abbildung 10: Verwendete Fingerformen aus Keramik für die Herstellung der Proben durch den Koagulationstauchprozess

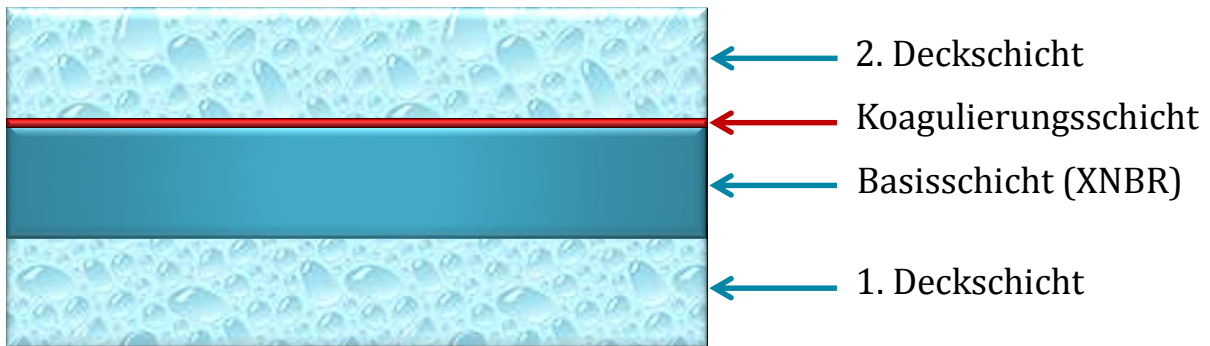


Abbildung 11: Struktur der Dreischichtfilme

Die Tauchzeiten der BS betragen 20 und 35 s, die der DS 5 und 20 s. Bei der Verwendung von PU-Polyester Dispersionen in der DS wurde zwischen Schritt 5 und 6 ein 10 minütiger Trockenschritt bei 100°C eingefügt, um ein vollständiges Trocknen der Dreischichtfilme zu gewährleisten. Als Referenz wurden auch Einschichtfilme aus reinem XNBR hergestellt, hierbei entfielen die Prozessschritte 6, 7, 8 und 9 im Tauchprozess.

### 3.3.3 Vernetzungsprozess

Das Vernetzungsmittel wurde nach der Verdünnung des Latex mit Wasser beigemischt und anschließend in einem Silikonölbad zur Thermostatisierung unter ständigem Rühren bei Vulkanisationstemperatur gehalten. Zwei verschiedene Vorvernetzungsmethoden wurden angewandt, die in *Tabelle 3* überblicksmäßig dargestellt sind. Der Latex wurde im anschließenden Tauchprozess im Zuge der Trocknung bei 100°C weiter vulkanisiert (nachvernetzt).

Tabelle 3: Verwendete Methoden zur Vorvernetzung der Tauchbäder

<b>Vernetzungsmittel</b>	<b>Vernetzerkonzentration [phr]</b>	<b>Temperatur [°C]</b>	<b>Zeit [min]</b>
<b>Rima sil 1200</b>	3	60	30
<b>DEPEG</b>	5	60	120

### 3.3.4 Herstellung gedehnter Proben

Zur Untersuchung von gedehnten Proben wurden die getauchten Dreischichtfilme wiederholt gedehnt. *Tabelle 4* zeigt alle durchgeführten Dehnungsarten, die Dehnung ist nach Gleichung (3) folgendermaßen definiert:

$$\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0} \quad (3)$$

$\varepsilon$  ... Dehnung in [%]

L ... Länge im gedehnten Zustand in [mm]

$L_0$  ... Ausgangslänge

Tabelle 4: Durchgeführte Elongationen zur Herstellung gedehnter Proben

<b>Dehnungsart</b>	<b>Dehnung (<math>\varepsilon</math>)</b>	<b>Wiederholungen</b>
<b>1x50%</b>	50%	1
<b>3x100%</b>	100%	3
<b>5x200%</b>	200%	5

### 3.3.5 Alterung und Sterilisation

Ausgewählte Filme wurden einer Alterung und Sterilisation unterzogen, um die Auswirkung der beiden Effekte auf die mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren. Die Alterung fand in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 70°C in einer Zeit von 7 Tagen statt. Die Sterilisation wurde am „Austrian Institute of Technologies“ in Seibersdorf (AUT) durchgeführt,

wo die Proben mit Gammastrahlen mit einer Strahlendosis von 25 kGy (Kilogray, 1kGy = 1000 J/kg) bestrahlt wurden. In diesem an die Norm ISO 10282 angelehnten Prozess wurde ein <sup>60</sup>Co-Strahler als Strahlenquelle verwendet.

### **3.3.6 Füllstoffmodifizierung**

Um reaktive Gruppen auf der Füllstoffoberfläche einzuführen, wurde diese mit funktionellen Silanen modifiziert. Dafür wurden einem Gemisch von 95% Wasser und 5% Ethanol Zeolith und 1 bzw. 5 Gew.-% Silan zugegeben und für 1 h gerührt. Dabei kamen jeweils epoxy- und aminofunktionelle Trimethoxysilane zum Einsatz. Im Anschluss wurden die Partikel abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und bei 50°C über Nacht gelagert.

## **3.4 Probencharakterisierung**

### **3.4.1 Charakterisierung der Filme**

#### **Zugprüfungen**

Zugprüfungen wurden in Anlehnung an die Norm ASTM D412-06ae2 durchgeführt, um Zugfestigkeit und Bruchdehnung der Proben zu bestimmen. Die Zugprüfproben wurden aus einem getauchten Latexfilm mit einer Stegbreite von 3 mm herausgestanzt. Die Prüfung wurde mit einer Vorkraft von 0,02 MPa, einer Geschwindigkeit von 500 mm/min und einer Einspannlänge von 75 mm durchgeführt. Es wurden mindestens 4 Proben je Film getestet und die mechanischen Werte arithmetisch gemittelt. Für Operationshandschuhe aus synthetischem Latex sind laut Norm EN 455-2 eine minimale Zugfestigkeit sowie eine minimale Bruchkraft vorgeschrieben (*siehe Tabelle 5*). Die Vorgangsweise der Probenpräparation für gealterte und sterile Filme, welche vor dem Stanzvorgang erfolgte, ist Kapitel 3.3.5 zu entnehmen.

*Tabelle 5: Minimal erforderliche Zugfestigkeit und Bruchkraft für Operationshandschuhe aus synthetischem Latex nach EN 455-2 (CEN, 2000)*

	<b>Zugfestigkeit</b> <b>[MPa]</b>	<b>Bruchkraft</b> <b>[N]</b>
<b>Ungealtert</b>	18	9
<b>Gealtert</b>	12	6

### **Optische und Rasterelektronen-Mikroskopie**

Die Probenoberflächen wurden mithilfe eines Lichtmikroskops begutachtet. Es wurden kleine Streifen aus den Latexfilmen geschnitten, auf einem Glasobjektträger befestigt, und mit bis zu 1000-facher Vergrößerung im Auflichtmodus charakterisiert.

Detailliertere Analysen wurden mittels Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) vorgenommen. Die Charakterisierung von Querschnitten erfolgte an kryogen gebrochenen Bruchflächen. Dafür wurde ein Probenstreifen mit flüssigem Stickstoff auf  $-196^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und mithilfe von zwei Zangen zerbrochen. Um elektrostatische Aufladungen während der Messung zu vermeiden, wurden die Proben mit Gold bedampft (sputtering). Die Untersuchung fand mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV statt.

### **Rasterkraftmikroskopie**

Mittels Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy, AFM) wurde der Querschnitt der Proben charakterisiert. Zur Herstellung einer ebenen Querschnittsfläche wurden Proben in ein Zweikomponenten-Harz eingebettet, welches über Nacht bei Raumtemperatur ausgehärtet wurde. In weiterer Folge wurden sie wie oben beschrieben kryogen gebrochen. Die Messungen wurden im intermittierenden Modus (engl.: tapping mode) am Querschnitt durchgeführt. Die Auswertung der Messbilder erfolgte mit den Bildbearbeitungsprogrammen „Gwyddeon 2.39“ (Český metrologický institut, CZE) und „ImageJ“ (National Institutes of Health, USA).

## **3.4.2 Qualitative und quantitative Charakterisierung der Extrakte**

### **Soxhlet-Extraktion**

Für die quantitative und qualitative Analyse extrahierbarer Bestandteile der XNBR-Filme wurden Soxhlet-Extraktionen durchgeführt. *Abbildung 12* zeigt den grundsätzlichen Aufbau einer Soxhlet-Extraktion. Das Lösungsmittel (a) wird erhitzt, siedet und wird durch ein Rohr dem Rückflusskühler (b) zugeführt. Darauf kondensiert es und tropft kontinuierlich auf die Probe (c) in der Extraktionshülse (d). Ist der maximale Flüssigkeitspegel erreicht, so läuft das überschüssige Lösungsmittel durch Saugheber-Wirkung mitsamt Extrakt über das Siphonrohr (e) in den Rundkolben. Somit ist ein Umlauf des Lösungsmittels erreicht und das Extrakt wird währenddessen im Kolben aufkonzentriert. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis das Ende der gewählten Extraktionszeit erreicht ist und der Hitzezufuhr manuell entzogen wird (Mitra, 2004).

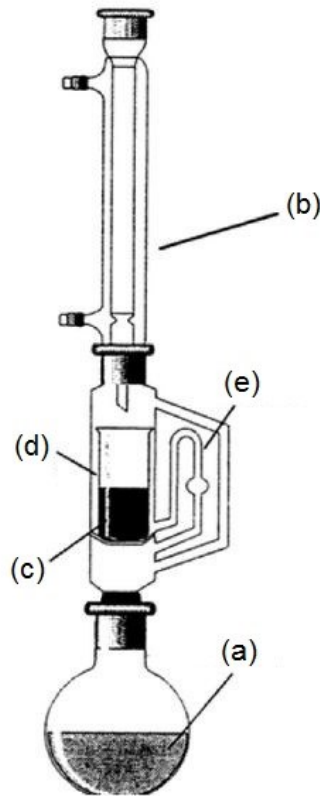


Abbildung 12: Grundsätzlicher Aufbau eines Soxhlet-Extraktors, bestehend aus dem Lösungsmittel mit Extrakt (a), dem Rückflusskühler (b), der Probe (c) in der Extraktionshülse (d) und dem Siphonrohr (e) (Mitra, 2004)

Die Soxhlet-Extraktionen von 4 bis 6 mg Probe wurden für eine Extraktionsdauer von 0,5 h, 1 h und 24 h (Beginn mit dem Sieden des Lösungsmittels) mit 250 ml Methanol bei 70°C durchgeführt. Anschließend wurde das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer bei 60°C und 300 mbar vollständig abgezogen. Durch Division der Masse des Trockenextrakts durch die anfängliche Probenmasse erhält man die Extraktionsausbeute in mg Extrakt pro g Latex (mg/g). Es wurden generell mindestens zwei Soxhlet-Extraktionen durchgeführt und die Extraktionsausbeuten arithmetisch gemittelt.

Da kein Lösungsmittel gefunden werden konnte, in welchem sich die Extrakte vollständig lösen, wurden zur Vorbereitung der qualitativen Probencharakterisierung Lösungen in Acetonitril (ACN) und in Dichlormethan (DCM) hergestellt:

1. Lösen des Extrakts in 10 ml ACN
2. Probenentnahme der ACN-Lösungsprobe
3. Trocknen der unlöslichen Bestandteile im Rotationsverdampfer bei ca. 60°C und 200 mbar

4. Lösen des übrig gebliebenen Extrakts in DCM
5. Probenentnahme der DCM-Lösungsprobe

### ***Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie***

Mit FTIR wurden die in ACN und DCM gelösten Extrakte der Soxhlet-Extraktion untersucht. Die Lösungen wurden auf Calciumfluoridplättchen als Trägermaterial mittels Dropcoating-Verfahren aufgebracht und bei Raumtemperatur getrocknet. Die Messungen erfolgten in einem Wellenzahlbereich von 4000 bis 800  $\text{cm}^{-1}$ , wobei jeweils 16 Einzelmessungen durchgeführt und gemittelt wurden.

### ***Hochleistungsflüssigchromatographie mit gekoppelter Massenspektroskopie***

Hochleistungschromatographie (engl.: high performance liquid chromatography, HPLC) mit nachgeschalteter Massenspektroskopie (MS) wurden an in ACN gelösten Probenextrakten durchgeführt. Vor der Einspritzung in den Injektor wurde die Probe noch einmal gefiltert, um möglichen Verunreinigungen des Geräts vorzubeugen. Es wurde eine Umkehrphasen-HPLC (engl.: reverse phase-HPLC, RP-HPLC) mit einer stationären Phase aus hydrophoben C-18-Alkylketten, die auf Silicapartikeln mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 3  $\mu\text{m}$  verankert sind, durchgeführt. Die Trennsäule besitzt eine Länge von 100 mm und einen Durchmesser von 2,1 mm. Die Messungen wurden bei 30°C mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 500  $\mu\text{l}/\text{min}$  in ACN als Elutionsmittel durchgeführt. Nach Auftrennung der einzelnen Substanzen wurden die Moleküle in der MS durch negative bzw. positive Ionisation weiter fragmentiert. Die Masse-zu-Ladung-Verhältnisse ( $m/z$ ) der einzelnen Fragmente werden hierbei detektiert. Für eine genauere Analyse der molekularen Bruchstücke wurde Tandem-Massenspektroskopie verwendet.

### ***Elementaranalyse***

Die Elementaranalyse wurde am Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Wien (AUT) durchgeführt. Es wurde der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel im trockenen, ungelösten Extrakt bestimmt. Hierbei wird die Substanz in einer Zinnkapsel mit Temperaturen von bis zu 1400°C vollständig verbrannt. Die hohe Temperatur und Katalysatoren ermöglichen die Zersetzung der organischen Komponenten in die Gase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{SO}_2$ , die über Detektoren analysiert und die Anteile der einzelnen Elemente der ursprünglichen Substanz somit errechnet werden können.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Qualitative und quantitative Analyse der Additive in unvernetzten XNBR-Filmen (Referenz)

Da sich diese Arbeit größtenteils mit den Inhaltsstoffen von Latexfilmen beschäftigt, bildet die Soxhlet-Extraktion das wichtigste Trennverfahren, um die Menge an extrahierbarem Material zu quantifizieren bzw. um die Extrakte zur weiteren Analyse zu erhalten. Aus diesem Grund wurden zunächst mit reinen unvernetzten XNBR-Filmen als Referenzmaterial diverse Einflüsse auf die Extraktionsausbeute untersucht. Des Weiteren wurden Inhaltsstoffe des Extrakts identifiziert und deren allergische Wirkung recherchiert, um das Allergiepotential zu erörtern.

#### 4.1.1 Quantitative Charakterisierung des Extrakts

##### *Einfluss der Probengeometrie*

Im ersten Schritt wurde bestimmt, ob die Geometrie und Form der Proben die Ausbeute der Soxhlet-Extraktion beeinflusst. Es wurden „ganze“ und „geschnittene“ Proben miteinander verglichen, wobei bei letzteren die Filme mit einer Schere in kleine Stücke zu einer Größe von ca. 3x3 mm zerschnitten worden sind. Die damit verbundene größere Oberfläche der Proben kann zu einer verbesserten Diffusion und damit zu einer gesteigerten Ausbeute führen. Das Ergebnis der Soxhlet-Extraktionen über 24h aus *Tabelle 6* zeigt nur einen minimalen Unterschied von 2,6 mg/g in der Extraktionsausbeute. Der Einfluss der Extraktion durch Schnittkanten ist somit vernachlässigbar. Es ist davon auszugehen, dass die Extraktion unabhängig von der Probengeometrie ist, weswegen in nachfolgenden Experimenten nur mehr ganze Filme extrahiert wurden.

*Tabelle 6: Extraktionsausbeuten von unvernetzten XNBR-Filmen nach Soxhlet-Extraktionen über 24 h bei unterschiedlichen Probengeometrien*

<b>Probengeometrie</b>	<b>Extraktionsausbeute [mg/g]</b>
<b>ganz</b>	111,6
<b>geschnitten</b>	114,2

### ***Einfluss der Extraktionszeit***

Operationshandschuhe werden im Einsatz unterschiedlich lang getragen. Um einen Einfluss der Tragezeit von Latexhandschuhen auf die Menge der extrahierbaren Bestandteile zu untersuchen, wurden Extraktionskinetiken erstellt. Die Resultate der Soxhlet-Extraktionen mit einer Variation der Extraktionszeit zwischen 0,5 h, 1 h und 24 h aus *Tabelle 7* führen zu der Schlussfolgerung, dass generell höhere Extraktionszeiten zu höheren Extraktionsausbeuten führen. Beobachtungen zeigten, dass bei einer Extraktionszeit von ca. 1 h ein Umlauf des Lösungsmittels in der Soxhlet-Apparatur erreicht ist, wobei eine Extraktionsausbeute von 36 mg/g ermittelt wurde. Somit ist bereits mehr als ein Drittel jener Extraktionsausbeute bei 24 h bereits in der ersten Stunde erreicht. Die hohen Standardabweichungen, relativ zum Absolutwert betrachtet, sind durch diverse Einflüsse wie Temperaturschwankungen bedingt, die sich bei niedrigen Extraktionszeiten stärker auswirken.

*Tabelle 7: Extraktionsausbeuten von unvernetzten XNBR-Filmen nach Soxhlet-Extraktionen bei unterschiedlichen Extraktionszeiten*

<b><i>Extraktionszeit</i></b> <b><i>[h]</i></b>	<b><i>Extraktionsausbeute</i></b> <b><i>[mg/g]</i></b>
<b>0,5</b>	8,9 ± 3,3
<b>1</b>	36,0 ± 10,1
<b>24</b>	97,2 ± 0,3

### ***Einfluss des Koagulationsbades***

In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss des Koagulationsbades auf die Extraktionsausbeuten untersucht. Das Standard-Koagulationsbad, das auch für die industrielle Herstellung verwendet wird, enthält neben gelöstem Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) als Koagulieremittel auch dispergiertes Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), um eine einfachere Filmtrennung von der Form zu ermöglichen, sowie Emulgatoren, welche die Dispersion stabilisieren. Letztere können während der Soxhlet-Extraktion extrahiert werden und führen zu einer Zunahme der Extraktionsmenge. Um dies zu vermeiden, wurde eine 20 Gew.-%ige wässrige  $\text{CaCl}_2$ -Lösung als Koagulationsbad verwendet und die Extraktionsausbeuten der Extraktionen von 24 h miteinander verglichen (siehe *Tabelle 8*). Die Ergebnisse bestätigen eine Abnahme der Extraktionsausbeute um 13% bei Verwendung eines kreide- und emulgatorfreien Koagulationsbades.



*Tabelle 8: Extraktionsausbeuten von unvernetzten XNBR-Filmen nach Soxhlet-Extraktionen über 24 h mit unterschiedlichen Koagulationsbädern, die in der Herstellung verwendet wurden*

<b>Koagulationsbad</b>	<b>Extraktionsausbeute [mg/g]</b>
<b>Standard</b>	111,6
<b>20% CaCl<sub>2</sub></b>	97,0

#### **4.1.2 Qualitative Charakterisierung des Extrakts**

##### **Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie**

Um die extrahierten Substanzen zu identifizieren, wurden die Extrakte mittels FTIR Spektroskopie untersucht. *Abbildung 13* zeigt Ergebnisse aus den FTIR-Messungen von Extrakten aus unvernetzten XNBR-Filmen, gelöst in ACN und DCM im Vergleich. Der Unterschied in einigen Peaks der beiden Spektren beweist, dass sich die Substanzen, die in ACN und DCM gelöst werden können, voneinander leicht unterscheiden. *Tabelle 9* zeigt die Wellenlängen der einzelnen markanten Peaks von Extrakten aus XNBR-Filmen, die in ACN und DCM gelöst wurden. Schwingungen aufgrund von CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>-, OH- und C=C-Gruppen können dabei eindeutig in den Extrakten beider Lösungsmittel nachgewiesen werden, ebenso kann die Streck-schwingung aufgrund der Nitrilgruppe (C≡N) in der ACN-Lösung identifiziert werden (Socrates, 1994). Diese charakteristischen Banden können einzelnen Bestandteilen des XNBR zugeordnet werden. Langkettige XNBR-Polymere sind allerdings aufgrund der verminderten Beweglichkeit nur schwer extrahierbar. Da die radikalische Emulsionspolymerisation zu einer breiten Molmassenverteilung führt (Chern, 2008), ist davon auszugehen, dass in den XNBR-Extrakten kurzkettige XNBR-Moleküle vorhanden sind.

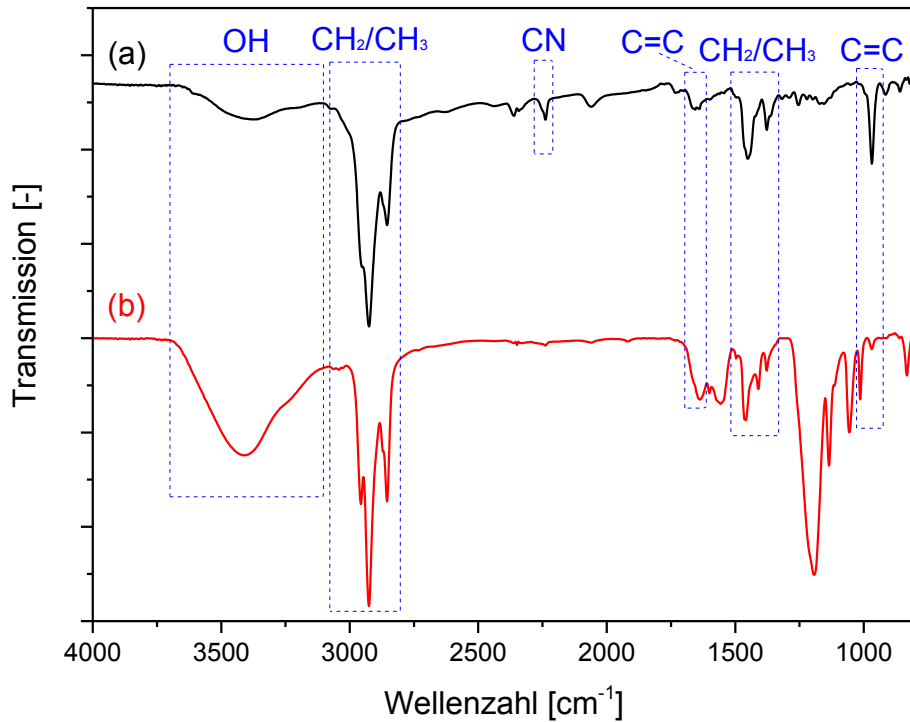


Abbildung 13: FTIR-Spektren von Extrakten aus unvernetzten XNBR-Filmen mit Zuordnungen der markanten Peaks, gelöst in ACN (a) und DCM (b)

Tabelle 9: Chemische Gruppen und deren zugehörige Wellenlängen der markanten Peaks aus dem FTIR-Spektrum von Extrakten aus XNBR-Filmen, gelöst in ACN und DCM

Gruppe	Peak-Wellenlänge in ACN [cm <sup>-1</sup> ]	Peak-Wellenlänge in DCM [cm <sup>-1</sup> ]
O-H	~ 3360	~ 3428
CH <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub>	2926, 2855, 1450, 1377	2926, 2855, 1458, 1410
C≡N	2237	-
C=C	1654, 968	1643

### Elementaranalyse

Zur genaueren Charakterisierung des Extrakts wurde nach einer Soxhlet-Extraktion über 10 h eine C-H-N-S-Elementaranalyse der unvernetzten XNBR-Extrakte bezüglich der Elemente Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Schwefel (S) durchgeführt. *Tabelle 10* zeigt

die auf die Extraktionsausbeute normierten Ergebnisse der Elementaranalyse in mg des Elements im Extrakt pro g Latex. C, H und N stammen wohl größtenteils aus extrahierten XNBR-Oligomeren, die bereits in den FTIR-Messungen identifiziert wurden. Der relativ hohe Anteil an Schwefel kann jedoch aufgrund des molekularen Aufbaus nicht aus dem Polymer stammen, deutet aber auf schwefelhaltige Zusatzstoffe hin. Da die nicht verbrennbaren Bestandteile nicht zur Elementverteilung beitragen, wird angenommen, dass das Extrakt ebenso mineralische Komponenten enthält, die zum Großteil aus dem Koagulationsbad stammen dürften (u.a. Calciumsalze).

*Tabelle 10: Normierte Ergebnisse der Elementaranalyse von einem Extrakt aus unvernetzten XNBR-Filmen*

<b>Extraktionsausbeute</b> <b>[mg/g]</b>	<b>Anteil C</b> <b>[mg/g]</b>	<b>Anteil H</b> <b>[mg/g]</b>	<b>Anteil N</b> <b>[mg/g]</b>	<b>Anteil S</b> <b>[mg/g]</b>
<b>65,5</b>	15,85	2,42	1,31	1,96

### **Hochleistungsflüssigchromatographie - Massenspektroskopie**

Um weitere Bestandteile des XNBR zu identifizieren, wurden HPLC-Messungen mit nachgeschalteter MS durchgeführt. *Abbildung 14* zeigt das Spektrum aus der HPLC sowie deren kohärente MS-Spektren nach positiver und nach negativer Ionisation, wobei relevante m/z-Differenzen in den Spektren bereits eingezeichnet wurden. Es ist jeweils die unterschiedliche Skalierung in den einzelnen Graphen zu beachten: Das Massenspektrum nach negativer Ionisation zeigt weitaus niedrigere Intensitäten als das Massenspektrum nach positiver Ionisation. Im Spektrum nach der negativer Ionisation sind charakteristische m/z-Differenzen von 50 zwischen 594 und 844 zu erkennen. Die Struktur des Fragments ist jedoch unklar. Es muss allerdings angemerkt werden, dass eine Vielzahl an Fragmenten im Spektrum erscheint, die sich teils gegenseitig überlagern und somit eine klare Identifikation von Zerfallsmustern erschweren. Im Spektrum nach positiver Ionisation hingegen sind charakteristische m/z-Differenzen von 44 zwischen 507 und 859 zu erkennen. Dieses Fragment korreliert mit der Summenformel C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (molare Masse von 44 g/mol), welche typisch für Polyethylenglykol(PEG)-Einheiten ist. Da PEG-Derivate häufig als Emulgatoren eingesetzt werden, lässt dieses Ergebnis den Schluss zu, dass das Rohmaterial PEG basierende Tenside enthält (Ashton, 2013).

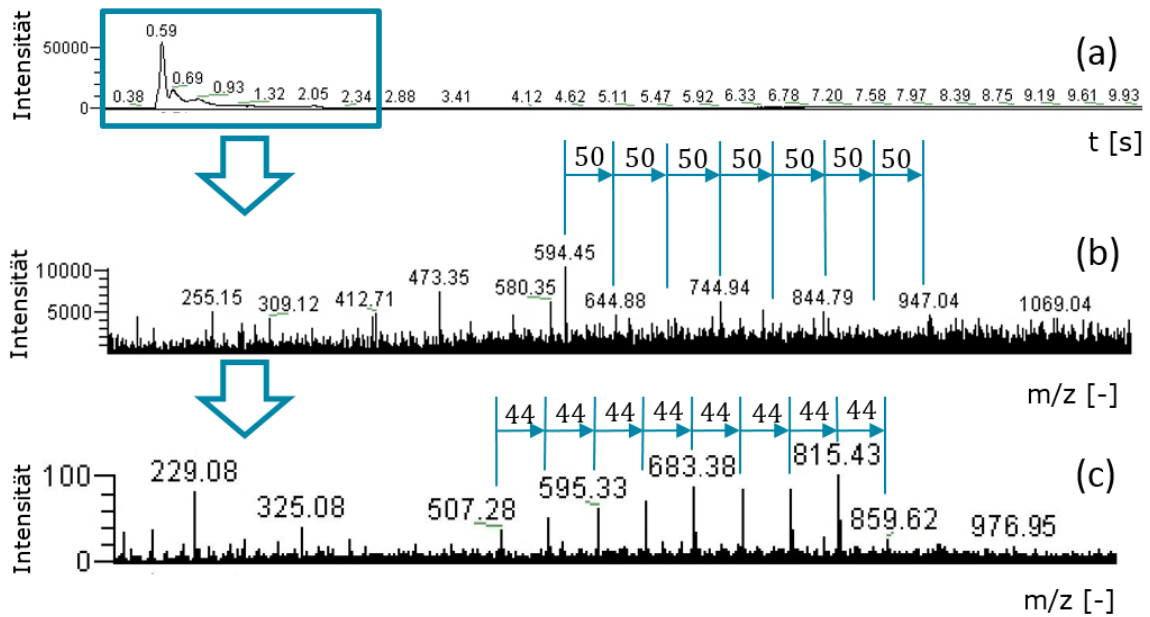


Abbildung 14: HPLC-Chromatogramm (a), Massenspektrum nach negativer (b) sowie nach positiver Ionisation (c) von XNBR-Extrakten, gelöst in ACN

Da die Ergebnisse darauf hindeuten, dass PEG als Emulgator im Latex eingesetzt wird, sind in weiterer Folge HPLC-MS Messungen mit diversen Emulgatoren auf PEG-Basis durchgeführt worden. Als erstes wurde der Emulgator Polysorbat 20 (Handelsname: Tween 20) charakterisiert. HPLC-MS Messungen zeigen ebenso charakteristische  $m/z$ -Differenzen von 44 im Spektrum nach positiver Ionisation, die auf Fragmente der PEG-Ketten zurückzuführen sind. Das Zerfallsmuster zeigt im Übrigen ein anderes Bild, weswegen die Präsenz von Polysorbat 20 im XNBR ausgeschlossen werden kann.

Als nächstes wurde der Emulgator mit dem Handelsnamen Synperonic NP 30 untersucht, der ebenso ein PEG-Gerüst besitzt und dessen HPLC Spektrum in *Abbildung 15* dargestellt ist. Im Massenspektrum nach negativer Ionisation (*Abbildung 16*) ist die charakteristische  $m/z$ -Differenz von 50 in einem weiten Bereich zu erkennen, von 594 bis 844 stimmt das Zerfallsmuster mit jener des Extrakts von XNBR-Filmen überein. Beim Massenspektrum in positiver Ionisation (*Abbildung 17*) ist wiederum eine  $m/z$ -Differenz von 44 in einem weiten Bereich ersichtlich, von 749 bis 859 stimmen auch hier die Zerfallsmuster mit jenem des XNBR-Extrakts überein, was auf das Vorhandensein von Synperonic NP30 im XNBR-Latex hinweist.

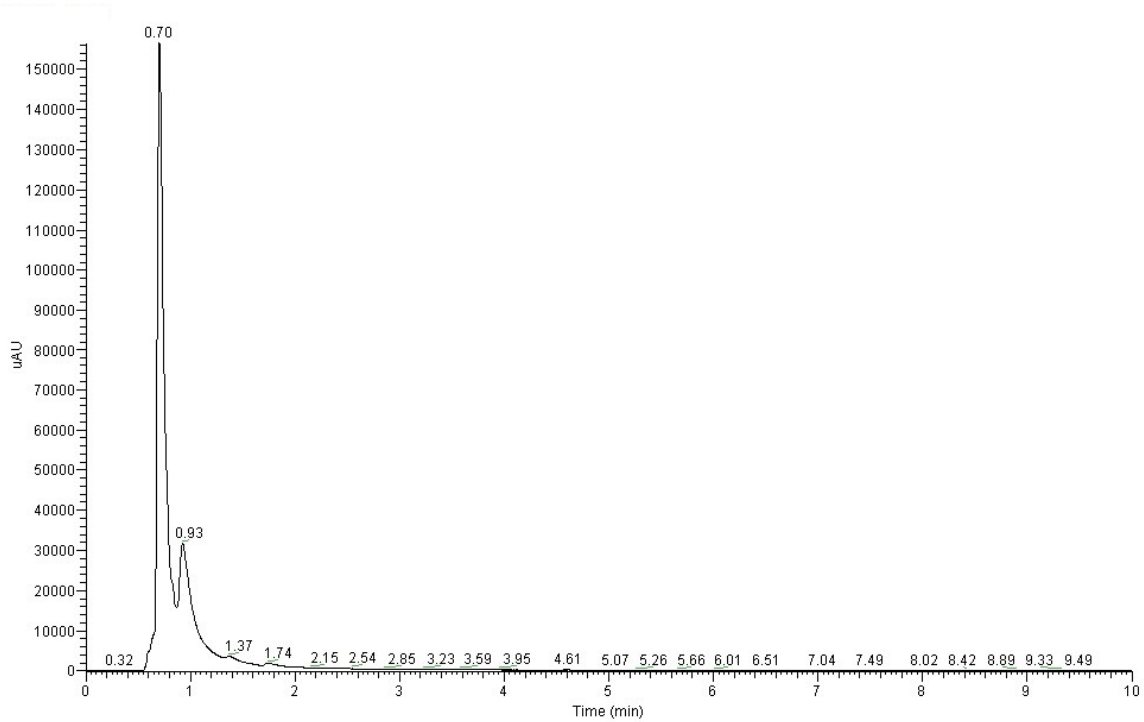


Abbildung 15: HPLC-Chromatogramm von „Synperonic NP 30“, gelöst in ACN.

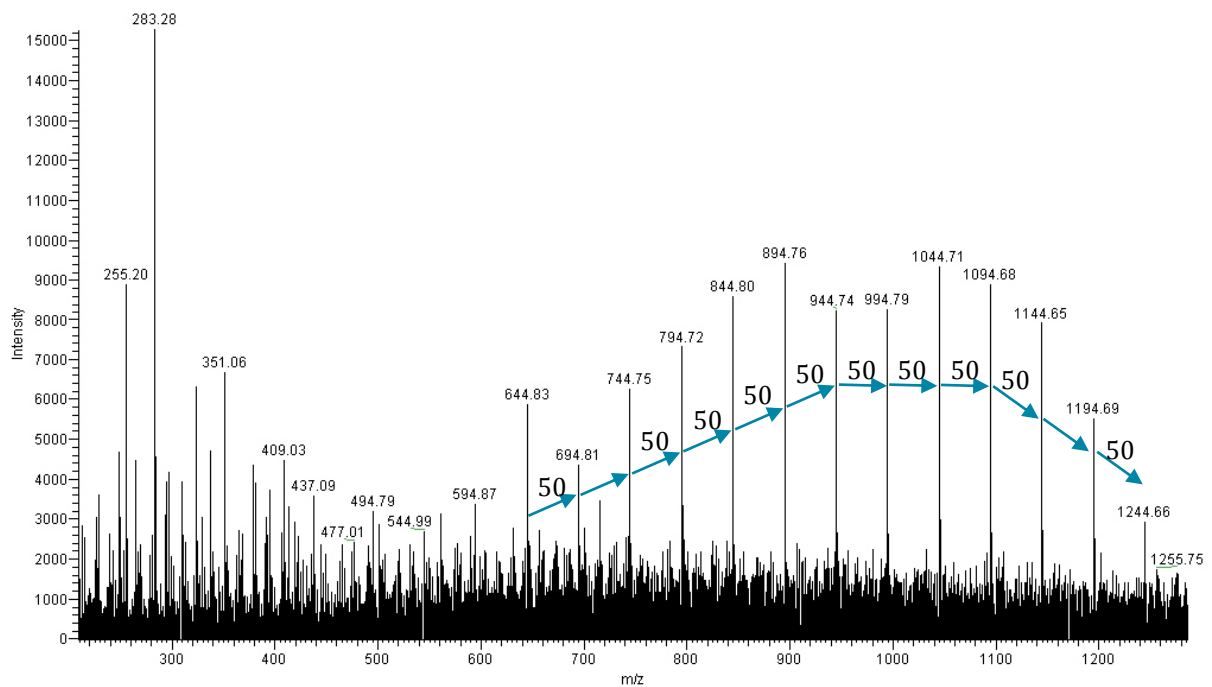


Abbildung 16: Massenspektrum von „Synperonic NP 30“ nach negativer Ionisation

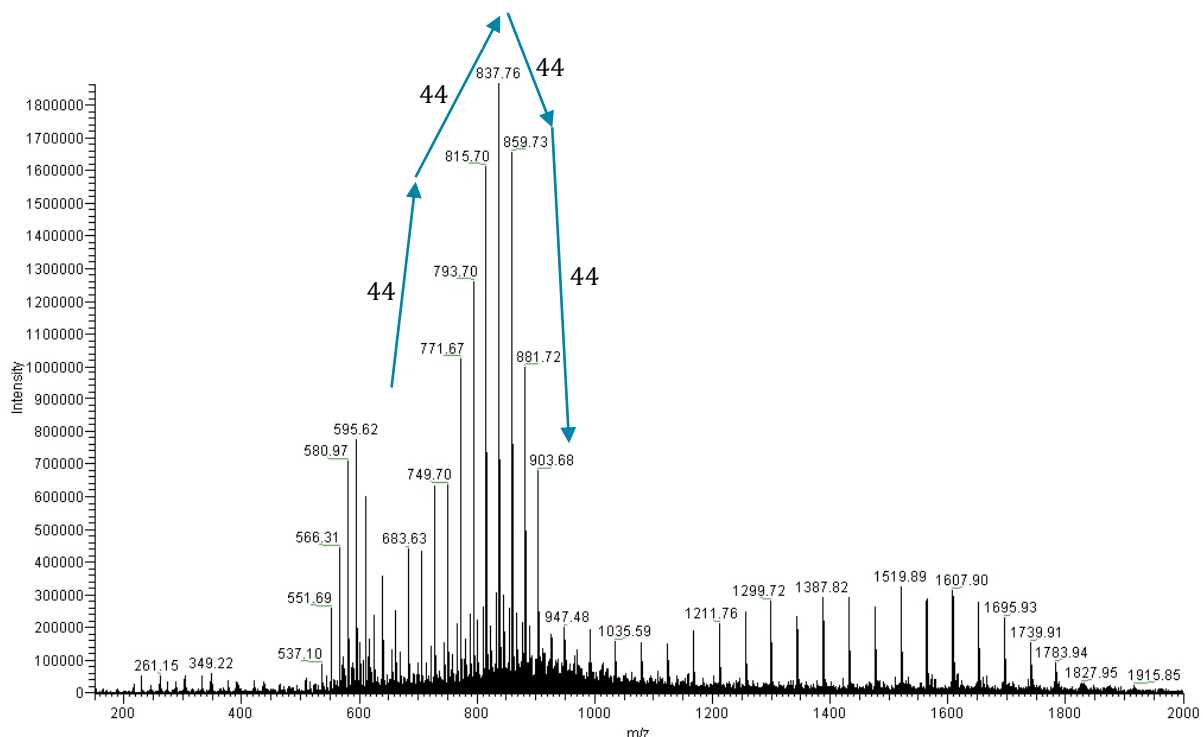


Abbildung 17: Massenspektrum von „Synperonic NP 30“ nach positiver Ionisation

Für die Suche nach weiteren Inhaltsstoffen wurde eine Tandem-Massenspektroskopie mittels Elektronensprayinjektion nach negativer Ionisation am Extrakt durchgeführt, das Spektrum ist in *Abbildung 18* ersichtlich. Es zeigt Peaks bei einer  $m/z$  von 297, 311, 325 und 339. Die  $m/z$ -Differenz von jeweils 14 lässt auf abgespaltene  $\text{CH}_2$ -Molekülgruppen schließen, womit es sich bei den Fragmenten um Moleküle handeln muss, die gesättigte Kohlenwasserstoffketten unterschiedlicher Länge besitzen. Zusätzlich kann das charakteristische Isotopenmuster von Schwefel nachgewiesen werden: Beispielsweise weisen die drei aufeinanderfolgenden Peaks bei einer  $m/z$  von 311, 312 und 313 auf die stabilen Schwefelisotope  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$  und  $^{34}\text{S}$  hin (Holleman, 1995). Nachdem Schwefel bereits in der Elementaranalyse detektiert worden ist, wurde nach schwefelhaltigen organischen Additiven gesucht. Eine Literaturrecherche ergab, dass es sich bei der gefundenen Substanz um Alkylbenzol-Sulfonsäuren (LAS) handeln kann, die als Emulgatoren in Latizes verwendet werden (Effendy & Maribach, 1995). Der Vergleich mit einem Massenspektrum einer linearen Decylbenzol-Sulfonsäure (*Abbildung 19*) zeigt ebenso das typische Schwefelisotopenmuster bei einer  $m/z$  von 298, 299 und 300 – es weist vergleichbare Peaks in Gegenüberstellung mit jenen von XNBR-Extrakt auf, womit die Präsenz von LAS im XNBR-Latex angenommen werden kann.

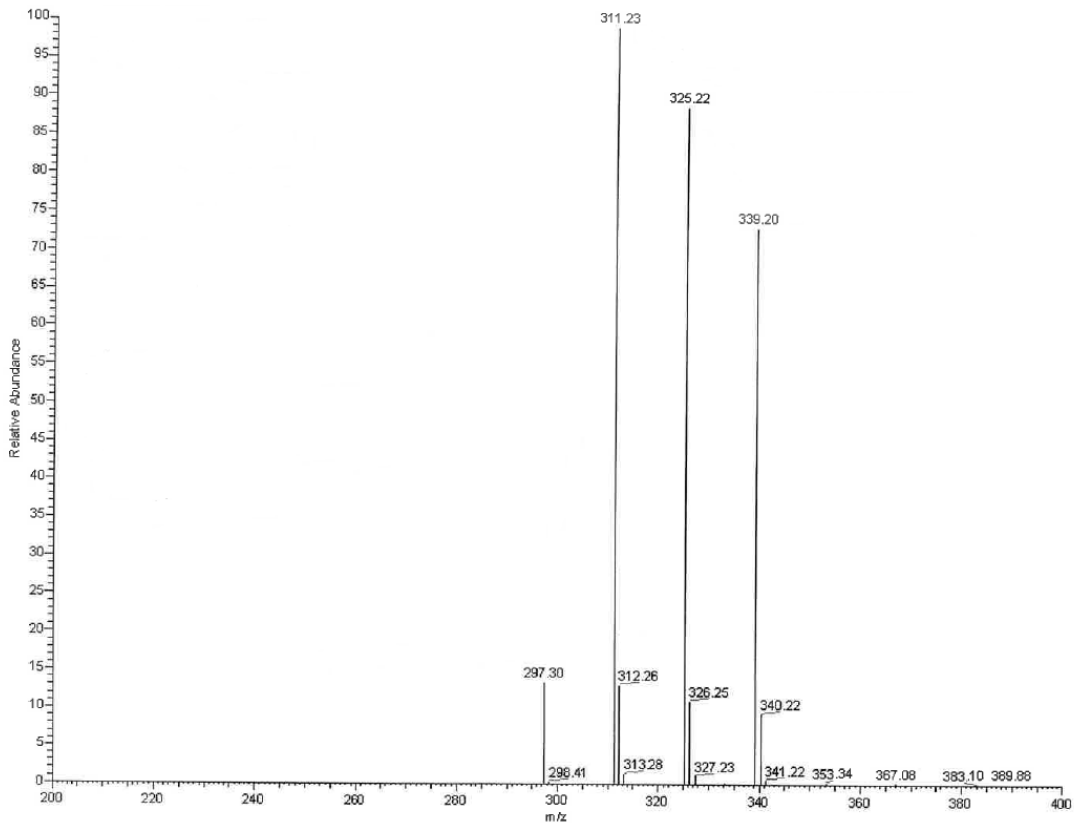


Abbildung 18: Massenspektrum von XNBR-Extrakt durch Tandem-Massenspektroskopie nach negativer Ionisation

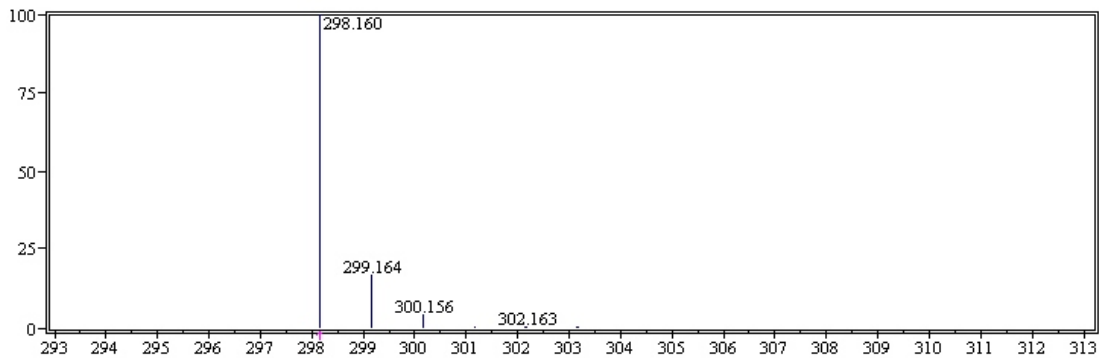


Abbildung 19: Massenspektrum einer lineareren Decylbenzyl-Sulfonsäure nach negativer Ionisation mit typischem Schwefelisotopenmuster

### 4.1.3 Allergipotential der detektierten XNBR-Inhaltsstoffe

In Kapitel 4.1.2 wurden PEG-Derivate und LAS als Inhaltsstoffe des XNBR-Latex als sehr wahrscheinlich angenommen. In weiterer Folge wurde das Allergipotential dieser beiden Substanzklassen abgeklärt.

### ***Polyethylenglykol-Derivate***

Emulgatoren auf PEG-Basis besitzen ein schwaches Allergiepotential bei Hautkontakt und wirken weniger zytotoxisch im Vergleich mit anderen Emulgatoren (Effendy & Maribach, 1995). Ethoxylierte Emulgatoren können jedoch während der Lagerung oder während Gebrauch bei Luftkontakt zu Aldehyden oxidieren. Aldehyde sind erwiesenermaßen Kontaktallergene mit einer sensibilisierenden Wirkung auf die Haut (Bergh, et al., 1998).

### ***Lineare Alkylbenzol-Sulfonsäuren***

LAS mit einer durchschnittlichen Länge der linearen Alkylgruppe von 12 C-Atomen führt zu einer starken irritierenden Wirkung bei Hautkontakt. Niedrige Konzentrationen führen zu einem Verlust der schützenden Lipidschicht, wodurch die Permeabilität der Haut stark erhöht wird, bei höheren Konzentrationen wurde ein Absterben der Hautzellen beobachtet (Effendy & Maribach, 1995).

## **4.2 Charakterisierung der Barrierewirkung von unvernetzten Blendmaterialien**

Im nächsten Schritt wurde unvernetzter XNBR mit unvernetzten Blends beschichtet, um die Barrierewirkung zu erhöhen und die Extraktion der allergenen Stoffe zu unterbinden bzw. zu reduzieren. Als Barrierschicht wurde hierbei immer ein Blend aus einer Weichkomponente, XNBR oder PU-Polyester, mit einer Hartkomponente als Barrierepolymer, PVOH oder P(VOH/VAm), verwendet. Während die Hartkomponente die Barrierewirkung des Verbundes erhöhen soll, dient die Weichkomponente zur Erhaltung der elastischen Eigenschaften, die für den Einsatz als Operationshandschuhe essentiell sind.

### ***4.2.1 Barriereblends mit Polyvinylalkohol***

#### ***Einfluss auf die Extraktionsausbeute***

PVOH wird bereits in Barrierschichten erfolgreich eingesetzt, vorwiegend in der Verpackungsindustrie (Viehweg, Reiher & Scheurlen, 1971). Im Vergleich zu vielen anderen Thermoplasten bietet PVOH eine gute Flexibilität der Polymerketten und eine hervorragende Durchstoßfestigkeit (Farmer, 2013), was bei Operationshandschuhen essentiell ist. Da die elastischen Eigenschaften von reinem PVOH für Latexhandschuhe kaum ausreichen, wurde ein Blend aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% PVOH hergestellt, als Deckschicht verwendet und getestet. Der Aufbau des Mehrschichtverbundes aus einer Basisschicht (BS) aus XNBR zwischen zwei Deckschichten (DS) aus Polymerblends kann in *Abbildung 11* aus Kapitel 3.3.2



nachgesehen werden. Getaucht wurden die Filme mit dem 20 Gew.-%igen  $\text{CaCl}_2$  Koagulationsbad. Die Extraktionsausbeuten der Soxhlet-Extraktionen über 24 h in *Tabelle 11* zeigen eine Reduktion der Extraktionsausbeute von 17%, die mit einer Herabsetzung der Permeabilität aufgrund des Einsatzes des thermoplastischen Materials in der DS bzw. dessen intermolekularen Netzwerkes durch Wasserstoffbrückenbindungen begründet werden kann.

*Tabelle 11: Extraktionsausbeuten von beschichteten unvernetzten XNBR-Filmen mit einer DS aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% PVOH nach einer 24 h Soxhlet-Extraktion, im Vergleich zu reinem unvernetztem XNBR*

<b>BS Bestandteile</b>	<b>DS Bestandteile</b>	<b>Extraktionsausbeute [mg/g]</b>
<b>XNBR (unvernetzt)</b>	-	97,2 ± 0,3
<b>XNBR (unvernetzt)</b>	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% PVOH	80,2 ± 7,9

### ***Einfluss der PVOH-Konzentration auf die Extraktionsausbeute***

Um die optimale PVOH-Konzentration zur Absenkung der Extraktionsausbeute zu bestimmen, wurden 24 h Soxhlet-Extraktionen mit unterschiedlichen Blend-Zusammensetzungen durchgeführt, welche in *Abbildung 20* dargestellt sind. Es wurden unterschiedliche Koagulationsbäder verwendet. Eine Erhöhung des PVOH-Anteils auf 10 Gew.-% führt bereits zu einer leicht erhöhten Extraktionsausbeute, was einen Widerspruch zu der Annahme aufzeigt, dass eine höhere Konzentration des Barrieropolymers einer verbesserten Barrierewirkung führt. Eine DS bestehend aus 100 Gew.-% PVOH führt ebenso zu einer erhöhten Extraktionsausbeute. Ein Vergleich der Schichtdicken zeigt jedoch eine stark reduzierte Schichtdicke im Vergleich zu den Blends, die auf eine niedrigere Adhäsion des reinen PVOH zum XNBR zurückgeführt werden kann. Nachdem sich die Permeabilität indirekt proportional zur Schichtdicke verhält, führt eine geringere Schichtdicke zu einer höheren Permeabilität, und damit verbunden zu einer erhöhten Extraktionsausbeute.

Vergleicht man die Ergebnisse mit 5 Gew.-% PVOH in der DS bei unterschiedlichen Koagulationsbädern in *Abbildung 20*, erkennt man, konträr zu den unbeschichteten Filmen, eine Reduktion der Extraktionsausbeute bei Verwendung des Standard-Koagulationsbades. Dies ist wiederum auf die Schichtdickenverteilung zurückzuführen, da bei Verwendung des Standard-Koagulationsbades geringere Schichtdicken in der BS, dafür aber höhere in der DS gemessen

wurden, was die Barrierewirkung entscheidend verbesserte und zu einer verringerten Permeabilität führte. Eine genauere Analyse der Schichtdicken ist in Kapitel 4.3.1 dargestellt. Aufgrund der Ergebnisse wurden in folgenden Ergebnissen nur noch Materialien mit einer 5 Gew.-%-igen Konzentration des Barrierepolymeres im Blend charakterisiert.

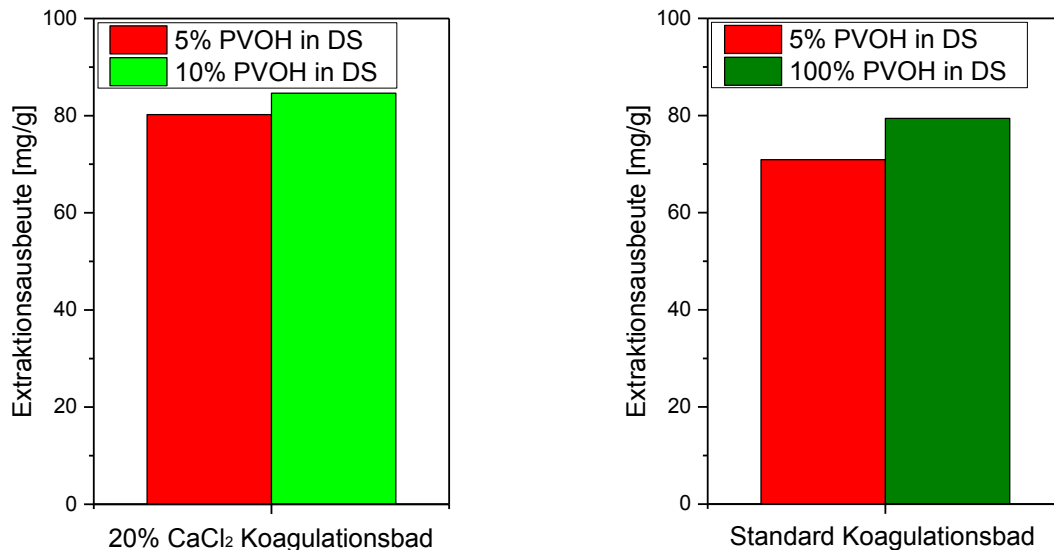


Abbildung 20: Extraktionsausbeuten von beschichteten XNBR-Filmen mit einer DS aus XNBR-PVOH-Blend bei unterschiedlicher PVOH-Konzentration nach Soxhlet-Extraktionen von 24 h

### **Einfluss der Extraktionszeit**

Um einen Einfluss der Tragezeit von Latexhandschuhen auf die Extraktionsausbeute zu ermitteln, wurden in einem weiteren Schritt Extraktionskinetiken an beschichteten XNBR-Filmen durchgeführt, dargestellt in *Abbildung 21*, im Vergleich zu unbeschichteten XNBR-Filmen. Verwendet wurde hierbei wiederum das Koagulationsbad aus 20 Gew.-% CaCl<sub>2</sub>. Auch hier führt eine höhere Extraktionszeit zu einer höheren Ausbeute – die beschichteten XNBR-Filme zeigen im Vergleich zu den unbeschichteten Filmen immer eine reduzierte Ausbeute, wobei der relative Abstand mit höherer Extraktionszeit leicht abnimmt, von 24% bei 0,5 h bis 17% bei 24 h. Die Wirkung der Barrierschicht nimmt mit fortlaufender Zeit kontinuierlich ab, womit sie die Extraktion der Inhaltsstoffe nicht unterbinden lässt, sondern nur zeitlich verzögert.

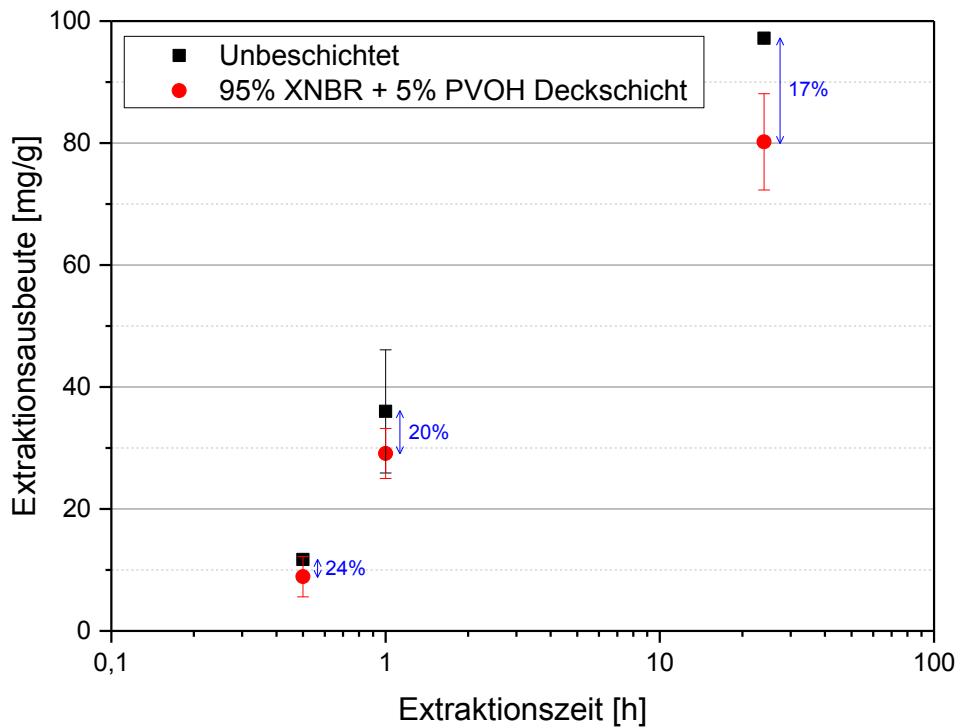


Abbildung 21: Extraktionsausbeuten von XNBR-Filmen, unbeschichtet und mit einer DS aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% PVOH, nach Soxhlet-Extraktionen mit unterschiedlicher Extraktionszeit

### Qualitative Charakterisierung der Extrakte

Die Extrakte der beschichteten Filme wurden mit FTIR Spektroskopie und HPLC-MS charakterisiert, um einen Unterschied zu den extrahierten Substanzen aus unbeschichteten XNBR-Filmen festzustellen. Hierdurch sollte überprüft werden, ob die DS selektiv die Extraktion diverser Substanzen verhindert. *Abbildung 22* zeigt FTIR Spektren von XNBR-Filmen, unbeschichtet und mit einer DS aus XNBR-PVOH, gelöst in ACN und DCM. Ein direkter Vergleich verdeutlicht, dass die jeweiligen Spektren trotz des unterschiedlichen Materials dieselben charakteristischen Peaks aufweisen, womit mittels FTIR kein qualitativer Unterschied im Extrakt festgestellt werden kann.

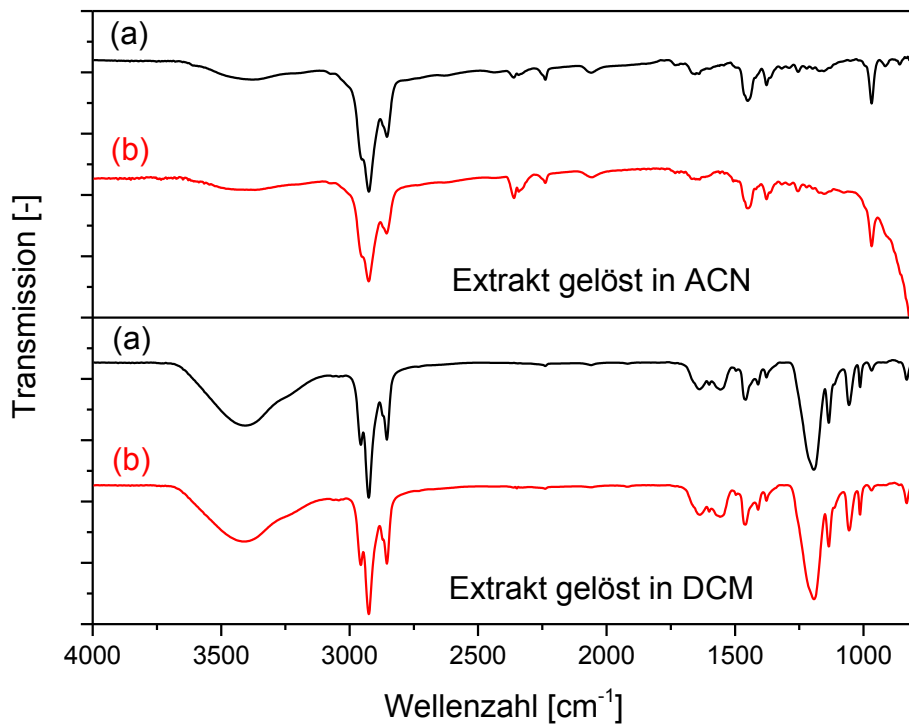


Abbildung 22: FTIR-Spektren von Extrakten von XNBR-Filmen unbeschichtet (a) und mit einer DS bestehend aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% PVOH (b), gelöst in ACN und DCM

In weiterer Folge wurden HPLC-MS Messungen zur Charakterisierung der Extrakte der beschichteten Filme durchgeführt, zu sehen in Abbildung 23, wobei auch hier die unterschiedliche Skalierung der einzelnen Graphen zu beachten ist. Bei diesen Messungen ist ebenso kein qualitativer Unterschied zu den HPLC Messungen der Extrakte aus reinem XNBR zu erkennen, womit die Annahme bestätigt werden kann, dass die DS aus einem XNBR-PVOH Blend keine speziellen Substanzen zurückhält, sondern nur generell die Permeabilität des Gesamtverbunds verringert.

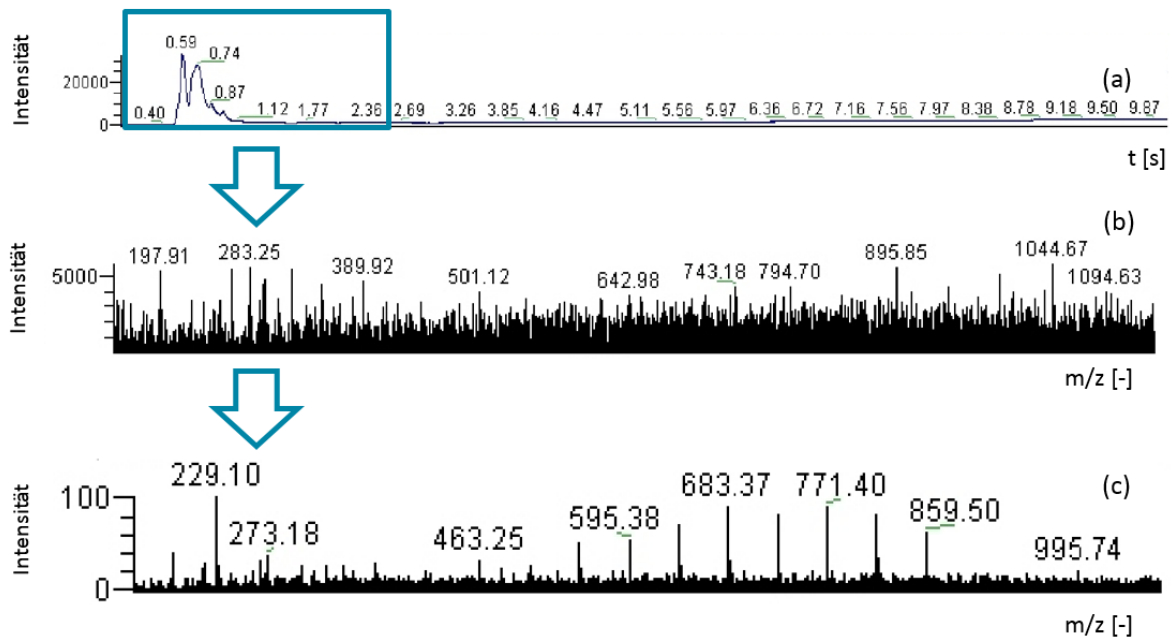


Abbildung 23: HPLC-Chromatogramm (a), Massenspektrum nach negativer (b) sowie nach positiver Ionisation (c) von Extrakten von XNBR-Filmen mit einer DS aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% PVOH, gelöst in ACN

### **Morphologie der Barriereblends**

Abbildung 24 zeigt REM-Aufnahmen von den Dreischichtfilmen, mit XNBR als BS und einem XNBR-PVOH-Blend als DS. Die Filme müssten aufgrund der Struktur drei Schichten und zwei Trennebenen aufweisen. Mittels REM konnte nur jeweils eine Trennebene gefunden werden, die in der Abbildung im oberen Bereich des Materials erkennbar ist. Dies ist auf die Herstellung durch den Tauchprozess zurückzuführen, da eine DS direkt nach dem Tauchen der BS auf den ungetrockneten XNBR aufgetragen wurde. Aufgrund der höheren Beweglichkeit der Polymerketten im nassen XNBR können die Materialien besser ineinander diffundieren, womit keine klare Trennebene zu dieser DS sichtbar ist. Die andere DS wurde aufgetragen, nachdem das Material bereits für 10 min im Trockenschrank vorgetrocknet wurde, womit die Diffusion der Polymerketten vermindert wurde und die Trennebene in den REM-Aufnahmen sichtbar ist. Zudem befindet sich in der Ebene die Schicht des Koagulationsbades, die Partikel in der Grenzfläche können als  $\text{CaCl}_2$  interpretiert werden

Trotz eines empirisch feststellbaren topographischen Unterschieds zwischen den Bruchflächen der BS- und DS ist eine Aussage über die Verteilung des PVOH und XNBR in diesen REM-Messungen nicht möglich.

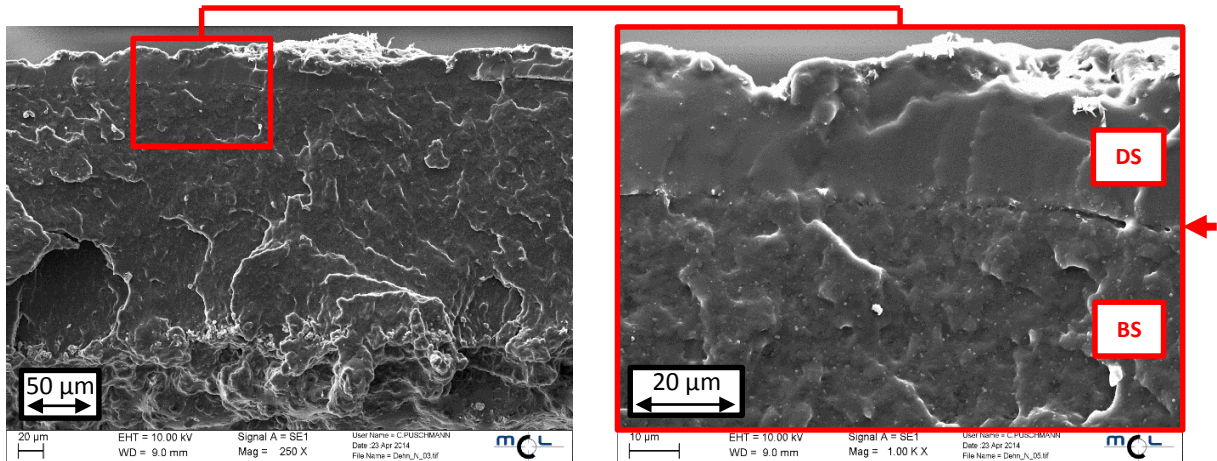


Abbildung 24: REM-Aufnahmen von XNBR-Filmen mit einer DS aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% PVOH im Querschnitt. Der Pfeil rechts markiert die sichtbare Trennebene

Um die Verteilung der Materialien im Blend zu charakterisieren, wurden AFM-Aufnahmen im intermittierendem Modus durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen elastischen Eigenschaften der Materialien kann eine unterschiedliche Phasenverschiebung der Hartkomponente im Vergleich zur Weichkomponente detektiert werden. *Abbildung 25* zeigt AFM-Aufnahmen der Querschnitte von XNBR, im Vergleich zu einem XNBR-PVOH Blend. Im Blend ist eine Vielzahl an kleinen Bereichen mit einer hohen Phasenverschiebung von 20° bis 30° zu erkennen, die im reinen XNBR nicht vorhanden sind. Eine Untersuchung mit einem Bildbearbeitungsprogramm ergab, dass jene Bereiche eine Gesamtfläche von 4 bis 5% des Bildes ausmachen. Dies entspricht dem Anteil an PVOH im Blend. Es kann somit von einer feinen Verteilung des PVOH im Blend ausgegangen werden.

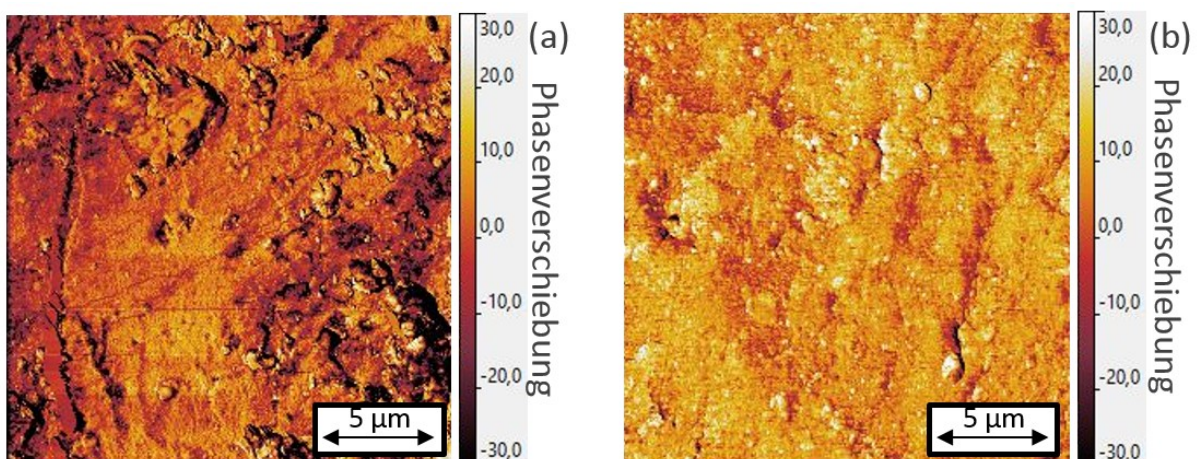


Abbildung 25: AFM-Aufnahmen im intermittierenden Modus von XNBR (a) sowie einem Blend bestehend aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% PVOH (b) im Querschnitt

### ***Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften***

Thermoplaste besitzen in der Regel höhere Festigkeiten und geringere Reißdehnungen als Elastomere bzw. Kautschuke (Ehrenstein, 2011). Um einen Einfluss des PVOHs im Blend in der DS auf die mechanischen Eigenschaften der Filme zu evaluieren, wurden die Proben einer Zugprüfung unterzogen. Eventuell kann dadurch die minimal erforderliche Zugfestigkeit von 18 MPa nach Norm EN 455-2 (CEN, 2000) bereits ohne Vernetzung erreicht werden. *Tabelle 12* zeigt eine starke Zunahme der Zugfestigkeit in den beschichteten Proben aufgrund der stärkeren intermolekularen Kräfte des PVOH, jedoch knapp unter dem normativ vorgegebenen Grenzwert. Bei der Bruchdehnung ist aufgrund der geringeren Flexibilität des Barrierepolymers als Hartkomponente eine Verringerung zu beobachten.

*Tabelle 12: Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen von XNBR-Filmen, unbeschichtet und mit einer DS aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% PVOH*

<b><i>BS Bestandteile</i></b>	<b><i>DS Bestandteile</i></b>	<b><i>Zugfestigkeit [MPa]</i></b>	<b><i>Bruchdehnung [%]</i></b>
<b><i>XNBR</i></b>	-	10 ± 1	810 ± 30
<b><i>XNBR</i></b>	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% PVOH	17 ± 3	690 ± 90

Von den unbeschichteten und beschichteten XNBR-Filmen wurden ebenso gealterte und sterile Proben untersucht, um diese Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften abzuklären. Alterungsprozesse können während der Lagerung der Latexhandschuhe auftreten und führen in der Regel zu veränderten physikalischen Eigenschaften, während Sterilisation, die für Operationshandschuhe notwendig ist, ebenso molekulare Umlagerungen bzw. chemische Prozesse ermöglicht (Ehrenstein, 2011). Ein Vergleich der Zugfestigkeiten ist in *Abbildung 26* zu sehen. Heißluftalterung bei erhöhter Temperatur (70°C) und Sterilisation durch Gammastrahlung verursachen jeweils eine Abnahme der Zugfestigkeit in unbeschichteten XNBR-Filmen, was auf den temperatur- bzw. strahlungsinitiierten Abbau des Polymers zurückzuführen ist. Die beschichteten Filme verhalten sich gegensätzlich: Alterung bzw. Sterilisation verursachen jeweils eine Zunahme der Zugfestigkeit, was durch Vernetzungsreaktionen begründet werden kann: Bei thermischer Alterung können sich durch Kondensation von Carboxylgruppen des XNBR mit Alkoholgruppen des PVOH Vernetzungsstellen bilden, während sich bei Belastung

durch ionisierende Strahlung Radikale bilden können, die durch radikalische Reaktionsmechanismen zu kovalenten Vernetzungsstellen zwischen den Polymerketten führen. Der PVOH im Blend ermöglicht demnach bei Einwirkung hoher thermischer bzw. elektromagnetischer Energien eine Vernetzung ohne Vernetzungsmittel. Demnach werden auch die Grenzwerte für die minimal erforderlichen Zugfestigkeiten nach Norm EN 455-2 erreicht. Nur eine Kombination aus Sterilisation und Alterung führt zu einer Abnahme der Zugfestigkeit, was durch Materialabbau begründet werden kann.

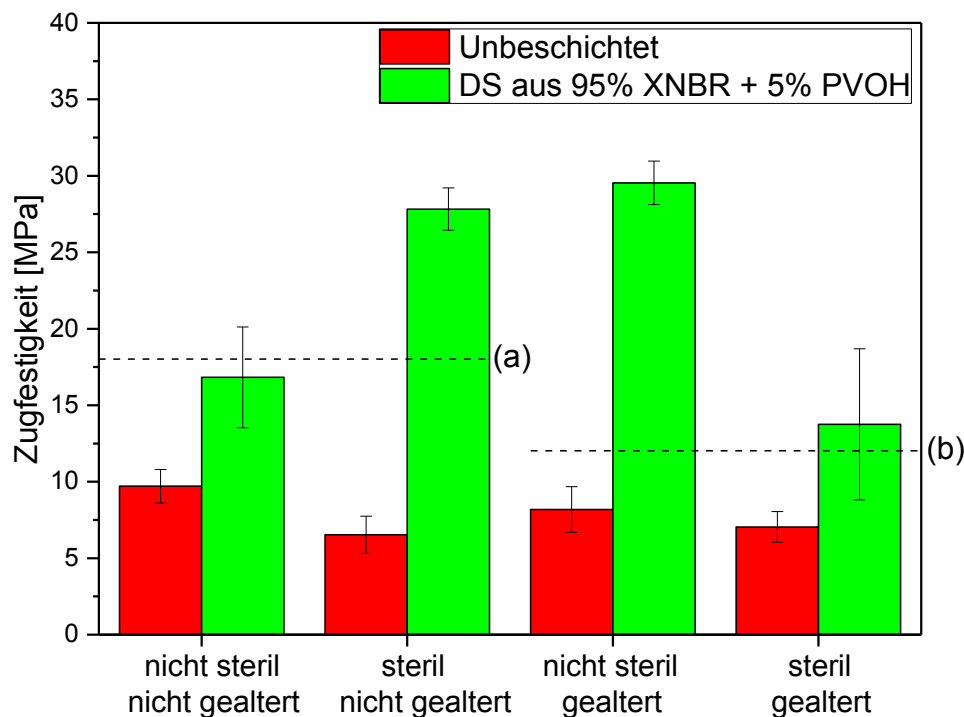


Abbildung 26: Einfluss von Heißluftalterung und Sterilisation auf die Zugfestigkeiten von un- vernetzten XNBR-Filmen, unbeschichtet und mit einer DS bestehend aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% PVOH. Die strichlierten Linien kennzeichnen die Grenzen für die minimalen Zugfestigkeiten von nicht gealterten (a) und gealterten (b) Proben nach der Norm EN 455-2

Abbildung 27 zeigt den Einfluss von Alterung und Sterilisation auf die Bruchdehnung von un- beschichteten und beschichteten Filmen. Die Ergebnisse vom unbeschichteten Material ver- deutlichen die Annahme eines Materialabbaus, da es aufgrund jener Einflüsse zu einer Ab- nahme der Bruchdehnung kommt. Im beschichteten Material hingegen bleibt die Bruchdeh- nung infolge von Alterung oder Sterilisation auf konstantem Niveau, wie es bei einer Vernet- zung ebenso der Fall ist, solange der Vernetzungsgrad ein bestimmtes Maß nicht übersteigt. Einzig beide Einflüsse kombiniert führen zu einer starken Abnahme der Bruchdehnung, was auf den Abbau der Polymerketten zurückgeführt werden kann.



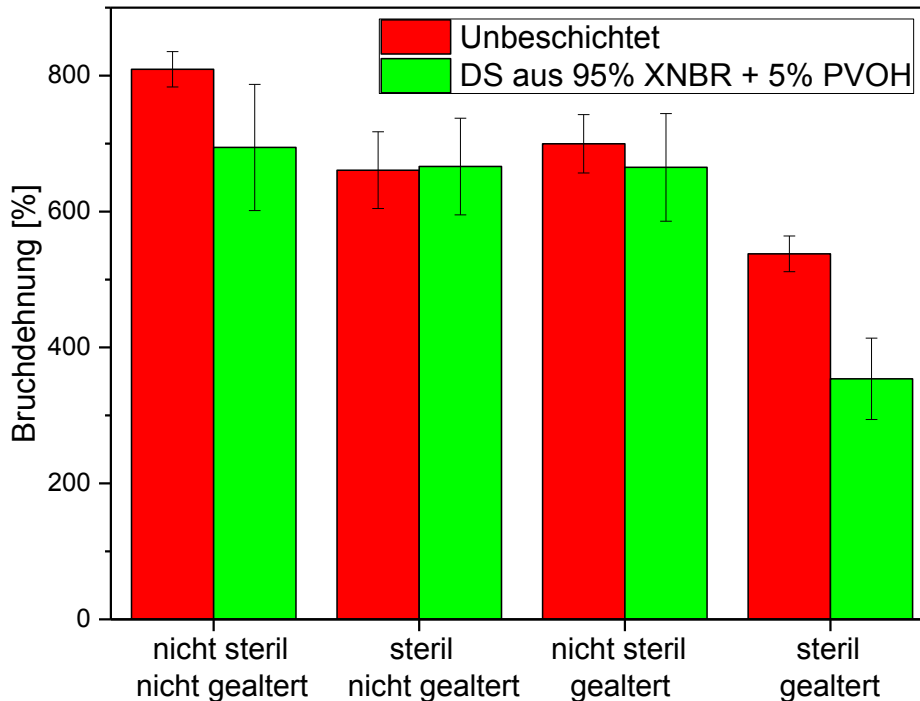


Abbildung 27: Einfluss von Alterung und Sterilisation auf die Bruchdehnungen von unvernnetzten XNBR-Filmen, unbeschichtet und mit einer DS bestehend aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% PVOH

### **Einfluss der Dehnung auf die Extraktionsausbeute**

Nachdem Latexhandschuhe beim Anziehen hohen, lokalen Dehnungsbeanspruchungen ausgesetzt sind, können mögliche Schädigungen die Permeabilität des Materials erhöhen, womit mehr Additive und Vernetzungschemikalien extrahiert werden würden. Somit wurden die hergestellten Dreischichtfilme wiederholt gedehnt und anschließend einer Soxhlet-Extraktion unterzogen, um einen Einfluss der Dehnung auf die Extraktionsausbeute zu untersuchen. Die unterschiedlichen Dehnungsarten sowie deren Bezeichnung sind in *Tabelle 4* in Kapitel 3.3.4 beschrieben. *Abbildung 28* zeigt eine Zunahme der Extraktionsausbeute bei gedehnten Filmen, was auf eine Schädigung der DS zurückgeführt werden kann. Diese oberflächliche Schädigung (z.B. Risse, Poren) konnte mittels optischer Lichtmikroskopie jedoch nicht nachgewiesen werden: In zehnfacher Vergrößerung ist kein Unterschied der gedehnten zu ungedehnten Proben mit einer DS aus XNBR-PVOH-Blend feststellbar (siehe *Abbildung 29*). Auch höhere Vergrößerungen ließen keine Beschädigungen in der Oberfläche erkennen. Die raue Oberfläche der Filme kann allerdings etwaige Mikrorisse kaschieren, weswegen trotzdem Mikro-Beschädigungen vorhanden sein können, welche die Permeabilität erhöhen.

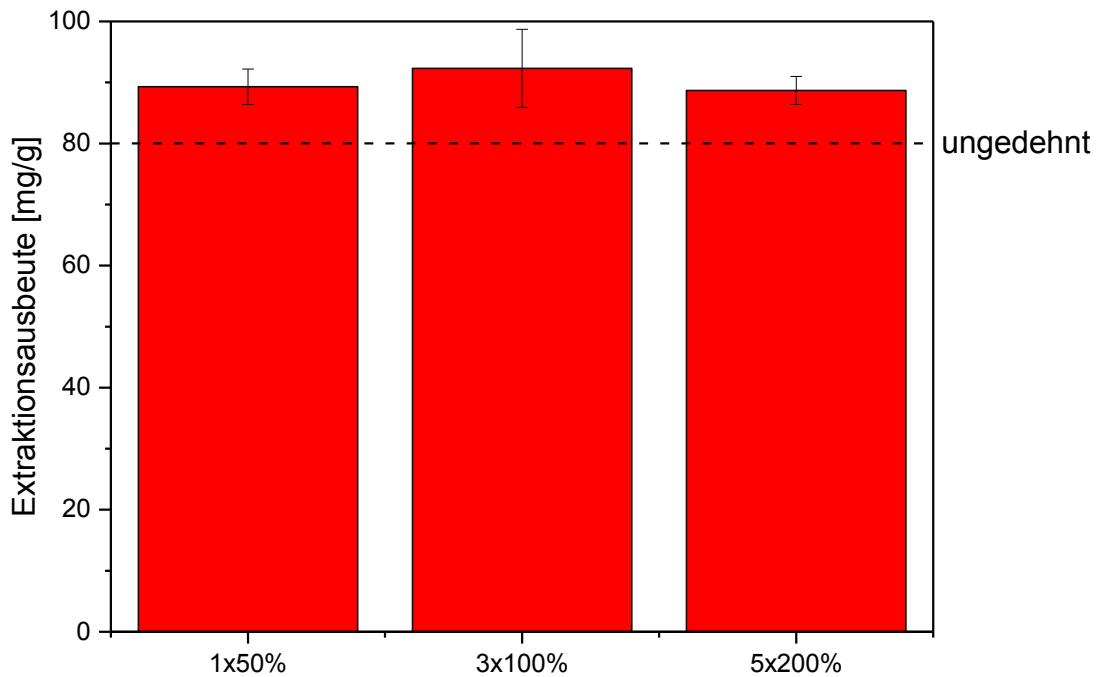


Abbildung 28: Extraktionsausbeuten von XNBR-Filmen nach Soxhlet Extraktionen von 24 h bei unterschiedlich durchgeführten Dehnungsbelastungen, beschichtet mit 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% PVOH

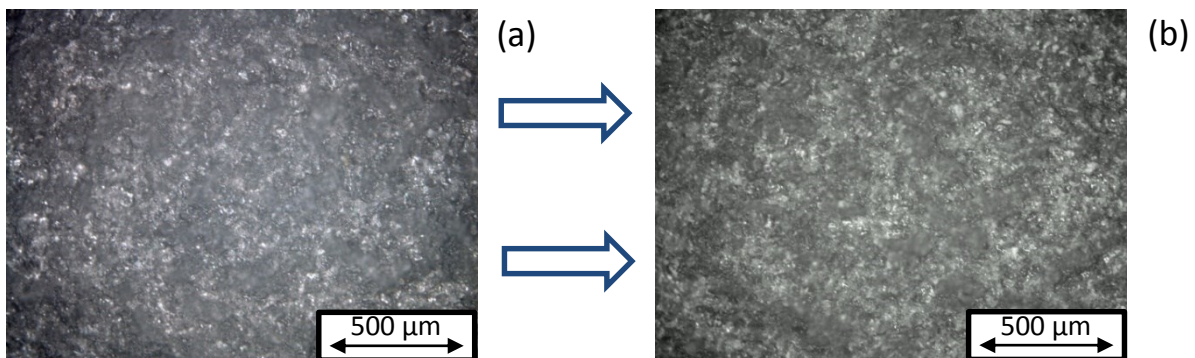


Abbildung 29: Mikroskopie-Aufnahmen mit 10x Vergrößerung von ungedehnten (a) sowie 5x200% gedehnten (b) XNBR-Filmen mit einer DS aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% PVOH

#### 4.2.2 Barriereblends mit Poly(vinylalkohol-co-vinylamin)

P(VOH/VAm) ist ein Spezialpolymer, mit ähnlichem Anwendungsgebiet wie PVOH. Für die Barrierewirkung spielt neben dem intermolekularen Netzwerk aus Alkohol- und Aminogruppen

auch die höhere nucleophile Reaktivität der Aminogruppe eine Rolle, da elektrophile Substanzen gebunden werden können (Fox & Whitesell, 2004), womit weitere Stoffe eventuell zurückgehalten werden können. Um die Barrierewirkung zu testen, wurde unvernetztes XNBR mit P(VOH/VAm) geblendet, auf XNBR-Latexfilme aufgetragen und es wurden wiederum Soxhlet-Extraktionen durchgeführt.

### ***Einfluss auf die Extraktionsausbeute***

Soxhlet-Extraktionen von 24 h von XNBR-Filmen mit einer DS aus 5 Gew.-% P(VOH/VAm) und 95 Gew.-% XNBR zeigen eine Extraktionsausbeute von  $73,3 \pm 6,7$  mg/g. In Gegenüberstellung zum unbeschichteten XNBR führt dies zu einer Reduktion von 25%. Der Unterschied zur Extraktionsausbeute von Filmen mit PVOH in der DS ist statistisch nicht signifikant, weswegen auch bei P(VOH/VAm) die intermolekularen Kräfte zwischen den Alkohol- und auch den Aminogruppen hauptverantwortlich für die Barrierewirkung sind.

### ***Einfluss der Extraktionszeit***

Um den Einfluss der Tragezeit von Latex-Handschuhen auf die Extraktionsausbeute zu erörtern, wurden in einem weiteren Schritt Extraktionskinetiken an beschichteten XNBR-Filmen durchgeführt. In *Abbildung 30* ist ebenso ein Anstieg der Ausbeute über der Extraktionszeit zu beobachten, wobei sie stets unter der Ausbeute des Referenzmaterials aus reinem XNBR Latex liegt. Im Grunde zeigt sich ein ähnlicher Einfluss der Extraktionszeit auf die Extraktionsausbeute bei XNBR-Filmen mit einer DS aus dem P(VOH/VAm)-XNBR Blend wie den Proben mit einer DS aus einem PVOH-XNBR Blend. P(VOH/VAm) besitzt demnach eine vergleichbare Barrierewirkung wie PVOH im Einsatz als Barrierepolymer in XNBR.

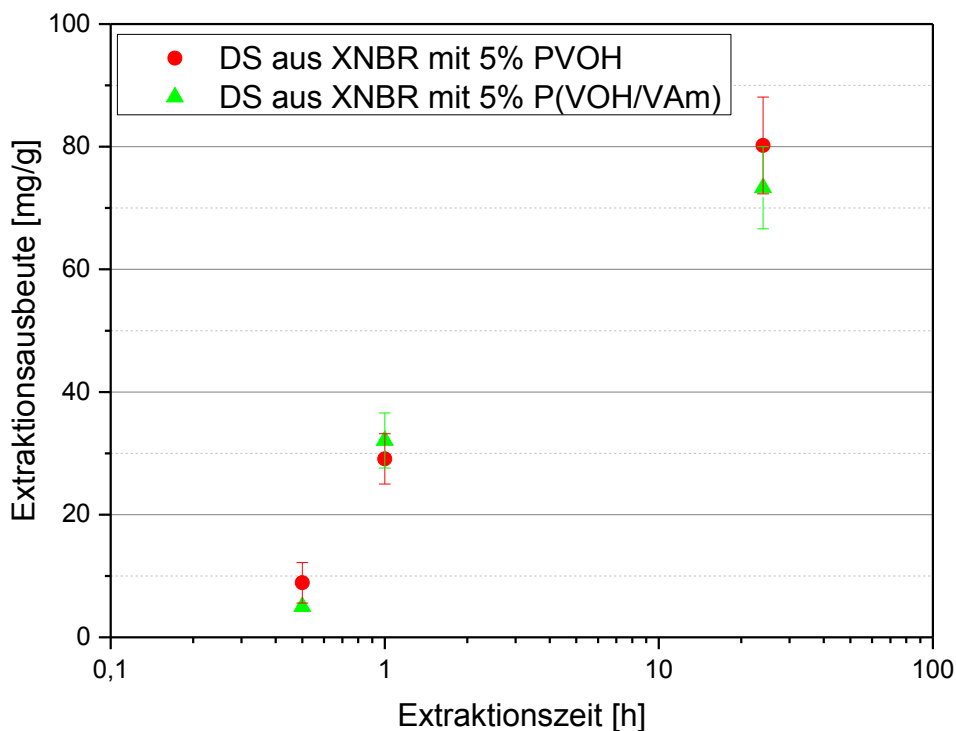


Abbildung 30: Extraktionsausbeuten von XNBR-Filmen, unbeschichtet und mit einer DS aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% P(VOH/VAm), nach Soxhlet-Extraktionen mit unterschiedlicher Extraktionszeit

### Charakterisierung des Extrakts

Die Extrakte wurden ebenso qualitativ untersucht, um eine Veränderung der extrahierbaren Additive zum reinen XNBR festzustellen. *Abbildung 31* zeigt FTIR-Spektren von XNBR-Filmen, unbeschichtet und mit einem Blend aus XNBR-P(VOH/VAm) beschichtet. Wie bei den Proben mit einer DS aus dem PVOH-XNBR-Blend wurde anhand der Spektren kein qualitativer Unterschied zum Extrakt von reinen XNBR-Filmen festgestellt. Der abweichende  $\text{CO}_2$ -Peak bei  $2300 \text{ cm}^{-1}$  ist messbedingt auf die Umgebungsluft zurückzuführen. Im Vergleich zu Filmen mit PVOH als Barrierepolymer in der DS ist ebenso kein Unterschied in den FTIR-Spektren zu erkennen.

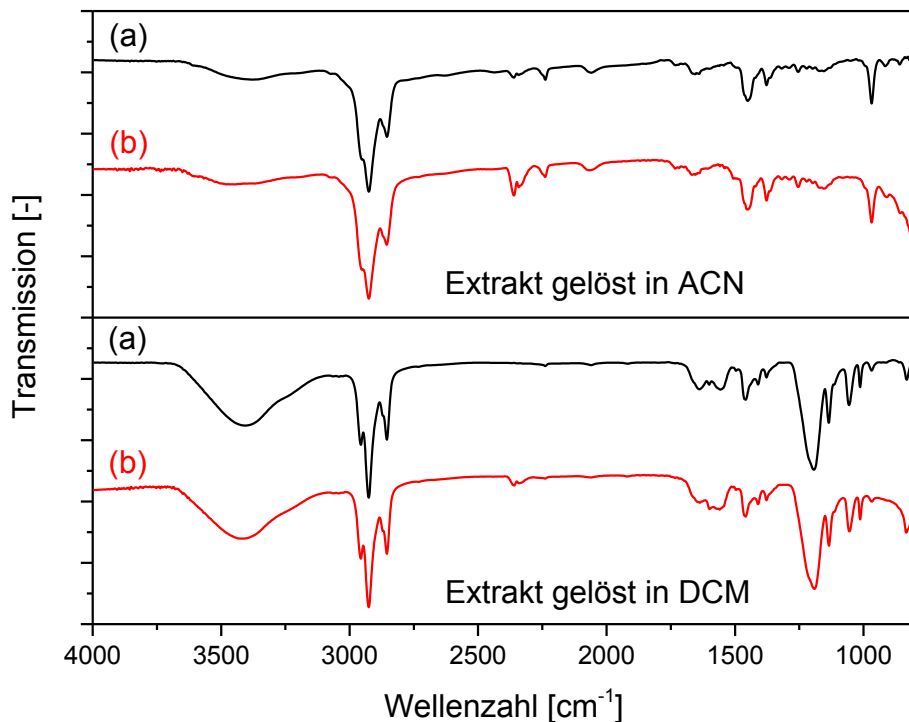


Abbildung 31: FTIR-Spektren von Extrakten von XNBR-Filmen unbeschichtet (a) und mit einer DS bestehend aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% P(VOH/VAm) (b), gelöst in DCM

HPLC-MS-Messungen wurden ebenso zur Charakterisierung der Extrakte durchgeführt. Sie weisen allerdings ebenso keinen qualitativen Unterschied zu den Filmen aus reinem XNBR auf. Somit reduziert auch ein Blend aus XNBR-P(VOH/VAm) in der DS die Permeabilität, ohne dabei bestimmte Substanzen zurückzuhalten. Die nucleophile Wirkung der Aminogruppe scheint demnach keine signifikante Auswirkung zu haben, da eine Unterbindung bzw. Verzögerung der Extraktion von elektrophilen Substanzen nicht beobachtet wurde.

### **Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften**

Um die Auswirkung des P(VOH/VAm) in der DS auf die mechanischen Eigenschaften zu testen, wurden Zugprüfungen durchgeführt (siehe *Tabelle 13*). Der geringe Anteil an Thermoplast führt im Vergleich zu den unbeschichteten XNBR-Filmen zu einer geringfügigen Erhöhung der Zugfestigkeit auf 11,1 MPa. Die verringerte Festigkeit im Vergleich mit Filmen mit PVOH in der DS (16,8 MPa) kann mit der schwächeren Wasserstoffbrückenbindung der Aminogruppe begründet werden. Die Bruchdehnung hingegen verringert sich im gleichen Maße. Alterung führt ebenso zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit, während die Bruchdehnung auf gleichem Niveau bleibt, was ein Indiz für einen Vernetzungsprozess darstellt. Während der langen Auslagerung bei 70°C können die Carboxylgruppen des XNBR mit den Alkohol- bzw. Aminogruppen des P(VOH/VAm) in einer Kondensationsreaktion Vernetzungsstellen bilden.

*Tabelle 13: Zugfestigkeit und Bruchdehnung von ungealterten und gealterten beschichteten XNBR-Filmen (unvernetzt) mit einer DS aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% P(VOH/VAm)*

<b>Probe</b>	<b>Zugfestigkeit [MPa]</b>	<b>Bruchdeh- nung [%]</b>
<b>ungealtert</b>	11 ± 2	670 ± 30
<b>gealtert</b>	22 ± 4	670 ± 30

#### ***Einfluss auf der Dehnung auf die Extraktionsausbeute***

Die Proben mit einer DS aus P(VOH/VAm)-XNBR Blend wurden ebenso gedehnt und einer Soxhlet-Extraktion unterzogen, um einen Einfluss der Dehnung auf die Extraktionsausbeute zu untersuchen (siehe *Abbildung 32*). Die unterschiedlichen Dehnungsarten sowie deren Bezeichnung sind in *Tabelle 4* in Kapitel 3.3.4 gelistet. Hierbei zeigt sich, dass eine Dehnung von bis zu 200% die Extraktionsausbeute dieser Proben nicht beeinträchtigt; die Barrierschicht scheint intakt zu sein. Der Grund kann in den geringeren intermolekularen Kräften der Aminogruppen, welche eine höhere Flexibilität bewirken, und somit nicht zu einer dehnungsbedingten Beeinträchtigung der Barrierschicht führen, liegen.

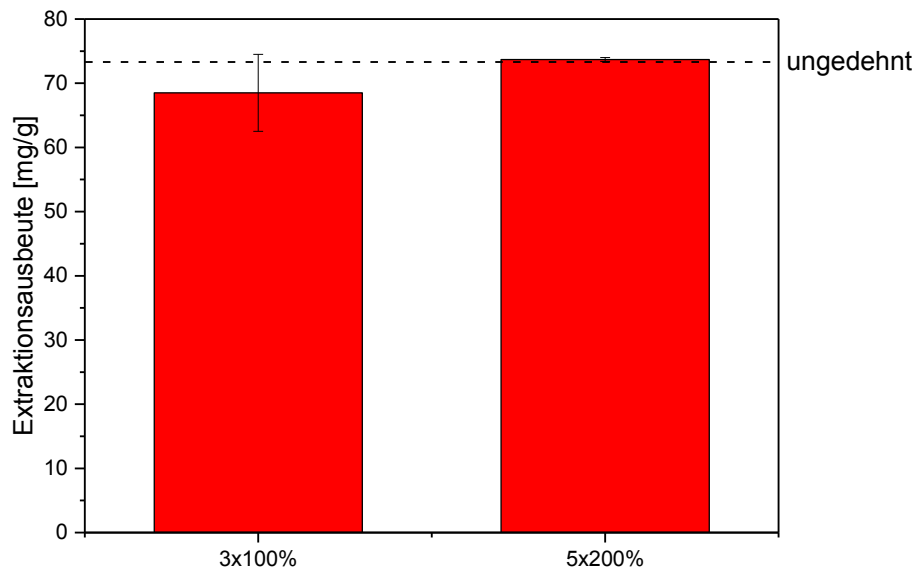


Abbildung 32: Extraktionsausbeute von XNBR-Filmen, beschichtet mit 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% P(VOH/VAm), bei unterschiedlicher Dehnung nach einer 24 h Soxhlet-Extraktion

Abbildung 33 zeigt Mikroskopie-Aufnahmen von ungedehnten und gedehnten XNBR-Filmen mit einer DS aus 5 Gew.-% P(VOH/VAm) und 95 Gew.-% XNBR. Die Oberfläche zeigt allgemein eine unebene Struktur, was ein weiterer Grund für die in der Zugprüfung festgestellten geringen mechanischen Kennwerte sein kann. Zudem ist in *Abbildung 33* ist kein Unterschied zwischen ungedehnten und gedehnten Proben zu erkennen, wobei Schädigungen aufgrund der hohen Rauigkeit der Oberfläche ebenso nur schwer zu erkennen wären. Eine intakte Barrierschicht erklärt den Befund, dass sich eine Dehnung bis 200% nicht auf die Permeabilität des Verbundmaterials auswirkt.

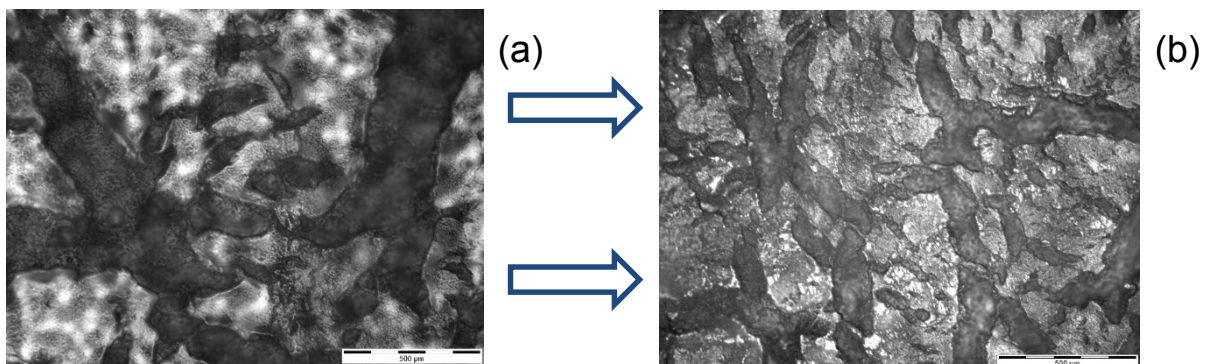


Abbildung 33: Mikroskopie-Aufnahmen mit 10x Vergrößerung von ungedehnten (a) sowie 5x300% gedehnten (b) XNBR-Filmen mit DS aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% PVOH

### **4.2.3 Barriereblends mit Polyurethan-Polyester**

Polyurethane können zu einem Latex dispergiert und anschließend vernetzt werden. Aufgrund ihrer guten Adhäsion werden sie bereits als Beschichtungsmaterial eingesetzt (Meier-Westhues, 2007). Aus diesem Grund wurde ein PU-Polyester als Weichkomponente mit PVOH vermengt und als DS auf XNBR eingesetzt. Die elastischen Eigenschaften des Materials können die mechanischen Eigenschaften der Dreischichtfilme im Vergleich zu XNBR-PVOH-Blends verbessern. Außerdem ist bei diesen Filmen kein XNBR in der DS vorhanden, womit bei einer guten Barrierewirkung kein Kontakt zwischen der Haut und dem XNBR mit dessen möglichen allergologisch bedenklichen Additiven hergestellt werden kann. Aufgrund der Verwendung eines neuen Materials können allerdings andere Stoffe extrahiert werden, deren allergenes Potential unbekannt ist.

#### ***Einfluss auf die Extraktionsausbeute***

Um die Permeabilität zu testen, wurden Soxhlet Extraktionen (24 h) an beschichteten XNBR-Filmen mit einer DS aus 95 Gew.-% PU-Polyester und 5 Gew.-% PVOH durchgeführt. Die Extraktionsausbeute erreichte sehr hohe Ausmaße von 181,7 mg/g, weitaus höher als bei unbeschichtetem XNBR-Filmen. Der Verdacht liegt nahe, dass die anionische PU-Polyester Dispersion zur Erhöhung der Extraktionsausbeute beiträgt, indem während der Extraktion ein Teil der unvernetzten polymeren Beschichtung in Methanol herausgelöst wurde.

#### ***Charakterisierung des Extrakts***

*Abbildung 34* zeigt das FTIR Spektrum vom Extrakt eines beschichteten XNBR-Films mit einer DS aus einem PU-Polyester-PVOH Blend, im Vergleich zum Extrakt eines reinen XNBR. Auffällig ist ein intensiver Peak bei  $1730\text{ cm}^{-1}$ , der beim beschichteten Material viel deutlicher ausgeprägt ist als beim unbeschichteten. Dieser Peak ist der C=O Schwingung der Estergruppe zuzuordnen (Socrates, 1994). Diese Molekülgruppe weist auf PU-Polyester im Extrakt hin, womit nachgewiesen wäre, dass große Mengen des Polymers extrahiert wurden, was zu der hohen Extraktionsausbeute führt.



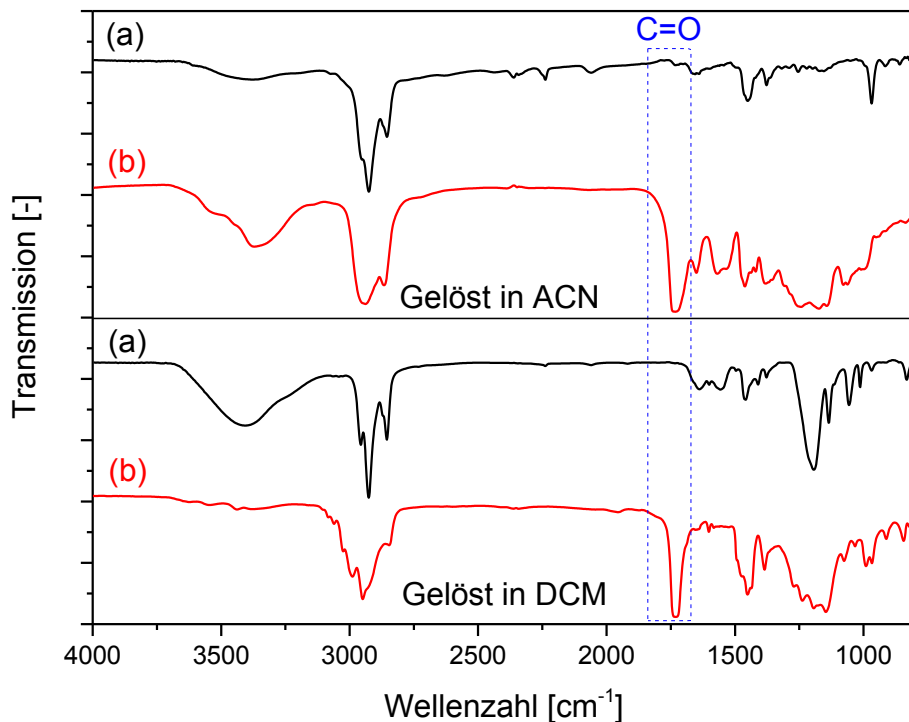


Abbildung 34: FTIR-Spektren von Extrakten von XNBR-Filmen unbeschichtet (a) und mit einer DS bestehend aus 95 Gew.-% PU-Polyester und 5 Gew.-% PVOH (b), gelöst in ACN und DCM

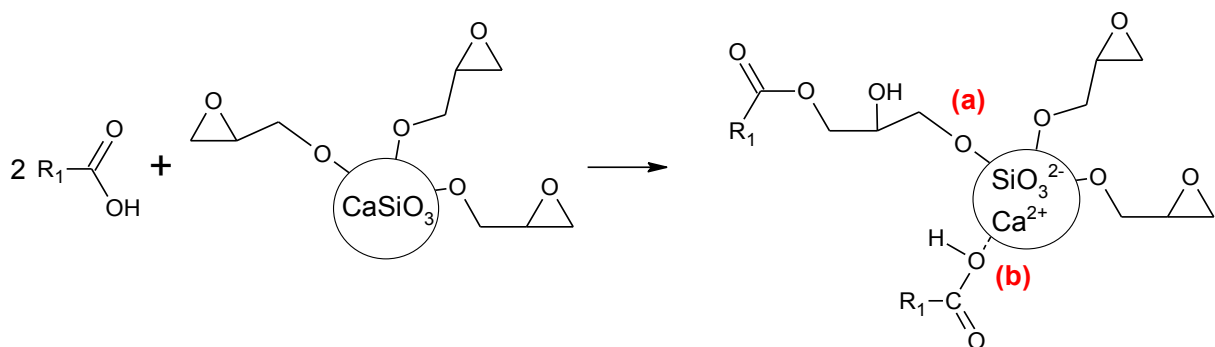
Aufgrund der immens hohen Extraktionsausbeute wurden keine weiteren Prüfungen am un- vernetzten PU-Polyester durchgeführt.

### 4.3 Charakterisierung der Barrierewirkung von vernetzten Blendmaterialien

Eine Vulkanisation bzw. Vernetzung soll dem Material eine höhere Zugfestigkeit verschaffen, die notwendig ist, um die minimalen Festigkeiten nach Norm EN 455-2 zu erfüllen (CEN, 2000). Dafür wurden die Latexmaterialien mit einem Vernetzungsmittel versetzt und einer Vorvernetzung bei erhöhter Temperatur unterzogen. Ein weiterer Vulkanisationsprozess findet im Anschluss an das Tauchen im Zuge des Trocknungsvorgangs im Trockenschrank statt. Die Vorvernetzung erhöht zusätzlich die Viskosität des Materials, da die Beweglichkeit der Polymerketten eingeschränkt wird (Wrana, 2014), womit im Tauchprozess bei gleicher Prozessführung (siehe Kapitel 3.3.2) höhere Schichtdicken und somit eine niedrigere Permeabilität zu erwarten sind (Bleisch, Langowski & Majschak, 2014). Im industriellen Maßstab hingegen würden die Schichtdicken durch kürzere Tauchzeiten möglichst niedrig gehalten werden, da dies zu Materialeinsparungen und zu wirtschaftlicherer Produktivität führt. Ebenso können sich durch Vulkanisation Vernetzungsstellen zu niedermolekularen Molekülen bilden, womit sie aufgrund der höheren molaren Masse nicht mehr extrahiert werden können und die Extraktionsausbeute

sich somit verringert. Die Vernetzung eines Blends führt allerdings zu einer Strukturänderung der Komponenten. Vernetzungsstellen zwischen den Polymerketten des Polyvinylalkohols führen zu einer Abnahme der Wasserstoffbrückenbindungen, was zu einer Verringerung der Barrierewirkung führen kann. Nebenbei führt eine Vernetzung des Barrierepolymers zu einer Verringerung der Kettenbeweglichkeit, die für die Anlagerung und Ausbildung eines intermolekularen Netzwerkes benötigt wird. Des Weiteren kann das Vernetzungsmittel DEPEG wie ein Weichmacher zwischen den einzelnen Polymerketten wirken, womit sich der Abstand der Ketten zueinander vergrößert, das freie Volumen des Materials erhöht wird und sich weniger Wasserstoffbrücken ausbilden können. Diese Effekte führen zu einer erhöhten Permeabilität der Filme. Da die gesamte Auswirkung der Vernetzung auf die Durchlässigkeit nicht abschätzbar ist, wurden in diesem Kapitel die Eigenschaften von thermisch vernetzten Polymerblends untersucht.

Die BS aus reinem XNBR wurde mit Calciumsilikat-Partikeln mit epoxy-funktioneller Oberfläche (rima sil 1200) vernetzt, der Vernetzungsmechanismus ist schematisch in *Abbildung 35* dargestellt. Der Großteil der Kautschukketten wird durch Addition der Carboxylgruppe des XNBR an die Epoxy-Gruppe vernetzt (a), ein geringerer Anteil kann auch ionisch am Calciumsilikat binden (b).



*Abbildung 35: Reaktion von Carboxylgruppen mit rima sil 1200 zur kovalenten (a) bzw. ionischen (b) Vernetzung von XNBR ( $R_1$ )*

Die DS aus dem Blend wurde mit einem epoxidterminierten Polyethylenglykol-Derivat (DEPEG) vernetzt, die Vernetzungsmechanismen können aus *Abbildung 36* entnommen werden. Die Epoxygruppe kann mit der Carboxylgruppe des XNBR (a), mit der Alkoholgruppe des PVOH bzw. des P(VOH/VAm) (b) oder der Aminogruppe des P(VOH/VAm) (c) reagieren. Analoge Mechanismen können durch Reaktion zweier nicht gleichartiger funktioneller Gruppen auch zur kovalenten Bindung von Carboxyl- mit Amino- oder Hydroxygruppen führen, womit zwei unterschiedliche Polymere ebenso kovalent gebunden wären.

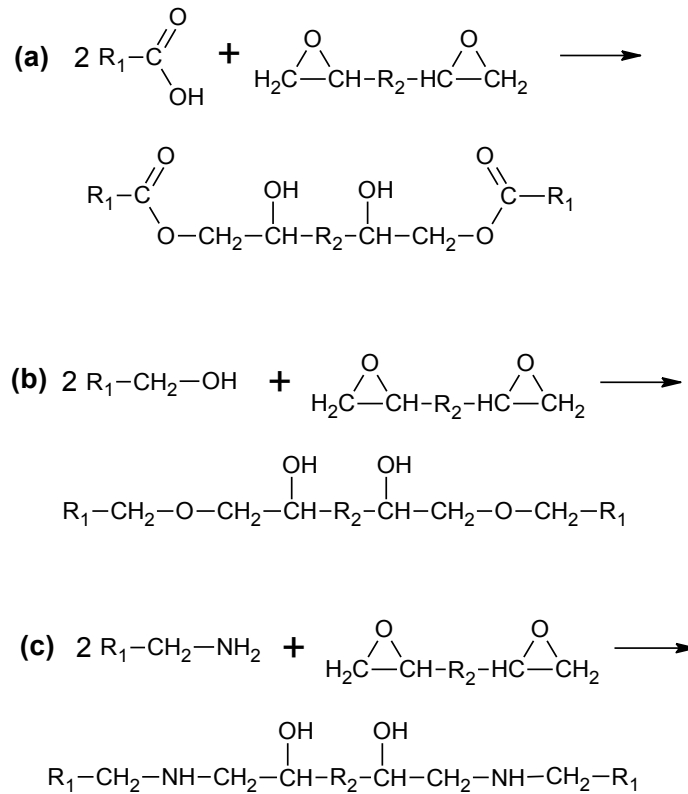


Abbildung 36: Reaktion von Epoxiden mit Carboxylgruppen (a), Alkoholen (b) sowie Aminen (c) zur Vernetzung von XNBR, PVOH und P(VOH/VAm)

### 4.3.1 Barriereblends mit Polyvinylalkohol

#### **Einfluss auf die Extraktionsausbeute**

Um die Auswirkung der Vernetzung auf die Permeabilität zu charakterisieren, wurden nun Filme aus XNBR bzw. XNBR-PVOH-Blend mit wahlweise vernetzter BS bzw. DS untersucht. Ein Blend wurde teilweise vorvernetzt, was bedeutet, dass die Vorvernetzung nur auf die XNBR-Komponente angewandt wurde. Erst nach der Vorvernetzung wurde PVOH hinzugefügt und der Tauchprozess durchgeführt, womit gewährleistet werden kann, dass kein PVOH während der Vorvernetzung mitreagiert. Ein anderer Blend wurde vollständig vorvernetzt, wobei XNBR zuerst mit PVOH vermengt und der Blend danach vorvernetzt wurde. Hierbei können sich nicht nur im XNBR, sondern auch zwischen PVOH- und XNBR-Polymerketten Vernetzungsstellen bilden. Die BS wurde hingegen immer auf die gleiche Weise vorvernetzt.

Tabelle 14 zeigt die Extraktionsausbeuten der unterschiedlich vernetzten Materialien nach einer Soxhlet-Extraktion über 24 h. Es ist eine große Steigerung der Extraktionsausbeute bei Vernetzung der DS zu erkennen. Die höheren Schichtdicken haben demnach nur eine sehr geringe Auswirkung auf die Permeabilität. Verantwortlich für den Anstieg sind naheliegender Weise jene Effekte, dass aufgrund der kovalenten Vernetzungsstellen bzw. aufgrund des

Weichmacher-Effekts des Vernetzungsmittels DEPEG die Ausbildung eines Netzwerkes aus Wasserstoffbrücken einschränkt wird. Da der vollständig vernetzte Film eine weitaus höhere Extraktionsausbeute besitzt, ist hier die eingeschränkte Beweglichkeit der vernetzten PVOH-Moleküle bzw. der vergrößerte Abstand der einzelnen Molekülketten wohl ausschlaggebend für die schwächeren intermolekularen Kräfte und die damit verbundene höhere Permeabilität. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass auch ein Teil des nicht reagierten Vernetzungsmittels mitextrahiert werden kann, womit die Extraktionsausbeute zusätzlich steigt.

*Tabelle 14: Extraktionsausbeuten von beschichteten XNBR-Filmen mit einer DS aus XNBR-PVOH-Blends mit unterschiedlicher Vernetzung über eine 24 stündige Soxhlet-Extraktion*

<b>BS Bestandteile</b>	<b>DS Bestandteile</b>	<b>Vorvernetzung der DS</b>	<b>Extraktionsausbeute [mg/g]</b>
<b>XNBR + 3 phr rima sil 1200</b>	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% PVOH	unvernetzt	70,9
<b>XNBR + 3 phr rima sil 1200</b>	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% PVOH + 5 phr DEPEG	teilweise vorvernetzt	78,5
<b>XNBR + 3 phr rima sil 1200</b>	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% PVOH + 5 phr DEPEG	vollständig vorvernetzt	94

### ***Einfluss der Schichtdicke***

Bei den vernetzten Proben wurde auch die Schichtdicke der DS variiert, um deren Einfluss auf die Extraktionsausbeute zu erhalten. Eine erhöhte Schichtdicke führt zu einer reduzierten Permeabilität, und damit zu einer verringerten Extraktionsausbeute. Die Schichtdicke wurde verändert, indem die Tauchzeit in das Tauchbad der DS zwischen 5 s und 20 s variiert worden ist. Die Tauchzeit in das BS-Tauchbad wurde konstant bei 20 s gehalten, wodurch sich die Schichtdicke der BS (~ 124 µm) nicht ändert. *Abbildung 37* zeigt den Einfluss der mittleren Schichtdicken der DS (d) auf die Extraktionsausbeute bei Materialien mit unterschiedlicher Vernetzung. Einerseits zeigt sich eine höhere Extraktionsausbeute durch Vernetzung wie es bereits schon im vorigen Absatz erläutert wurde. Die Schichtdicke steigt hingegen aufgrund von Vernetzung, was mit einem Anstieg der Viskosität der Tauchbäder begründet werden kann. Bei gleich vernetzten Materialien zeigt sich hingegen eine Verminderung der Extraktionsausbeute bei höherer Schichtdicke aufgrund der verringerten Permeabilität.

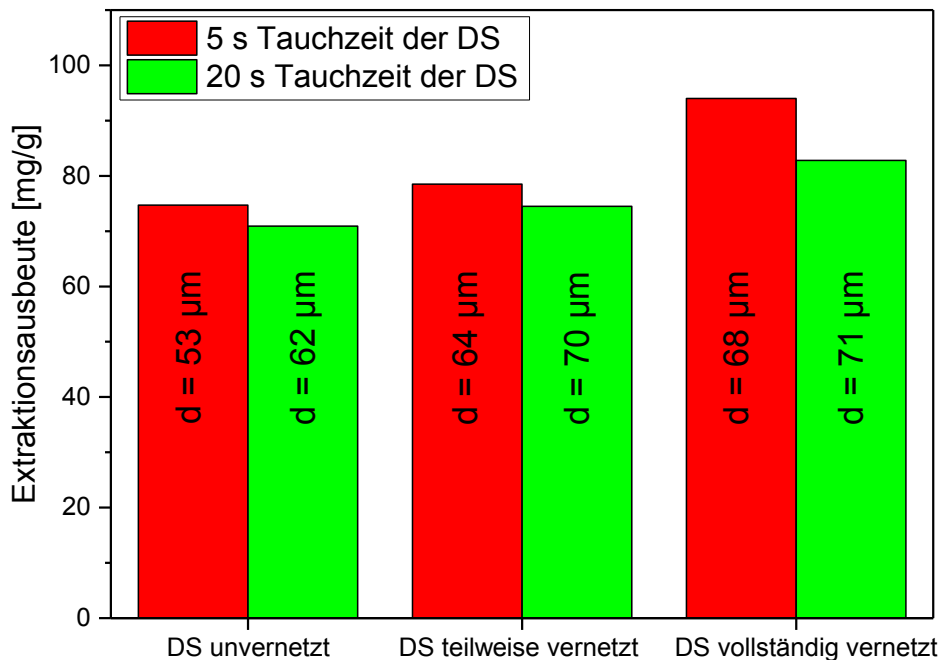


Abbildung 37: Extraktionsausbeuten von beschichteten XNBR-Filmen mit einer DS aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% PVOH bei unterschiedlicher Vernetzung und unterschiedlicher mittlerer Schichtdicke der DS nach Soxhlet-Extraktionen über 24 h

### **Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften**

Um zu überprüfen, ob die mechanischen Eigenschaften durch Vulkanisation der DS gesteigert werden können, bzw. ob die Dreischichtfilme den minimalen Kriterien laut Norm EN 455-2 entsprechen (CEN, 2000), wurden Zugprüfungen durchgeführt. *Abbildung 38* zeigt die mechanischen Eigenschaften, mit dem eingezeichneten Grenzwert. Keine Probe erfüllt die minimal erforderliche Zugfestigkeit von 18 MPa. Es zeigt sich nur eine geringfügige Veränderung der Zugfestigkeit bzw. der Bruchdehnung bei Vernetzung der DS. Die BS, die bei allen Proben in vernetzter Form vorliegt und in der Materialdicke im Durchschnitt dem Doppelten einer DS entspricht, ist nach den Ergebnissen aus der Zugprüfung somit hauptverantwortlich für die mechanischen Eigenschaften des Mehrschichtverbunds.

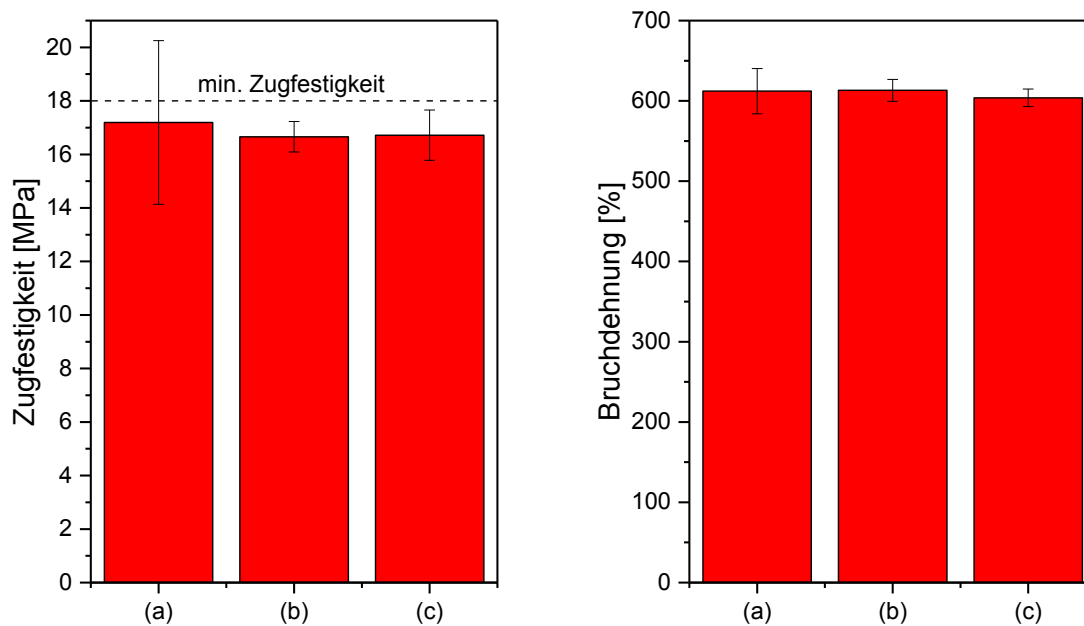


Abbildung 38: Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen von beschichteten vernetzten XNBR-Filmen mit einer DS aus XNBR mit 5 Gew.-% PVOH unvernetzt (a), teilweise vernetzt (b) sowie vollständig vernetzt (c). Strichliert ist der normative Grenzwert nach EN 455-2 eingezeichnet

### 4.3.2 Barriereblends mit Poly(vinylalkohol-co-vinylamin)

#### **Einfluss auf die Extraktionsausbeute**

Der Einfluss der Vernetzung auf die Permeabilität wurde ebenso bei XNBR-P(VOH/VAm) in der DS untersucht. Die Aminogruppen im P(VOH/VAm) besitzen aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoff-Atom eine hohe Nucleophilie, womit sie schneller mit Epoxygruppen des DEPEG reagieren und vernetzen können (Fox & Whitesell, 2004). Dieser Effekt führte zu einem veränderten Herstellprozess, da der Blend in der Vorvernetzung bei einer Temperatur von 60°C bereits stark zum Koagulieren des Latex neigte, wodurch ein Tauchprozess nicht mehr möglich war. Die Probe wurde somit ins unvorvernetzte Tauchbad der DS getaucht, während der reine XNBR in der BS wie bisher bei 60°C vorvernetzt wurde. *Tabelle 15* zeigt den Einfluss der Vernetzung auf die Extraktionsausbeute bei XNBR-P(VOH/VAm) Blends in der DS. Auch hier zeigt sich ein Anstieg der Ausbeute aufgrund der Vernetzung, in gleicher Weise wie bei den Proben mit XNBR-PVOH Blends in der DS. Die Begründung hierfür liegt ebenso in der Störung der Ausbildung eines Netzwerks aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen P(VOH/VAm)-Polymeren aufgrund der kovalenten Vernetzungsstellen bzw. des Vernetzungsmittels.

Tabelle 15: Extraktionsausbeuten von beschichteten XNBR-Filmen mit einer DS aus XNBR-P(VOH/VAm)-Blends mit unterschiedlicher Vernetzung nach Soxhlet-Extraktionen über 24 h

<b>BS Bestandteile</b>	<b>DS Bestandteile</b>	<b>Vernetzung der BS und DS</b>	<b>Extraktionsausbeute [mg/g]</b>
<b>XNBR</b>	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% P(VOH/VAm)	unvernetzt	73,3 ± 6,7
<b>XNBR + 3 phr rima sil 1200</b>	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% P(VOH/VAm)+ 5 phr DEPEG	vernetzt	96,6 ± 3,7

### ***Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften***

Abbildung 39 zeigt die Ergebnisse der Zugprüfung bei vernetzten XNBR-Filmen mit einer DS aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% P(VOH/VAm), im Vergleich zu unvernetzten Filmen. Hierbei ist eine Abnahme der Zugfestigkeit aufgrund von Vernetzung zu erkennen. Der Wert liegt weit unter der Normvorschrift von 18 MPa (CEN, 2000), sogar unter dem Wert von unbeschichteten und unvernetzten XNBR-Filmen von 9,7 MPa. Ebenso ist eine starke Abnahme der Bruchdehnung zu verzeichnen. Die Vulkanisation führt bei diesem Blend scheinbar zu einer starken Versprödung des Materials. Die Werte der Zugprüfung sowie die Beobachtung der Koagulierung des Materials während der Vorvernetzung weisen auf eine hohe Vernetzungsdichte hin, die auf die Reaktivität der Aminogruppe zurückzuführen ist, sodass das Material für ein Elastomer bzw. für die Anwendung in Operationshandschuhen übervernetzt zu sein scheint.

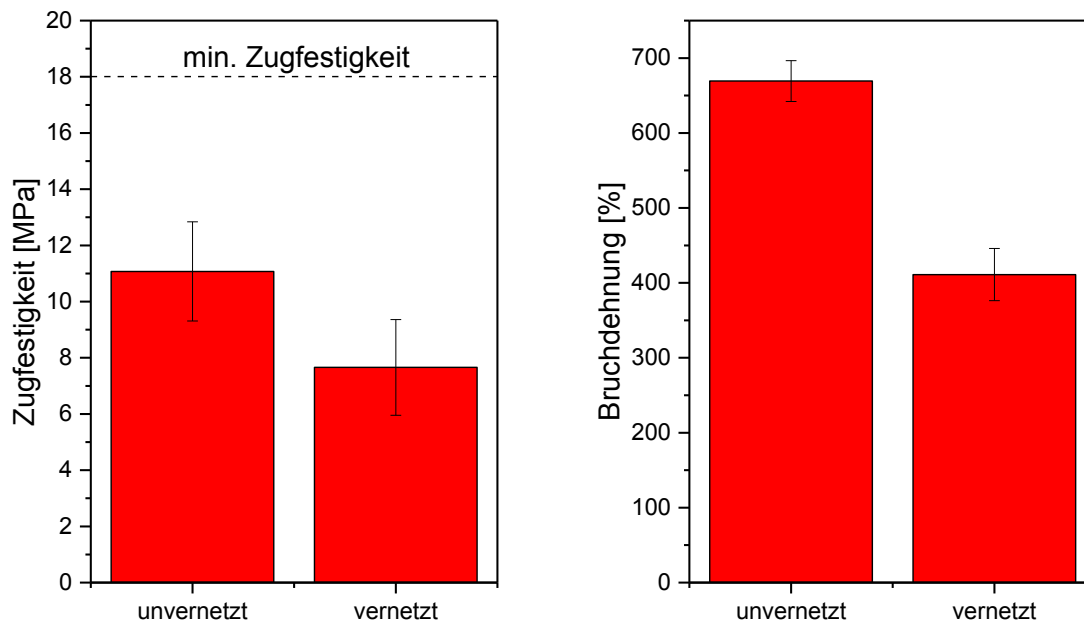


Abbildung 39: Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen von beschichteten XNBR-Filmen mit einer DS aus XNBR-P(VOH/VAm)-Blends mit unterschiedlicher Vernetzung. Strichliert ist der normative Grenzwert nach EN 455-2 eingezeichnet

#### 4.4 Einfluss von anorganischen Füllstoffen auf die Barrierewirkung von funktionellen Polymerblends

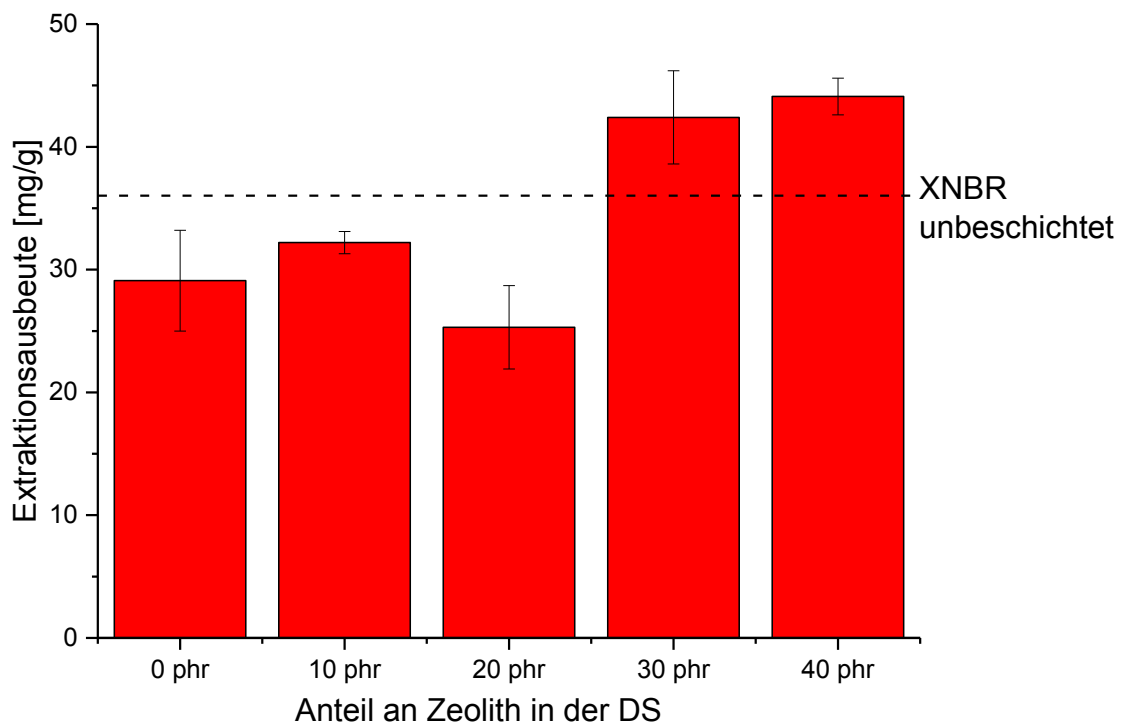
Zeolith besteht aus Aluminiumsilikat-Tetraedern, die zu einem porenreichen, von langen Kanälen durchzogenen Raumnetzwerk verbunden sind (Holleman, 1995). Eine besondere Eigenschaft dieses Minerals ist seine Absorptionsfähigkeit für kleinere Moleküle, die durch die engen Kanäle in die größeren Hohlräume gelangen und damit in die Zeolithstruktur eingebaut werden können (Riedel & Janiak, 2007). Als Additiv in Latexfilmen würde sich somit die Möglichkeit zur Absorption von niedermolekularen Substanzen bieten, sodass eine Extraktion dieser Stoffe zeitlich verzögert oder komplett unterbunden werden kann. Zeolith absorbiert bevorzugt polare Moleküle (Riedel & Janiak, 2007), sodass sich bevorzugt niedermolekulare XNBR-Moleküle mit der Carboxylgruppe bzw. Emulgatoren mit dem polaren Ende an die Aluminiumsilikate anlagern können. Im Folgenden wird somit untersucht, ob durch Zugabe von Zeolith in der DS die Menge an extrahierbaren Komponenten reduziert werden kann.



#### 4.4.1 Einfluss von unmodifizierten Zeolithpartikeln als Füllstoff

##### Einfluss auf die Extraktionsausbeute

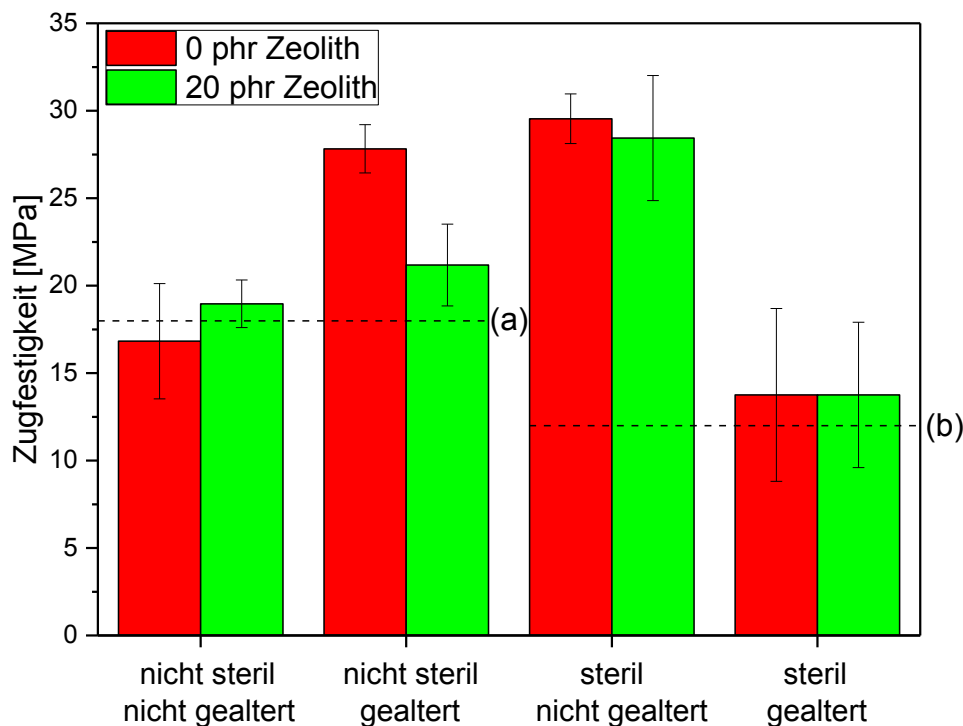
Zunächst wurden XNBR-Filme mit einer DS aus 95 Gew.-% XNBR, 5 Gew.-% PVOH und Zeolith mit unterschiedlicher Konzentration hergestellt. Der PVOH im Blend soll durch den Aufbau eines intermolekularen Netzwerks die Barriere verstärken, während der Zeolith aufgrund seiner Absorption ebenso die Verringerung der Permeabilität zur Aufgabe hat. *Abbildung 40* zeigt die Extraktionsausbeuten nach einer Soxhlet-Extraktion über 60 min bei unterschiedlichen Zeolith-Konzentrationen in der DS. Eine Konzentration von 20 phr führt zu den niedrigsten gemessenen Werten bei allen getesteten Materialien, bei einer Extraktionszeit von 60 min. Im Vergleich zu unbeschichteten XNBR wurde eine Verringerung der Extraktionsausbeute um 30% erreicht. Höhere Konzentrationen an Zeolith bis 40 phr führen zu höheren Extraktionsausbeuten, was mit der bei höheren Zeolith-Konzentrationen störenden Wirkung auf den Aufbau eines intermolekularen Netzwerkes aus PVOH-Ketten erklärt werden kann. In den nachfolgenden Versuchen wurden somit nur noch Filme mit 20 phr Zeolith hergestellt und untersucht.



*Abbildung 40: Extraktionsausbeuten von XNBR-Filmen, die mit einer DS aus 95 Gew.-% XNBR, 5 Gew.-% PVOH und unterschiedlicher Zeolith-Konzentration beschichtet wurden, nach Soxhlet-Extraktionen von 60 min*

### **Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften**

In weiterer Folge wurden Zugversuche an beschichteten XNBR-Latexfilmen mit der optimalen Extraktionsausbeute mit 20 phr Zeolith in der DS durchgeführt, um die Auswirkung des Zeoliths auf die mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. *Abbildung 41* und *Abbildung 42* zeigen die Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen von diesen Proben im Vergleich mit den kohärenten Proben ohne Zeolith, inklusive gealterte und sterile Proben. In den Mineral-verstärkten Proben liegen alle Werte über den erforderlichen Grenzwerten der Zugfestigkeit nach EN 455-2. Die Werte stimmen hierbei größtenteils mit den ungefüllten Filmen sehr gut überein, womit angenommen werden kann, dass eine Füllstoffkonzentration von 20 phr im Zeolith einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Zugfestigkeiten ausübt.



*Abbildung 41: Zugfestigkeiten von XNBR-Filmen (unvernetzt), die mit einer DS aus 95 Gew.-% XNBR, 5 Gew.-% PVOH und unterschiedlicher Konzentration an Zeolith beschichtet wurden. Die strichlierten Linien kennzeichnen die Grenzen für die minimalen Zugfestigkeiten von ungealterten (a) und gealterten (b) Proben nach der Norm EN 455-2 (CEN, 2000)*

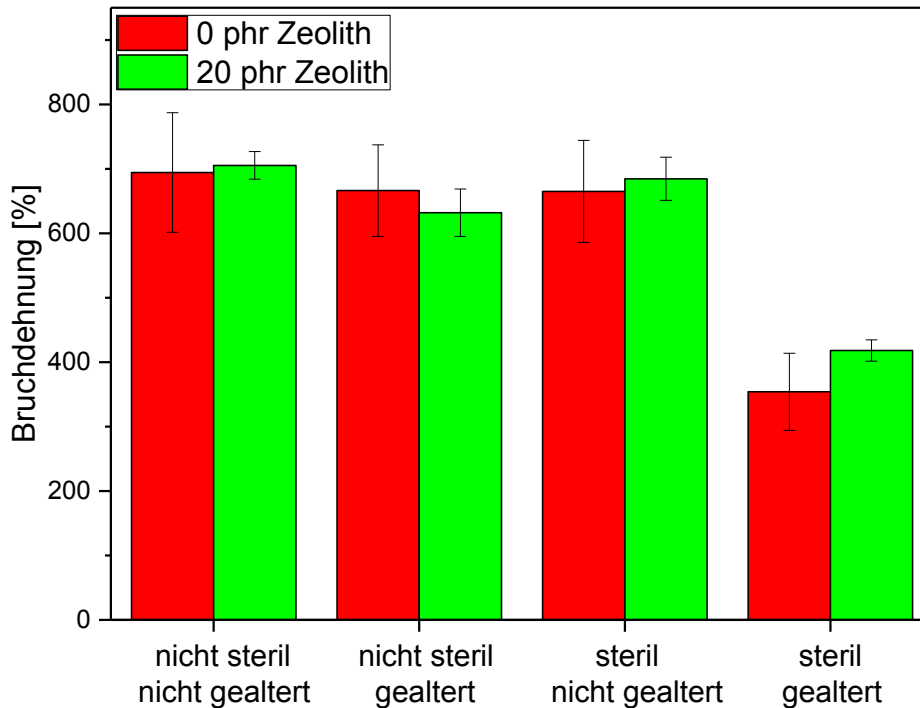


Abbildung 42: Bruchdehnungen von XNBR-Filmen (unvernetzt), die mit einer DS aus 95 Gew.-% XNBR, 5 Gew.-% PVOH und unterschiedlicher Konzentration an Zeolith beschichtet wurden.

#### 4.4.2 Einfluss von modifizierten Zeolithpartikeln als Füllstoff

In einem weiteren Schritt wurde der Zeolith modifiziert und als Additiv zu 20 phr der DS aus 95 Gew.-% XNBR und 5 Gew.-% PVOH beigemischt. Dafür wurden amino- und epoxy-funktionelle Organosilane an die Zeolithoberfläche gebunden. Die funktionellen Gruppen bieten hierbei den Vorteil, dass sie den Kautschuk vernetzen können, womit auch der Zeolith kovalent an den XNBR gebunden werden kann. Während die Aminogruppen weitere Vernetzer (z.B. multifunktionelle Epoxide) benötigen, kann epoxy-modifizierter Zeolith hingegen bei einer Temperatur von 100°C im Ofen während des Tauchprozesses bereits mit der Carboxylgruppe des XNBR reagieren (siehe *Abbildung 43*). Zusätzlich können die modifizierten Ankergruppen niedermolekulare Substanzen durch Vernetzung binden und somit die Permeabilität verringern. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, dass sich die Silane in den Kanälen und Poren des Zeoliths anreichern, womit sich die Absorptionsfähigkeit des Zeoliths reduziert. Im Folgenden wird somit untersucht, ob eine Modifizierung von Zeolith als Füllstoff in der DS die Menge an extrahierbaren Komponenten reduzieren kann.

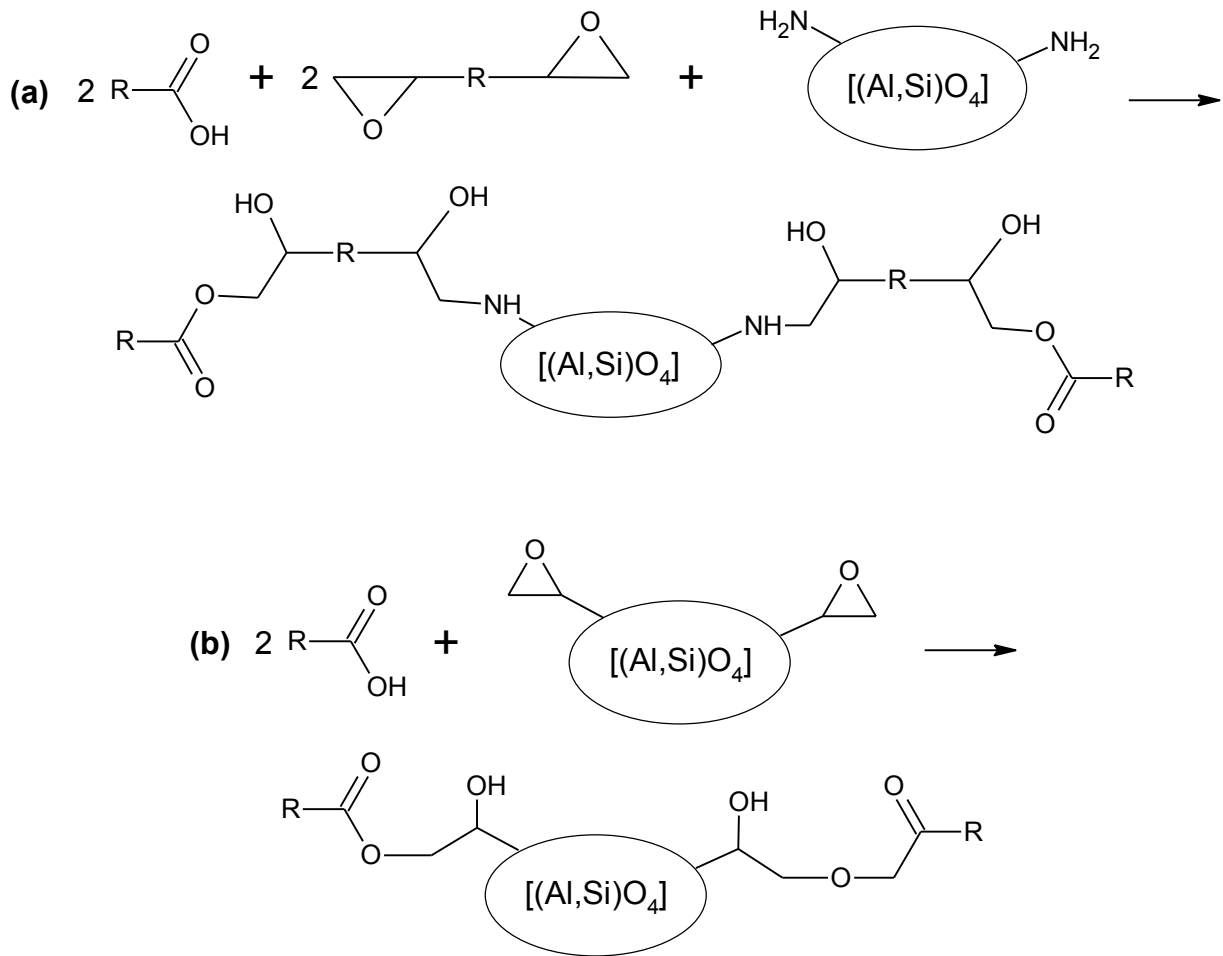


Abbildung 43: Vernetzungsreaktionen von Aminogruppen des modifizierten Zeoliths mithilfe von difunktionellen Epoxiden (a) bzw. Epoxygruppen des modifizierten Zeoliths mit der Carboxylgruppe des XNBR (b)

### **Einfluss auf die Extraktionsausbeute**

Abbildung 44 zeigt eine leichte Reduktion der Extraktionsausbeuten von Proben durch Verwendung von modifiziertem Zeolith in der DS. Bei amino-modifiziertem Zeolith können wie bei P(VOH/VAm) durch das freie Elektronenpaar am N-Atom elektrophile Substanzen gebunden und zurückgehalten werden. Der epoxy-modifizierte Zeolith ist ebenso dazu im Stande, niedermolekulare Substanzen kovalent zu binden, ohne das Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den PVOH Molekülen bzw. die Absorptionsfähigkeit des Zeoliths zu beeinträchtigen. Ein höherer Anteil an funktionellen Organosilanen auf Zeolith führt ebenso zu einer geringfügig reduzierten Extraktionsausbeute, da mehr funktionelle Gruppen für Reaktionen zur Verfügung stehen. Die besten Ergebnisse ergab der Film mit 10 Gew.-% epoxy-modifiziertem Zeolith zu 20 phr in der DS, mit einer Reduktion von 21% im Vergleich zu unbeschichteten XNBR.

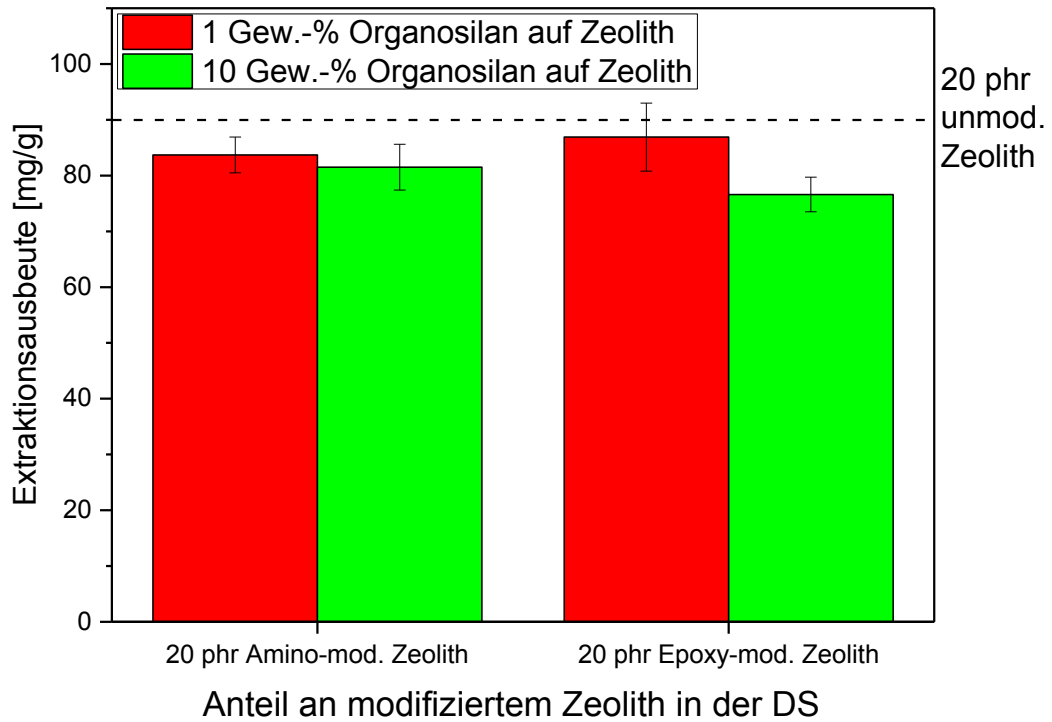


Abbildung 44: Extraktionsausbeuten von XNBR-Filmen, die mit einer DS aus 95 Gew.-% XNBR, 5 Gew.-% PVOH und 20 phr modifiziertem (mod.) Zeolith (mit unterschiedlichem Anteil an funktionellen Organosilanen) beschichtet wurden, nach Soxhlet-Extraktionen über 24 h

## 5 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von neuen flexiblen Barrierschichten, die einen wesentlichen Schritt zur Reduzierung des Allergiepentials von Operationshandschuhen aus XNBR-Latex darstellen. Bei qualitativen Untersuchungen von Extrakten aus unvernetzten XNBR-Filmen wurden neben XNBR-Oligomeren auch klassische Emulgatoren wie PEG-Derivate sowie lineare Alkylbenzol-Sulfonsäuren (LAS) identifiziert. Während für PEG-Derivate ein geringes sensibilisierendes Risiko in der Fachliteratur berichtet wurde, können lineare Alkylbenzol-Sulfonsäuren zu einer stark irritierenden Reaktion bei Hautkontakt führen.

Durch den gezielten Einsatz von Barrierschichten soll die Extraktion von Stoffen mit potenziell allergischem Risiko unterbunden bzw. die Menge reduziert werden. Es wurden Polymerblends aus einem rigiden Barrierepolymer und einer flexiblen Matrixkomponente hergestellt. Während das Barrierepolymer die Permeabilität des Verbundfilms erniedrigen soll, ist die Matrixkomponente aufgrund der Gewährleistung der elastischen Eigenschaften für den Einsatz in Operationshandschuhen von wesentlicher Bedeutung. Die Blends wurden in einem Tauchverfahren auf XNBR-Filme als Trägermaterial beidseitig aufgetaucht, was eine umfassende Barriere ermöglichen soll. Diese Dreischichtfilme wurden in Soxhlet-Extraktionen mit Methanol extrahiert und das Extrakt quantitativ untersucht, die extrahierten Komponenten identifiziert. Des Weiteren wurden die Morphologie der Blendoberfläche bzw. des Blendquerschnitts charakterisiert sowie die mechanischen Eigenschaften bestimmt.

Zunächst waren unvernetzte Blends aus PVOH als Barrierepolymer und flexibles XNBR als Matrixkomponente in der Deckschicht Gegenstand der Untersuchung. Hierbei konnte mit einer optimalen PVOH-Konzentration von 5 Gew.-% eine Reduktion der Extraktionsausbeute von bis zu 17% erreicht werden. PVOH bildet ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen im Blend, das die Barriere des Gesamtverbunds erhöht. Bei einer Verringerung der Extraktionszeit konnte eine Verbesserung der Barrierewirkung festgestellt werden, da sich der relative Unterschied zur Extraktionsausbeute von unbeschichteten XNBR-Filmen erhöht. Qualitative Analysen zeigten jedoch keine Unterschiede der extrahierten Inhaltsstoffe zu Extrakten aus unbeschichteten XNBR-Filmen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Barriere allgemein die Gesamtpermeabilität verringert, ohne die Extraktion bestimmter Substanzen selektiv zu verhindern. REM-Aufnahmen des Querschnitts zeigen eine klare Trennebene zwischen der Basisschicht aus reinem XNBR und der Deckschicht aus dem Blend. AFM-Messungen des Querschnitts weisen auf eine feine Verteilung des PVOH im XNBR hin, was für die Ausbildung eines intermolekularen Netzwerkes in der gesamten Schicht essentiell ist.

Die mechanischen Eigenschaften der Dreischichtfilme zeigen im Vergleich zum unbeschichteten Material eine Zunahme der Zugfestigkeit sowie eine Abnahme der Bruchdehnung aufgrund der höheren intermolekularen Kräfte des PVOH in der DS. Die Zugfestigkeit der unvernetzten Filme reicht jedoch knapp nicht aus, um den Anforderungen nach Norm EN 455-2 für Operationshandschuhe gerecht zu werden. Alterung und Sterilisation führten allerdings jeweils zu einer Erhöhung der Zugfestigkeit von beschichteten XNBR-Filmen, was auf eine Nachvernetzung hinweist. Filme, die einer wiederholten Dehnungsbeanspruchung bis 200% ausgesetzt wurden, wie sie in der Praxis auftreten kann, zeigten eine Zunahme der Permeabilität, was durch eine Beschädigung der Oberfläche aufgrund von Mikrorissen zurückzuführen ist, die jedoch durch mikroskopische Aufnahmen nicht bestätigt werden konnten.

Um die Barrierewirkung zu optimieren, wurden auch weitere Materialien für die Entwicklung von flexiblen Barriereblends charakterisiert. Das Copolymer P(VOH/VAm) bietet neben Alkoholgruppen zur Ausbildung eines intermolekularen Netzwerkes auch Aminogruppen, die aufgrund der höheren nucleophilen Reaktivität eine einfachere Vernetzung ermöglichen können. In Soxhlet-Extraktionen konnte eine Verringerung der Extraktionsausbeute von bis zu 25% festgestellt werden. Bei Untersuchungen der Extraktion bzw. der Inhaltsstoffe konnten sehr ähnliche Werte wie bei PVOH als Barrierepolymer festgestellt werden. Lediglich bei Zugprüfungen zeigten Dreischichtfilme mit XNBR-P(VOH/VAm) als Barrierschicht verringerte Zugfestigkeiten, die auf eine höhere Flexibilität des Barrierepolymers zurückgeführt werden können, da Aminogruppen weniger Wasserstoffbrücken ausbilden können als Alkoholgruppen. Bei der Extraktion von gedehnten Filmen wurde keine Veränderung in der Permeabilität festgestellt, da der Blend, aufgrund von höherer Flexibilität, keine Schädigungen in der Oberfläche bei Dehnungen bis 200% aufweist.

Um den Kontakt des XNBR mit der Haut zu vermeiden, wurden auch Deckschichten mit einem PU-Polyester als Matrixkomponente im Barriereblend charakterisiert. In Blends mit PVOH zeigte sich jedoch eine stark erhöhte Extraktionsausbeute im Vergleich zu unbeschichteten XNBR-Filmen, da Bestandteile des PU-Polyesters ebenso mitextrahiert wurden. Die mechanischen Eigenschaften der Dreischichtfilme zeigten auch im vernetzten Zustand weitaus geringere Werte, als es die Norm verlangt.

Bei der Charakterisierung von thermisch vernetzten Dreischichtfilmen, die mit Diepoxyterminiertem Polyethylenglykol als Vernetzungsmittel vulkanisiert wurden, zeigte sich eine Verringerung der Permeabilität. Dies kann durch jenen Effekt begründet werden, dass das Vernetzungsmittel im Polymer sich wie ein Weichmacher zwischen den Polymerketten anlagert, womit sich die Abstände der Moleküle und das freie Volumen erhöhen, wodurch die Ausbildung eines intermolekularen Netzwerkes beeinträchtigt wird. Keine der vernetzten Proben erreichte zudem die erforderlichen mechanischen Minimalanforderungen laut Norm EN 455-2.

Um die Extraktionsausbeute noch weiter zu reduzieren, wurde der Einfluss von hoch porösem Zeolith im Barriereblend evaluiert. Dieser Füllstoff ist aufgrund eines exzellenten Absorptionsvermögens in der Lage, niedermolekulare Substanzen zurückhalten. Dadurch wurde eine Verringerung der Extraktionsausbeute um 30% festgestellt, was der stärksten Reduktion von allen untersuchten Proben entspricht. Eine Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften zeigte keine signifikanten Veränderungen im Vergleich zu ungefüllten Dreischichtfilmen. Es wurden ebenso oberflächenmodifizierte Zeolithpartikel eingesetzt – zusätzliche Epoxygruppen bzw. Aminogruppen können eine Vernetzung des Materials ermöglichen, womit der Zeolith kovalent an den XNBR gebunden wäre. Es konnte eine leichte Reduktion der Extraktionsausbeute festgestellt werden, die damit begründet werden kann, dass die funktionellen Gruppen auch einen geringen Anteil an niedermolekularen Substanzen kovalent binden können.

Abschließend kann festgestellt werden, dass durch die in dieser Arbeit entwickelten Barrierschichten für XNBR-Latexfilme eine maximale Reduktion von 30% an extrahierbaren Komponenten erreicht werden konnte. Die qualitativen Bestandteile des Extrakts sind jedoch im Vergleich zu reinem XNBR unverändert. Für den praktischen Einsatz ist allerdings anzumerken, dass die Extraktionen einen Modellversuch darstellen, welches der Realität nahekommen soll. Bei Operationshandschuhen in Gebrauch würden die Komponenten im Latex durch Hautschweiß, nicht durch Methanol, extrahiert werden. Ebenso ist für den praktischen Einsatz die Barrierschicht nur auf der Innenseite des Handschuhs erforderlich, da nur dort verstärkter Hautkontakt besteht. Mit einem an der Gesamtschichtdicke gemessenen geringeren Deckschichtanteil sind auch bessere mechanische Eigenschaften zu erwarten, da das Trägermaterial den normativen Anforderungen genügt. Unter diesen Voraussetzungen kann diese Arbeit mit der Reduktion der Extrakte um ein Drittel einen wichtigen Beitrag auf dem Weg zu nicht allergenen Handschuhen leisten. Dies stellt eine wesentliche Verbesserung für den gefahrlosen und unbedenklichen Umgang mit Schutzausrüstung von klinischem Personal dar.



## 6 Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy)
BS	Basisschicht
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
d	Schichtdicke
DCM	Dichlormethan
DEPEG	Diepoxyterminiertes Polyethylenglykol
DS	Deckschicht
engl.	Englisch
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (engl.: high performance liquid chromatography)
kGy	Kilogray
KOH	Kaliumhydroxid
M	Stoffmenge
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
mod.	modifiziert
MS	Massenspektroskopie
NBR	Nitrilbutadienkautschuk
NR od. NK	Naturkautschuk (engl.: natural rubber)
PEG	Polyethylenglykol
phr	Parts per hundred parts rubber

PU	Polyurethan
PVAc	Polyvinylacetat
P(VAc/VFA)	Poly(vinylacetat-co-vinylformamid)
PVOH	Polyvinylalkohol
P(VOH/VAm)	Poly(vinylalkohol-co-vinylamin)
Q	Permeabilität
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Gew.-%	Massenanteil
XNBR	Carboxylierter Nitrilbutadienkautschuk
z.B.	zum Beispiel

## 7 Literaturverzeichnis

- Agrawal, A. A., & Konno, K. (2009). Latex: a model for understanding mechanisms, ecology, and evolution of plant defense Against herbivory. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*, S. 311-331.
- Ashton, A. (2013). *Ethylene Glycols—Advances in Research and Application: 2013 Edition*. Atlanta: ScholarlyEditions.
- Barnes, K. C., & Marsh, D. G. (1998). The genetics and complexity of allergy and asthma. *Immunology Today*, S. 325–332.
- Bergh, M., Shao, L. P., Hagelthorn, G., Gäfvert, E., Nilsson, L. G., & Karlberg, A.-T. (3. March 1998). Contact allergens from Surfactants. Atmospheric Oxidation of Polyoxyethylene Alcohols, Formation of Ethoxylated Aldehydes, and Their Allergenic Activity. *Journal of Pharmaceutical Sciences* , S. 267-282.
- Bhowmick, A. K., & Stephens, H. (2000). *Handbook of Elastomers, Second Edition*. New York: Marcel Dekker.
- Blackley, D. C. (2002). *Polymer Latices: Science and Technology*. Berlin: Springer.
- Bleisch, G., Langowski, H.-C., & Majschak, J.-P. (2014). *Lexikon Verpackungstechnik*. Hamburg: Behr's Verlag.
- Braun, D. (2013). *Kleine Geschichte der Kunststoffe*. München: Hanser.
- Carlowitz, B. (1995). *Kunststoff-Tabellen*. München / Wien: Carl Hanser Verlag.
- CEN. (2000). Medical gloves for single use. Part 2: Requirements and testing for physical properties. Brussels.
- Cheremisinoff, N. P. (1993). *Elastomer technology handbook*. Boca Raton: CRC Press.
- Chern, C.-S. (2008). *Principles and Applications of Emulsion Polymerization*. Hoboken: John Wiley & Sons.
- Daschner, F., Dettenkofer, M., Frank, U., & Scherrer, M. (2006). *Praktische Krankenhaushygiene und Umweltschutz*. Berlin: Springer-Verlag.
- Effendy, I., & Maribach, H. I. (7. December 1995). Surfactants and experimental irritant contact dermatitis. *Contact Dermatitis*, S. 217-225.
- Ehrenstein, G. W. (2011). *Polymer-Werkstoffe*. München: Hanser.

- Farmer, N. (2013). *Trends in Packaging of Food, Beverages and Other Fast-Moving Consumer Goods (FMCG): Markets, Materials and Technologies*. Amsterdam: Elsevier.
- Fox, M., & Whitesell, J. (2004). *Organic chemistry*. Burlington: Jones & Bartlett Learning.
- Frosch, P. J., Menne, T., & Lepoittevin, J.-P. (2006). *Contact Dermatitis*. Berlin: Springer-Verlag.
- Goodship, V., & Jacobs, D. (2009). *Polyvinyl Alcohol: Materials, Processing and Applications*. Shawbury: Smithers Rapra Publishing.
- Goodyear, C. (1844). *USA Patentnr. 3,633*.
- Graf, E., & Sauay, I. S. (1990). *Food Product Development: From Concept to the Marketplace*. Berlin: Springer.
- Grossman, R. F., & Lutz Jr., J. T. (2000). *Polymer Modifiers and Additives*. Boca Raton: CRC Press.
- Günzler, H., & Gremlich, H.-U. (2012). *IR-Spektroskopie*. Hoboken: John Wiley & Sons .
- Herbst, J. (2007). *Germ Theory*. Beckenridge: Twenty-First Century books.
- Holleman, A. F. (1995). *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Berlin: Walter de Gruyter.
- Hosler, D., Burkett, S. L., & Tarkanian, M. J. (1999). Prehistoric Polymers: Rubber Processing in Ancient Mesoamerica. *Science*, S. 1988-1991.
- Kampf, G. (2002). *Hände-Hygiene im Gesundheitswesen*. Berlin : Springer-Verlag.
- Koenig, J. L. (2001). *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*. Shawbury: Smithers Rapra Publishing.
- Kotz, J., Treichel, P., & Townsend, J. (2011). *Chemistry and Chemical Reactivity*. Boston: Cengage Learning.
- Kramer, R. M. (2012). *Oberflächenmodifizierung von Naturkautschuk-Latex: Optimierung der Oberflächeneigenschaften zur Herstellung von nicht allergenen medizinischen Handschuhen*. Leoben.
- Lenko, D. (2009). *UV-Vernetzung von Naturkautschuk- und carboxyliertem Nitril-Butadien-Kautschuk Latex: Eine neue Technologie zur Herstellung von allergiefreien medizinischen Handschuhen*. Leoben.

- Meade, J. B., Weissman, D. N., & Beezhold, D. H. (2002). Latex allergy: past and present. *International Immunopharmacology* 2, S. 225-238.
- Meier-Westhues, U. (2007). *Polyurethanes: Coatings, Adhesives and Sealants*. Hannover: Vincentz Network.
- Mitra, S. (2004). *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*. Hoboken: John Wiley & Sons.
- Nowak, R., Woo, J., & Heinert, D. (1973). *USA Patentnr. 3,715,336*.
- Omdian, H., & Muppalaneni, S. (2013). Polyvinyl Alcohol in Medicine and Pharmacy: A Perspective. *Journal of Developing drugs*, S. 2:112.
- Rapra Technology Ltd. (1998). *The Synthetic Elastomer Sourcebook*. Shawbury: Smithers Rapra Publishing.
- Reidt, W. (1998). *Methacrylat-Reaktionsharze: Rasche Härtungssysteme für Problemlösungen im Bauwesen*. Renningen: Expert Verlag.
- Riedel, E., & Janiak, C. (2007). *Anorganische Chemie*. Berlin: Walter de Gruyter.
- Robinson, G. L. (2012). *Food Packaging Principles and Practice, Third Edition*. Boca Raton: CRC Press.
- Röthemeyer, F., & Sommer, F. (2001). *Kautschuktechnologie*. München: Hanser.
- Schlögl, S. (2009). *Photochemische Techniken zur Vernetzung von Naturkautschuk- und Isoprenlatex für die Herstellung von allergiefreien Latexartikeln*. Graz.
- Semon, W. L. (1946). *Rubberlike Multipolymers*. Silver Lake: 2,395,017.
- Smigo, J. G., Robeson, L. M., Miller, G. D., & Carroll, W. E. (1994). *USA Patentnr. US 5281307 A*.
- Socrates, G. (1994). *Infrared Characteristic Group Frequencies*. Hoboken: John Wiley & Sons.
- Viehweg, R., Reiher, M., & Scheurlen, H. (1971). *Kunststoff-Handbuch Band XI Polyacetale, Epoxidharze, fluorhaltige Polymerisate, Silicone, usw.* München: Carl Hanser Verlag.
- White, J. R., & De, S. K. (2001). *Rubber Technologist's Handbook*. Shawbury: Rapra.
- Wrana, C. (2014). *Polymerphysik: Eine physikalische Beschreibung von Elastomeren und ihren anwendungsrelevanten Eigenschaften*. Berlin: Springer Verlag.

## 8 Anhang

Tabelle 16: Übersicht aller in dieser Arbeit getauchten Filmproben, mitsamt deren Probenbezeichnungen, deren verwendeten Koagulationsbädern, deren Zusammensetzungen, Vernetzungen und Tauchzeiten der BS sowie der DS

Probenname	Koagulationsbad	BS			DS		
		Material	Vernetzungsprozess	Tauchzeit [s]	Material	Vernetzungsprozess	Tauchzeit [s]
Ref 1	Standard	XNBR	-	20	-	-	-
Ref 2	13 % CaCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	XNBR	-	35	-	-	-
Ref 3	20 % CaCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	XNBR	-	35	-	-	-
A.1	Standard	XNBR	-	20	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% PVOH	-	5
A.2	Standard	XNBR	-	20	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% PVOH	-	20
D.1	Standard	XNBR	3 phr rima sil 1200 30 min @ 60°C	20	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% PVOH	-	5
D.2	Standard	XNBR	3 phr rima sil 1200; 30 min @ 60°C	20	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% PVOH	-	20
E.1	Standard	XNBR	3 phr rima sil 1200; 30 min @ 60°C	20	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% PVOH	5 phr DEPEG (60°C; 120 min) [teilweise vorvernetzt]	5
E.2	Standard	XNBR	3 phr rima sil 1200; 30 min @ 60°C	20	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% PVOH	5 phr DEPEG (60°C; 120 min) [teilweise vorvernetzt]	20
F.1	Standard	XNBR	3 phr rima sil 1200; 30 min @ 60°C	20	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% PVOH	5 phr DEPEG (60°C; 120 min)	5
F.2	Standard	XNBR	3 phr rima sil 1200; 30 min @ 60°C	20	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% PVOH	5 phr DEPEG (60°C; 120 min)	20
G.1	Standard	XNBR	3 phr rima sil 1200; 30 min @ 60°C	20	100 Gew.-% PVOH	5 phr DEPEG (60°C; 120 min)	5
G.2	Standard	XNBR	3 phr rima sil 1200; 30 min @ 60°C	20	100 Gew.-% PVOH	5 phr DEPEG (60°C; 120 min)	20
J.1	Standard	XNBR	5 phr DEPEG (60°C; 120 min)	20	95 Gew.-% PU-Polyester + 5 Gew.-% PVOH	50 phr DEPEG (60°C; 120 min)	5
J.2	Standard	XNBR	5 phr DEPEG (60°C; 120 min)	20	95 Gew.-% PU-Polyester + 5 Gew.-% PVOH	50 phr DEPEG (60°C; 120 min)	20
K.1	Standard	XNBR	5 phr DEPEG (60°C; 120 min)	20	100 Gew.-% PU-Polyester	-	5

Probenname	Koagulationsbad	BS			DS		
		Material	Vernetzungsprozess	Tauchzeit [s]	Material	Vernetzungsprozess	Tauchzeit [s]
L.1	Standard	XNBR	5 phr DEPEG (60°C; 120 min)	20	90 Gew.-% XNBR + 10 Gew.-% PVOH	5 phr DEPEG (60°C; 120 min)	5
L.2	Standard	XNBR	5 phr DEPEG (60°C; 120 min)	20	90 Gew.-% XNBR + 10 Gew.-% PVOH	5 phr DEPEG (60°C; 120 min)	20
M.1	Standard	XNBR	5 phr DEPEG (60°C; 120 min)	20	90 Gew.-% XNBR + 10 Gew.-% PVOH	-	5
M.2	Standard	XNBR	5 phr DEPEG (60°C; 120 min)	20	90 Gew.-% XNBR + 10 Gew.-% PVOH	-	20
N	20 % CaCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	XNBR	-	35	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% PVOH	-	5
O	20 % CaCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	XNBR	-	35	100 Gew.-% PVOH	-	5
P.1	Standard	XNBR	5 phr DEPEG (60°C; 120 min)	20	95 Gew.-% PU-Polyester + 5 Gew.-% PVOH	-	20
P.2	Standard	XNBR	5 phr DEPEG (60°C; 120 min)	20	95 Gew.-% PU-Polyester + 5 Gew.-% PVOH	-	5
Q	20 % CaCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	XNBR	-	35	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% P(VOH/VAm)	-	5
R	20 % CaCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	XNBR	-	35	95 Gew.-% XNBR + 10 phr Zeolith + 5 Gew.-% PVOH	-	5
S	20 % CaCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	XNBR	-	35	95 Gew.-% XNBR + 20 phr Zeolith + 5 Gew.-% PVOH	-	5
T	20 % CaCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	XNBR	5 phr DEPEG (60°C; 120 min)	35	95 Gew.-% XNBR + 5 Gew.-% P(VOH/VAm)	5 phr DEPEG (keine Vorvernetzung)	5
U	20 % CaCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	XNBR	-	35	95 Gew.-% XNBR + 30 phr Zeolith + 5 Gew.-% PVOH	-	5
V	20 % CaCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	XNBR	-	35	95 Gew.-% XNBR + 40 phr Zeolith + 5 Gew.-% PVOH	-	5
AA	20 % CaCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	XNBR	-	35	95 Gew.-% XNBR + 20 phr 1% amino- mod. Zeolith + 5 Gew.-% PVOH	-	5

		BS			DS		
Probenname	Koagulationsbad	Material	Vernetzungsprozess	Tauchzeit [s]	Material	Vernetzungsprozess	Tauchzeit [s]
AB	20 % CaCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	XNBR	-	35	95 Gew.-% XNBR + 20 phr 10% amino- mod. Zeolith + 5 Gew.-% PVOH		5
AC	20 % CaCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	XNBR	-	35	95 Gew.-% XNBR + 20 phr 1% epoxy- mod. Zeolith + 5 Gew.-% PVOH		5
AD	20 % CaCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	XNBR	-	35	95 Gew.-% XNBR + 20 phr 10% epoxy- mod. Zeolith + 5 Gew.-% PVOH		5