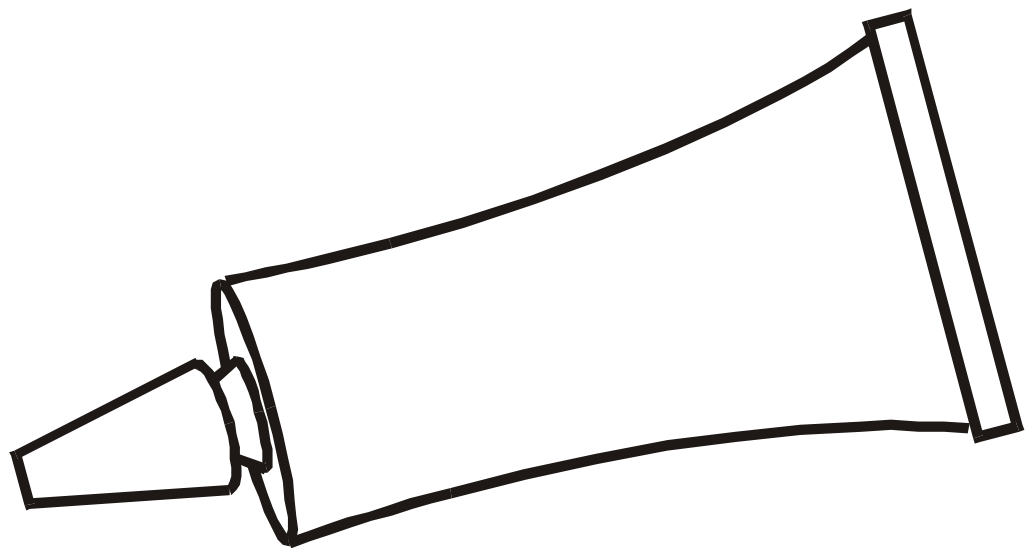


Emission von Isocyanaten bei der Verarbeitung von Polyurethanklebstoffen

Martin Wirts



Emission von Isocyanaten bei der Verarbeitung von Polyurethanklebstoffen

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

(Dr.rer.nat.)

genehmigte

DISSERTATION

von Martin Wirts

aus Hannover

1. Referent : Prof. Dr. R. Marutzky

2. Referent : Prof. Dr. W. Lorenz

eingereicht am : 29.05.2000

Disputation am : 12.07.2000

(Prüfungsvorsitz: Prof. Dr. J. Klein)

Veröffentlichungen

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor/Betreuer der Arbeit, in folgenden Beiträgen veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

WIRTS M.: Untersuchung zum Ausgasungsverhalten von PUR-Klebstoffen – Spurenanalytik reaktiver Verbindungen in Luft. (Vortrag). GDCh-Kolloquium des Ortsverbandes Bremen, Bremen (1999)

WIRTS M., LÜSCHEN R., MARUTZKY R., LORENZ W.: Evaluation of the Isocyanate Emission Potential of PUR Adhesives with emphasis on Workplace Atmosphere. (Vortrag). Isocyanate 2000: First International Symposium on Isocyanates in occupational environments, Stockholm, Schweden (19.-21. June 2000)

WIRTS M., LÜSCHEN R., MARUTZKY R., LORENZ W.: Estimation of the Isocyanate emission rate (SERa) of PUR Adhesives based on product formulation and application parameters. (Poster). Isocyanate 2000: First International Symposium on Isocyanates in occupational environments Stockholm, Schweden (19.-21. June 2000)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom August 1997 bis Mai 2000 am Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung (IFAM) in Bremen innerhalb eines von der Arbeitsgemeinschaft Industrielle Forschung (AiF) unter Unterstützung der Forschungsvereinigung Schweißen und verwandte Verfahren (DVS) geförderten Projekts (AiF-Nr. 11.006 N).

Für die Projektleitung und Betreuung vor Ort bedanke ich mich bei Herrn Dr. R. Lüschen sowie für die guten technischen Arbeitsbedingungen bei Herrn Prof. Dr. O. D. Hennemann.

Für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und die Diskussionsbereitschaft möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. R. Marutzky und Herrn Prof. Dr. W. Lorenz herzlich bedanken.

Den Mitarbeitern des IFAM, insbesondere den Mitarbeitern rund um die Chemie, danke ich für die gute Zusammenarbeit, die vielen hilfreichen Anregungen und Messungen und das angenehme Arbeitsklima.

Bei den Mitarbeitern der Abteilung chemische Technologie und Umweltanalytik des Wilhelm-Klauditz-Instituts (WKI) in Braunschweig, insbesondere Herrn Dr. Uhde, Herrn Dr. T. Salthammer und Herrn D. Grunwald, möchte ich mich für die vielen Diskussionen, Korrekturen dieser Arbeit und die Ermöglichung der Messungen an der 1 m³-Kammer herzlich bedanken.

Fr. O. Schaefer hat mit der Durchführung einer Diplomarbeit im Teilgebiet der VOC-Analytik zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Für die große Unterstützung und die sehr hilfreichen Diskussionen zu analytischen Fragestellungen sowie für die Hilfe bei den Korrekturen dieser Arbeit möchte ich mich bei meiner Freundin Heike bedanken.

Meinen Eltern möchte ich für das große mir entgegengebrachte Vertrauen und für die moralische und finanzielle Unterstützung während dieser Arbeit und während des Studiums danken.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	1
1.1	EINLEITUNG	1
1.2	ZIELSETZUNG	2
2	GRUNDLAGEN	4
2.1	REAKTIONEN ZU POLYURETHANEN (PUR)	4
2.1.1	REAKTIVITÄT DER ISOCYANATE	4
2.1.2	GRUNDLEGENDE REAKTIONEN DER ISOCYANATE	4
2.2	POLYURETHANKLEBSTOFFE.....	6
2.2.1	EINGESETZTE ISOCYANATTYPEN	6
2.2.2	HÄUFIG VERWENDETE DIOLE UND DIAMINE	10
2.2.3	POLYURETHANKLEBSTOFFSYSTEME	11
2.3	ANALYTIK VON ISOCYANATEMISSIONEN	14
2.3.1	LUFTPROBENAHPME	14
2.3.2	BESTIMMUNG VON ISOCYANATEN	15
2.4	MODELLE ZUR BESCHREIBUNG DER AUSGASUNG	19
2.4.1	AUSGASUNGSUNTERSUCHUNGEN IN KLEINEN PRÜFKAMMERN	19
2.4.2	AUSWERTUNG VON KAMMEREXPERIMENTEN	21
2.5	TOXIKOLOGIE VON ISOCYANATEN	24
3	MATERIAL UND METHODEN.....	28
3.1	VERWENDETE CHEMIKALIEN UND STANDARDSUBSTANZEN	28
3.1.1	ISOCYANATE	28
3.1.2	ISOCYANATDERIVATE VON 1-(2-PYRIDYL)PIPERAZIN	28
3.1.3	STANDARDSUBSTANZEN FÜR DIE ANALYTIK FLÜCHTIGER ORGANISCHER VERBINDUNGEN (VOC)	29
3.2	VERWENDETE KLEBSTOFFE.....	31
3.2.1	RICHTREZEPTURKLEBSTOFFE	31
3.2.2	REALKLEBSTOFFE	33

3.3	VOC-ANALYTIK	33
3.3.1	DYNAMISCHE HEADSPACE	34
3.3.2	LUFTPROBENAHPME MIT AKTIVKOHLE	34
3.3.3	GC-MS-GERÄTEPARAMETER	35
3.3.4	IDENTIFIZIERUNG UND QUANTIFIZIERUNG	35
3.4	ISOCYANATANALYTIK	36
3.4.1	LUFTPROBENAHPME	36
3.4.2	BESTIMMUNG MITTELS HOCHLEISTUNGSFLÜSSIGKEITSCHROMATOGRAPHIE (HPLC)	36
3.5	EXPERIMENTE IN AUSGASUNGSKAMMERN	37
3.5.1	AUSGASUNGSKAMMER IM LABORMABSTAB (2,2 L)	37
3.5.2	1 m ³ -AUSGASUNGSKAMMER (HCE 1000)	38
3.6	WEITERE MESSMETHODEN	39
3.6.1	IR-SPEKTROSKOPIE	39
3.6.2	RHEOMETRIE	40
3.6.3	LUFTGESCHWINDIGKEITSMESSUNGEN	40
3.7	ENTSORGUNG VON LABORABFÄLLEN	40
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	41
4.1	ENTWICKLUNG EINER ANALYTISCHEN METHODE FÜR DIE ISOCYANATANALYTIK	41
4.2	CHARAKTERISIERUNG DER AUSGASUNGSAPPARATUR IM LABORMABSTAB	43
4.3	UNTERSUCHUNGEN ZUR ISOCYANATAUSGASUNG AUS PUR-ROHSTOFFEN	45
4.3.1	DAUER DER ISOCYANATAUSGASUNG AUS EINEM PUR-ROHSTOFF	45
4.3.2	EINFLUSS DER KLEB- BZW. ROHSTOFFOBERFLÄCHE AUF DIE ISOCYANATAUSGASUNG	46
4.3.3	EINFLUSS DES AUSSENDRUCKS AUF DIE ISOCYANATAUSGASUNG	47
4.3.4	EXPERIMENT ZUR BESTIMMUNG DES STOFFÜBERGANGSKOEFFIZIENTEN	52
4.3.5	EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DIE ISOCYANATAUSGASUNG	54
4.3.6	EINFLUSS DES MONOMERGEHALTS AUF DIE ISOCYANATAUSGASUNG	57
4.3.7	ZUSAMMENFASSUNG DER ISOCYANATAUSGASUNGEN AUS PUR-ROHSTOFFEN	62
4.4	ISOCYANATAUSGASUNG AUS RICHTREZEPTURKLEBSTOFFEN	63
4.4.1	ISOCYANATAUSGASUNG AUS 1 K- UND 2 K-RICHTREZEPTURKLEBSTOFFEN	63
4.4.2	ISOCYANATAUSGASUNG AUS RICHTREZEPTURDISPERSIONSKLEBSTOFF	65

4.5	ABKLINGVERHALTEN DER AUSGASUNG ÜBER AUSHÄRTENDEM KLEBSTOFF	66
4.5.1	REAKTIONSVERFOLGUNG MITTELS HPLC-ANALYTIK	66
4.5.2	AUSGASUNGSVERLAUF VON INERTEN KOMPONENTEN	69
4.5.3	REAKTIONSVERFOLGUNG MITTELS RHEOMETRISCHER METHODEN	71
4.5.4	REAKTIONSVERFOLGUNG MITTELS IR-SPEKTROSKOPIE	72
4.5.5	ZUSAMMENFASSUNG ZUM ABKLINGVERHALTEN	73
4.6	ISOCYANATAUSGASUNGEN AUS REALKLEBSTOFFEN	74
4.6.1	ISOCYANATAUSGASUNG AUS 2 K-REALKLEBSTOFFEN	74
4.6.2	ISOCYANATAUSGASUNG AUS FEUCHTIGKEITSHÄRTENDEN 1 K-REALKLEBSTOFFSYSTEMEN	75
4.6.3	ISOCYANATAUSGASUNG AUS REAL-PUR-DISPERSIONSKLEBSTOFFEN	78
4.6.4	ISOCYANATAUSGASUNG AUS LÖSUNGSMITTEL-PUR-REALKLEBSTOFFEN	80
4.6.5	ISOCYANATAUSGASUNG AUS REAL-REAKTIVSCHMELZKLEBSTOFFEN	82
4.6.6	ISOCYANATAUSGASUNG AUS HEIßHÄRTENDEM 1 K-REALKLEBSTOFF	85
4.6.7	ZUSAMMENFASSUNG DER ISOCYANATAUSGASUNGEN AUS DEN REALKLEBSTOFFEN	86
4.7	UPSCALING DER AUSGASUNGSVERSUCHE.....	88
4.7.1	SIMULATIONSEXPERIMENT IN EINEM GESCHLOSSENEN RAUM	89
4.7.2	SIMULATIONSEXPERIMENTE IN DER 1M ³ -KAMMER (HCE 100)	90
4.8	ARBEITSPLATZMESSUNGEN.....	94
4.8.1	ARBEITSPLATZMESSUNG BEI VERARBEITUNG EINES 2 K-PUR-KLEBSTOFFS	94
4.8.2	ARBEITSPLATZMESSUNG BEI VERARBEITUNG EINES PUR-LÖSUNGSMITTELKLEBSTOFFS	95
4.8.3	ARBEITSPLATZMESSUNG BEI VERARBEITUNG EINES PUR-REAKTIVSCHMELZKLEBSTOFFS	97
4.8.4	ZUSAMMENFASSUNG DER ARBEITSPLATZMESSUNGEN	99
4.9	ÜBERSICHT ÜBER VOC-AUSGASUNGEN AUS DEN REALKLEBSTOFFSYSTEMEN.....	100
4.9.1	VOC-AUSGASUNG AUS 2 K-REALKLEBSTOFFEN	103
4.9.2	VOC-AUSGASUNG AUS FEUCHTIGKEITSHÄRTENDEN 1 K-REALKLEBSTOFFEN	103
4.9.3	VOC-AUSGASUNG AUS REAL-PUR-DISPERSIONSKLEBSTOFFEN	105
4.9.4	VOC-AUSGASUNG AUS LÖSUNGSMITTEL-REALKLEBSTOFFEN	106
4.9.5	VOC-AUSGASUNG AUS REAL-REAKTIVSCHMELZKLEBSTOFFEN	108
4.9.6	VOC-AUSGASUNG AUS HEIßHÄRTENDEM 1 K-REALKLEBSTOFF	108
4.9.7	ZUSAMMENFASSUNG DER VOC-AUSGASUNGEN AUS DEN REALKLEBSTOFFEN	108
5	ZUSAMMENFASSUNG	110
6	LITERATUR	112
ANHANG		

Abkürzungsverzeichnis

MDI, HDI, IPDI, TDI, TMXDI, MIT, Bul, Phi	siehe Tab. 3, S. 27
β	Stoffübergangskoeffizient [m h^{-1}]
C	Kammerkonzentration
D_i	Diffusionskoeffizient der Komponente i [$\text{m}^2 \text{h}^{-1}$]
δ	Dicke der gasseitigen Grenzschicht [m]
$\Delta H_{\text{verd, i}}$	Verdampfungsenthalpie der Komponente i [kJ mol^{-1}]
k_{Henry}	Henrykoeffizient [hPa]
L	Kammer- bzw. Raumbeladung [m^2/m^3]
M_i	Molmasse der Komponente i
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
N	Luftwechsel [h^{-1}]
2PP	1-(2-Pyridyl)piperazin
p_{ges}	Aussendruck [hPa]
$p_{\text{Grenzfl,g}}$	Dampfdruck des Monomers an der Phasengrenzfläche [hPa]
$p^*_{\text{Grenzfl,g}}$	Dampfdruck des reinen Monomers an der Phasengrenzfläche [hPa]
PUR	Polyurethane
Q	Volumenstrom des Kammerausgangs [m^3/h]
ρ_i	Dichte der Komponente i [g/cm^3]
S	Substratoberfläche [m^2]
SERa	Spezifische Ausgasungsrate, auf die Substratoberfläche bezogen [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$]
SERa°	spezifische <i>Initial</i> ausgasungsrate [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$]
SERa°°	spezifische Ausgasungsrate bei vernachlässigbarer Kammerkonzentration [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$]
TIC	Totalionenstrom in der Massenspektrometrie
V	Volumen [m^3]
V_m	Molares Volumen [m^3/mol]
X_i	Molenbruch der Komponente i (v/v)

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

1.1 EINLEITUNG

Mit der Entwicklung neuer Werkstoffe, wie z.B. Kohlefaser, Leichtmetalle oder Werkstoffverbünde in Sandwichbauweise, an die heutzutage immer spezifischere Anforderungen betreffend Gewicht, Stabilität und Steifigkeit gestellt werden, geht die Frage nach der geeigneten Verbindungstechnik einher. Besonders die große Vielfalt der Werkstoffe in komplexen Produkten stellt hohe Anforderungen an das jeweilige Fügeverfahren. Die Klebtechnik ermöglicht durch ihre große Variabilität eine gute Anpassung an produkt- und produktionsspezifische Anforderungen und gewinnt daher gegenüber anderen Verbindungstechniken wie Schweißen, Löten oder Nieten an Bedeutung. Für den vermehrten Einsatz der Klebtechnik im konstruktiven Bereich sind hohe Festigkeiten und vor allem gute Langzeitstabilität eine notwendige Voraussetzung. Klebstoffe, die auf rein physikalischen Härtungsmechanismen, wie Lösungsmittelverdampfung oder Abkühlung, beruhen, werden diesen Anforderungen nicht mehr gerecht. Vielmehr sind reaktive Klebstoffe notwendig, die eine chemische Anbindung an die Fügeteiloberfläche gewährleisten (Adhäsion) und durch den chemischen Abbindemechanismus eine hohe innere Festigkeit (Kohäsion) aufweisen.

Mit dem Einsatz solcher hochreaktiver Chemikalien geht ein erhöhtes Gefährdungspotenzial für den Anwender einher, da die Reaktivität auch gegenüber körpereigenen Substanzen zum Tragen kommen kann. So können physiologische Funktionen gestört oder ungewollte (Über-) Reaktionen des Körpers stimuliert werden.

Im Bereich der Reaktivklebstoffe besitzen Polyurethane einen hohen Stellenwert in der industriellen Anwendung. Unter dem Begriff Polyurethanklebstoffe werden Polyaddukte von di- oder höherfunktionellen Isocyanaten mit Alkoholen oder Aminen zusammengefasst. Unter den in Europa verkauften Klebstoffen bzw. Dichtmassen machten die Polyurethane im Jahr 1998 mit 120.000 t einen Anteil von ca. 10 % aus (**Abb. 1**). Die jährliche Steigerungsrate wird von der BAYER AG (2000) mit 3,5 % angegeben. Deutschland ist das Land mit dem weltweit höchsten Klebstoffverbrauch pro Kopf (IVK 2000).

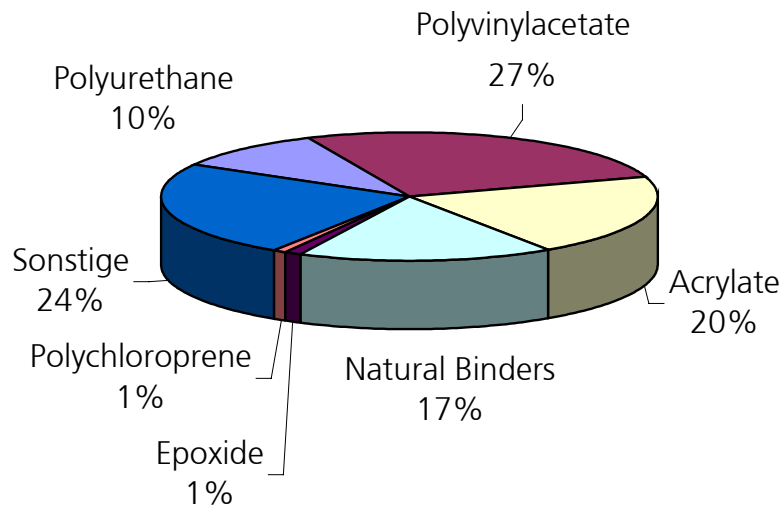


Abb. 1: Aufteilung des Klebstoffmarktes in Europa 1998 (BAYER 2000)

Trotz der großen Bedeutung der Polyurethanklebstoffe ist über die bei der Verarbeitung freigesetzten gas- und aerosolförmigen Emissionen nur wenig bekannt. Bei diesen Emissionen handelt es sich einerseits um unveränderte Klebstoffkomponenten – hier sind bei den Polyurethansystemen die Isocyanate mit ihren niedrigen Werten für die Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) besonders bedeutend - sowie um Reaktionsnebenprodukte aus der Klebstoffherstellung oder -verarbeitung. Bei der Substanzklasse der Isocyanate ist die Zuordnung der Gefährlichkeitsmerkmale krebserzeugend und erbgutverändernd (MAK III A und B) noch nicht abgeschlossen (TRGS 900, 1999).

1.2 ZIELSETZUNG

Ziel dieser Arbeit ist es, das Emissionsverhalten gängiger Polyurethanklebstoffe qualitativ und quantitativ zu charakterisieren. Dies soll in Hinsicht auf eine Abschätzung des Gefährdungspotenzials für Arbeitnehmer an Klebarbeitsplätzen geschehen.

Polyurethanklebstoffe decken ein weites Anwendungsspektrum von hochfesten, dünnen Klebungen bis zu Kleb- und Dichtstoffen mit elastischen und dämpfenden Eigenschaften ab. Diese große Variationsbreite ist auf die verschiedenen Zusammensetzungen der zugrundeliegenden Rohstoffe zurückzuführen und lässt sich z.B. durch Monomerenart, Monomergehalt und Gehalt an leichtflüchtigen Lösungsmitteln beschreiben.

Polyurethanklebstoffe werden in einer Vielzahl unterschiedlicher Darreichungsformen angewendet - von zweikomponentigen Klebstoffen, Dispersionen bis zu Schmelzklebstoffen.

Im Klebprozess selbst werden die unterschiedlichen Klebstoffsysteme unter verschiedenen spezifischen Anwendungsparametern, wie z.B. Temperatur und Luftfeuchte, verarbeitet.

Daher wird in dieser Arbeit der Einfluss verschiedener Anwendungsparameter auf Art und Menge der Emissionen bei der Applikation von Klebstoffen untersucht. Der Einfluss soll anhand physikalischer Modelle unter Einhaltung praxisnaher Bedingungen beschrieben werden. Insbesondere wird in der vorliegenden Arbeit auch der Einfluss der Klebstoffrezeptur auf die Ausgasung durch Emissionsmessungen bei Variation des Monomergehalts beschrieben. Bei der Weiterverarbeitung der Fügeiteile ist ein Abklingen der Emissionen zu erwarten. Daher ist der zeitliche Verlauf der Emissionen während der Aushärtung zu untersuchen.

Dazu wird eine Labor-Prüfkammer entwickelt, die eine Bestimmung des Ausgasungspotenzials der verschiedenen Klebstoffe unter den spezifischen Anwendungsparametern ermöglicht. Zur Erfassung der auftretenden Emissionen erfolgt die Entwicklung und Evaluierung von Analyseverfahren zur Identifizierung und Quantifizierung der Isocyanate und weiterer flüchtiger organischer Verbindungen aus Luft.

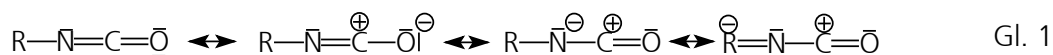
Um Aussagen über die an realen Arbeitsplätzen zu erwartenden Gefährdungen treffen zu können, werden Experimente zur Simulation von Klebarbeitsplätzen und Messungen an realen Arbeitsplätzen durchgeführt und den Kammermessungen vergleichend gegenübergestellt.

2 GRUNDLAGEN

2.1 REAKTIONEN ZU POLYURETHANEN (PUR)

2.1.1 Reaktivität der Isocyanate

Die Reaktivität der Isocyanate ist durch den stark elektrophilen (positiven) Charakter des Kohlenstoffatoms der Isocyanatgruppe geprägt. Dies wird durch die mesomeren Grenzstrukturen in Gl. 1 verdeutlicht.



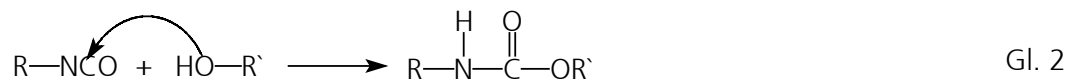
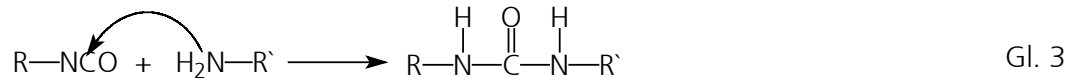
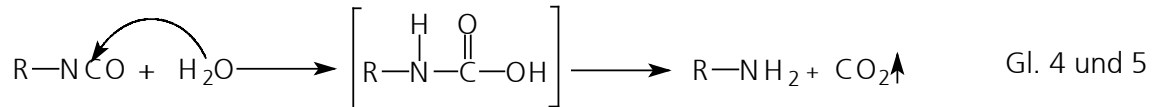
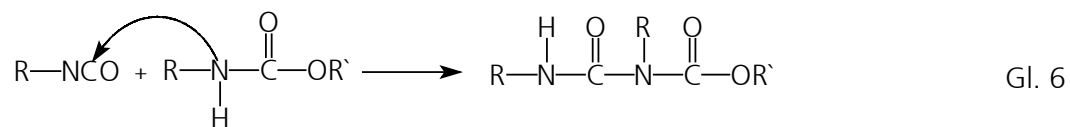
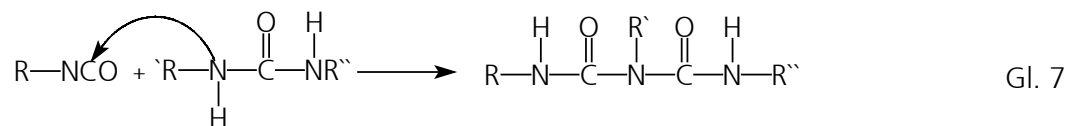
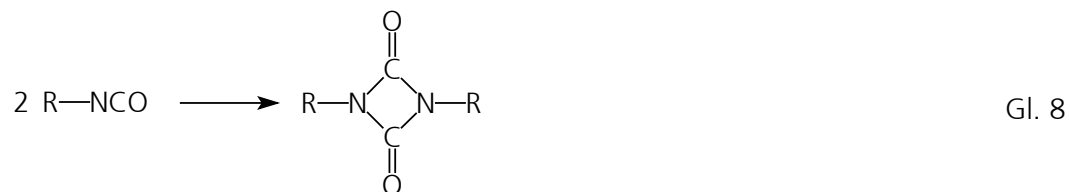
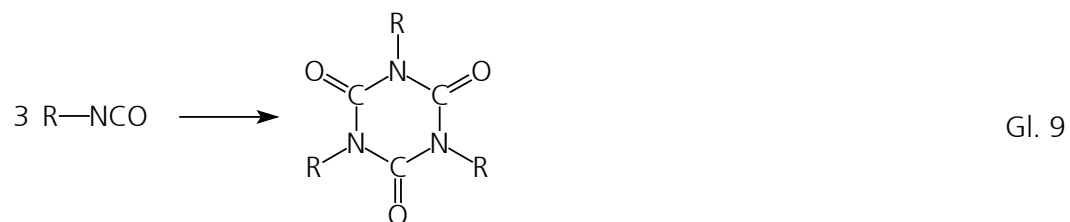
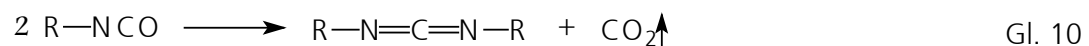
Der elektrophile Charakter verleiht den Isocyanaten eine hohe Reaktivität gegenüber Nucleophilen. Ist der Rest R aromatischer Natur so ist eine Resonanzstabilisierung möglich, die den elektrophilen Charakter und somit auch die Reaktivität noch verstärkt (OERTEL 1993).

2.1.2 Grundlegende Reaktionen der Isocyanate

In den Gleichungen 2 bis 10 sind die grundlegenden Reaktionen der Isocyanate dargestellt. Bei Reaktion eines Isocyanats mit einem Alkohol entsteht ein Carbamidsäureester (Gl. 2), dessen Trivialname Urethan namensgebend für die Polyurethane ist. Die Reaktion lässt sich durch Basen- wie auch Säurenkatalyse beschleunigen und ist thermisch reversibel.

Die Reaktion der Isocyanate mit Aminen führt zu substituierten Harnstoffen (Gl. 3) bzw. Polyharnstoffen, die der Gruppe der Polyurethane zugerechnet werden. Die Reaktion der Amine mit Isocyanaten verläuft aufgrund der höheren Nucleophilie der Amine schneller als die Reaktion mit Alkoholen und führt zu härteren bzw. spröden Materialien.

Bei der Reaktion von Isocyanaten mit Wasser entsteht die freie Carbamidsäure, die im Gegensatz zu ihren Estern instabil ist und unter CO_2 -Abgabe zum Amin zerfällt (Gl. 4 und 5). Das Amin reagiert dann nach Gl. 3 unter Harnstoffbildung mit weiterem Isocyanat. Dieser für die Härtung durch Luftfeuchtigkeit verantwortliche Reaktionsmechanismus kann auch zur Herstellung geschäumter Produkte genutzt werden, wobei das entstehende Kohlendioxid als internes Treibmittel dient.

Reaktion mit Alkoholen (Urethanbildung)**Reaktion mit Aminen (Harnstoffbildung)****Reaktion mit Wasser (Harnstoffbildung unter CO₂-Bildung)****Reaktion mit Urethangruppe (Allophanatbildung)****Reaktion mit Harnstoffgruppe (Biuretbildung)****Dimerisierung (Uretidionbildung)****Trimerisierung (Isocyanuratbildung)****Dimerisierung unter CO₂-Bildung (Carbodiimidbildung)**

Urethane und Harnstoffe enthalten noch ein bzw. zwei acide Wasserstoffatome. Diese können unter energischeren Bedingungen (meist höhere Temperatur) mit freiem Isocyanat zu den Allophanaten (Gl. 6) bzw. Biureten (Gl. 7) weiterreagieren. Da die Harnstoffgruppe eine höhere

Nukleophilie als die Urethangruppe aufweist, läuft die Biuretbildung schon ab etwa 100 °C unkatalysiert ab. Durch gezielte Katalyse der Reaktionen lassen sich Isocyanatrohstoffe mit hohem Biuret- bzw. Allophanatanteil herstellen (OERTEL 1993).

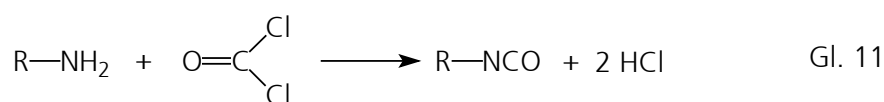
Eine weitere mögliche Reaktion der Isocyanate ist die Di- bzw. Trimerisierung zu Uretdionen bzw. Isocyanuraten (Gl. 8 und 9). Erstere lassen sich unter erhöhter Temperatur leicht wieder spalten. Die ab Temperaturen von 150 °C entstehenden Trimere ergeben temperaturstabile Produkte. Parallel zur Trimerisierung tritt u.a. eine Carbodiimidbildung auf (Gl. 10).

Für die Herstellung von Polymeren sind mindestens bifunktionelle Reaktionspartner, z.B. ein Diisocyanat und ein Diol (Gl. 2), notwendig. Das Reaktionsprodukt ist in diesem Falle ein linearer Thermoplast. Unter energischeren Bedingungen und/oder Isocyanatüberschuss können auch aus bifunktionellen Reaktionspartnern vernetzte und damit duroplastische Produkte durch Biuret-, Allophanat- oder Isocyanuratbildung entstehen.

2.2 POLYURETHANKLEBSTOFFE

2.2.1 Eingesetzte Isocyanattypen

Die Darstellung der Isocyanate erfolgt in großtechnischem Maßstab fast ausschließlich über die Phosgenierung der entsprechenden Amine (Gl. 11).

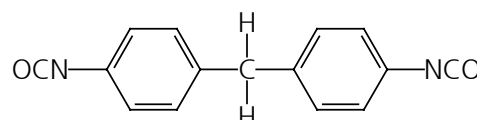


Die Forderung nach arbeitshygienischer Unbedenklichkeit führt zum vermehrten Einsatz von Diisocyanaten mit niedrigem Dampfdruck. Daher kommen zunehmend Prepolymere zum Einsatz, die jedoch einen gewissen Restmonomeregehalt aufweisen.

Die üblicherweise in Klebstoffen eingesetzten Diisocyanate werden im Folgenden kurz dargestellt.

Methylenbisphenyldiisocyanat (MDI), 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan

Im Bereich der Klebstoffe ist MDI das am häufigsten eingesetzte Diisocyanat. Zur Herstellung von MDI wird Anilin in Kondensationsreaktion mit Formaldehyd zum entsprechenden Methylenbisphenyldiamin (MDA) umgesetzt. In der anschließenden Phosgenierung entsteht das MDI. Bei dieser Reaktion entstehen außer dem symmetrischen



4,4'-MDI auch kleinere Mengen des asymmetrischen 2,4'-Isomeren und Spuren von 2,2'-MDI (**Abb. 2**), wobei letztere eine geringere Reaktivität besitzen. Zusätzlich entstehen je nach Reaktionsbedingungen auch verschieden hohe Anteile drei- und höherkerniger Produkte, welche u.a. als „polymeres MDI“ (PMDI) bezeichnet werden. Die Bezeichnung ist nicht exakt, da diese Produkte Homologe des MDI mit relativ kleinen molaren Massen und kein vopolymerisiertes MDI darstellen. Diese Homologen sind höherfunktionelle Verbindungen, die bei der Klebstoffhärtung zur Vernetzung führen. Es sind viele verschiedene technische MDI-Typen mit unterschiedlichen Homologenanteilen auf dem Markt, die vom Hersteller durch den NCO-Gehalt, Viskosität, Säuregehalt und Farbe charakterisiert werden. Da die Rohprodukte zum Teil bei Raumtemperatur fest sind, werden sie durch partielle Carbodiimid- oder Prepolymerbildung verflüssigt (ULRICH 1996).

Hervorzuheben ist die hohe Reaktivität und der niedrige Dampfdruck des MDI-Monomers, was seinen Einsatz für emissionsarme Klebstoffe mit hoher Festigkeit möglich macht.

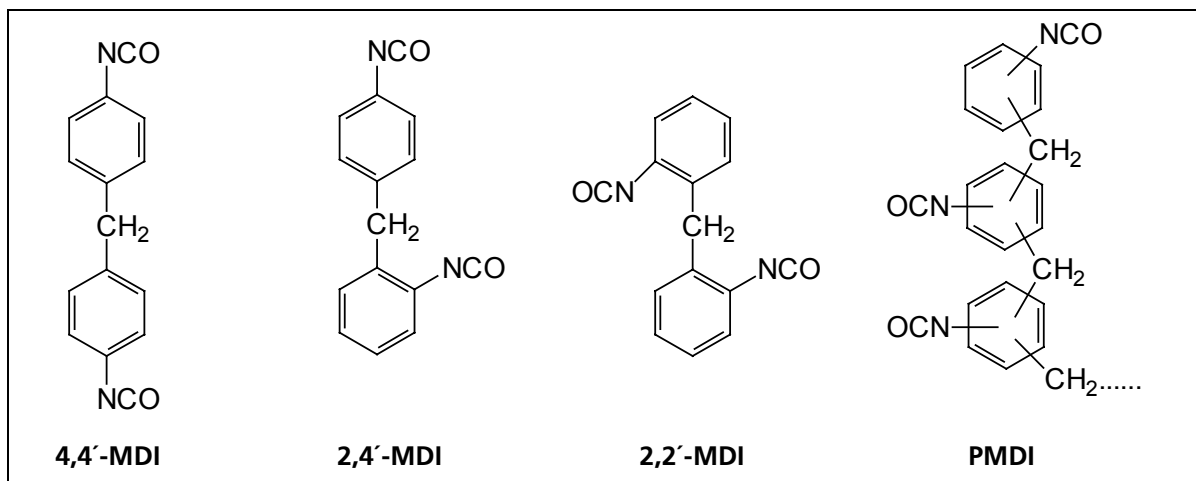
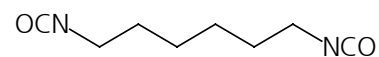


Abb. 2: Isomere und Homologe des MDI

Hexamethyldiisocyanat (HDI), 1,6-Diisocyanatohexan

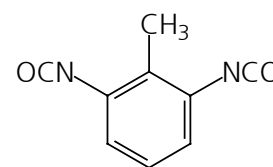
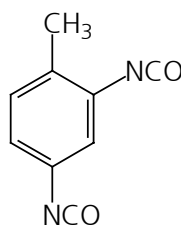
HDI ist das wichtigste aliphatische Diisocyanat. Es wird durch Phosgenierung des Hexamethyldiamins (HDA), welches ein Monomer des Nylon-6.6 darstellt, hergestellt. Aliphatische Diisocyanate haben den Nachteil einer langsameren Reaktion mit Alkoholen, sind aber aufgrund ihrer besseren UV- und Witterungsbeständigkeit bei Außenanwendung von Klebstoffen oder Lacken unverzichtbar (HABENICHT 1997). Aromatische Diisocyanate müssen dagegen bei Außenanwendung oft mit Ruß eingefärbt werden, um eine UV-Schädigung zu verhindern. Der Nachteil der niedrigen Reaktivität kann z.T. durch Zusatz von Basenkatalysatoren, meist tertiären Aminen, umgangen werden.



Der für Diisocyanate hohe Dampfdruck des HDI von 0,007 hPa macht einen Einsatz in reiner Form aus arbeitshygienischer Sicht unmöglich. Technische Klebstoffe sind daher höhermolekulare Derivate des HDI, hauptsächlich Biurete und Isocyanurate (ULRICH 1996).

2,4-/2,6-Toluyldiisocyanat (TDI), 2,4-/2,6-Diisocyanatotoluol

TDI ist vor MDI das weltweit am meisten hergestellte aromatische Isocyanat (ULRICH 1996). Es wird in großen Mengen in der PUR-Weichschaumproduktion eingesetzt und spielt bei den reaktiven Klebstoffsystemen nur eine

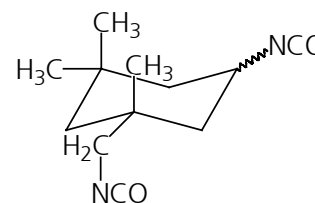


untergeordnete Rolle, da es einen im Vergleich zu MDI hohen Dampfdruck besitzt (s. **Tab. 3**). Es wird als technisches Produkt hauptsächlich in dem Isomerenverhältnis 80:20 (2,4 : 2,6) und seltener als 65:35-TDI angeboten. Das 2,4-Isomere besitzt aufgrund der Isocyanatgruppe in para-Stellung eine höhere Reaktivität als das 2,6-TDI. Bei der Herstellung von TDI-Prepolymeren werden Restmonomermengen häufig destillativ entfernt.

Isophorondiisocyanat (IPDI), 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan

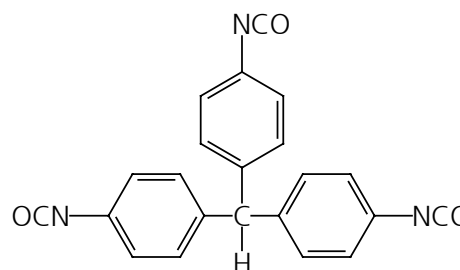
IPDI ist neben HDI ein weiteres wichtiges aliphatische Diisocyanat.

Es liegt als Gemisch seiner cis- und trans-Isomeren vor. IPDI wird in ähnlichen Bereichen wie HDI eingesetzt, bietet jedoch den Vorteil eines niedrigeren Dampfdruckes. Die beiden Isocyanatgruppen des IPDI besitzen unterschiedliche Reaktivitäten. Dadurch lassen sich Prepolymere mit kleinen Restmonomergehalten und enger Molekularmassenverteilung herstellen (WALKER UND PINCHES 1979).



Methylentriphenyltriisocyanat (MIT), 4,4',4''-Triisocyanatotriphenylmethan

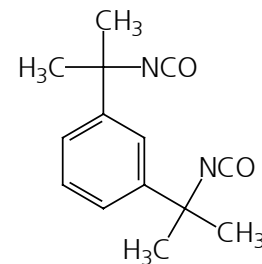
MIT ist ein hochreaktives, trifunktionelles Isocyanat, welches in Anteilen von wenigen Prozent zur Vernetzung von PUR-Lösungsmittel- oder Dispersionsklebstoffen eingesetzt wird. Da reines MIT als Feststoff keine ausreichende Lagerstabilität besitzt, wird es ausschließlich als Lösung z.B. in Ethylacetat



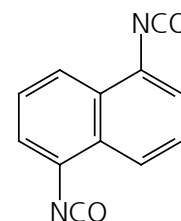
angeboten. Die in diesem technische Gemisch enthaltenen Isocyanate sind zu ca. 70 % MIT und weiterhin höhere Homologe ähnlich wie beim MDI (BAYER 1999).

Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methylethyl) benzol

TMXDI ist nach FERSTANDIG UND SCHERRER (1959) von der Reaktivität her den aliphatischen Diisocyanaten zuzuordnen, da es die Isocyanatgruppen nicht direkt am Benzolring sondern in Benzylstellung besitzt. Die häufig eingesetzten Prepolymere des TMXDIs liegen bis in einen hohen Massenbereich flüssig vor, beinhalten aber auch einen hohen Anteil Monomere (FERSTANDIG UND SCHERRER 1959).

**1,5-Naphtylendiisocyanat (NDI), 1,5 Diisocyanatonaphtalin**

NDI ist ein sehr reaktives Diisocyanat und wird hauptsächlich zur Herstellung hochwertiger PUR-Elastomere und seltener in Klebstoffen eingesetzt. Insgesamt handelt es sich eher um ein Spezialprodukt.

**Modifizierung der Diisocyanate**

Viele der Klebstoffrohstoffe basieren auf Derivaten der oben erwähnten Isocyanate. Unter den Derivaten sind grundsätzlich die Prepolymere, Addukte der Isocyanate und verkappte Isocyanate zu unterscheiden.

Isocyanatprepolymere sind Oligomere des jeweiligen Di- oder höherfunktionellen Isocyanats mit einem Di- oder Polyol je nach gewünschter Funktionalität. Dabei wird das Diisocyanat im Überschuss eingesetzt, so dass die Prepolymere Isocyanatendgruppen besitzen. Oft werden die Prepolymere noch durch Erhöhung der Temperatur zu Allophanaten und Biureten umgesetzt, um so höhere Funktionalität und/oder niedrigeren Dampfdruck der reaktiven Isocyanatkomponente zu erreichen.

Mit der Verwendung höhermolekularer Rohstoffe im Klebstoff geht eine Erhöhung der Viskosität einher, die die für die Klebung notwendige Benetzung und das Eindringen in Unebenheiten der Substratoberfläche verschlechtern kann. Zudem ist die Anzahl reaktiver Isocyanatgruppen in diesen Rohstoffen erniedrigt, wodurch das Ausmaß der chemischen Verknüpfung an eine Oberfläche verringert wird. Dadurch ist dem Prepolymerisationsprozess eine Grenze gesetzt.

Isocyanataddukte gehen aus den Diisocyanaten selbst hervor, so z.B. durch Trimerisierung unter höheren Temperaturen (Gl. 9, **Kap. 2.1.2**). Die so erhaltenen Isocyanurate stellen die thermodynamisch stabilste Form der Isocyanate dar. In dieser Trimerisierungsreaktion entstehen

auch Nebenprodukte, wie z.B. Carbodiimide, und damit chemisch uneinheitliche Rohstoffe mit breiter Molmassenverteilung.

Zudem ist eine Verkappung der Isocyanatgruppen durch Reaktion mit monofunktionellen Nukleophilen möglich, die zu einem thermisch labilen Produkt führen, welches die reaktiven Isocyanatgruppen erst bei Temperaturerhöhung wieder freisetzt (thermische Aktivierung). Am häufigsten werden Phenol oder unterschiedliche Oxime als Verkappungsmittel eingesetzt. Auch die temperaturlabilen Dimere (Uretidione) (Gl. 8, **Kap. 2.1.2**) lassen sich als verkappte Isocyanate verwenden. Die zur Spaltung notwendige Temperatur kann durch Einsatz geeigneter Katalysatoren herabgesetzt werden. So kann z.B. bei einem dimeren TDI-Prepolymer (Desmodur TT) die Verkappung bei 120 °C oder bei Zusatz eines Phosphinkatalysators schon bei Raumtemperatur aufgehoben werden (OERTEL 1993).

2.2.2 Häufig verwendete Diole und Diamine

Die technisch eingesetzten Di- bzw. Polyole sind meist Polyetherpolyole auf der Basis von Ethylen- bzw. Propylenglykol und stellen schon ein Oligomer mit einer Molmassenverteilung dar. Außerdem kommen Polyester mit Hydroxylendgruppen zum Einsatz (s. **Abb. 3**). Ein eingesetztes natürliches Polyol ist das Rizinusöl, das jedoch aufgrund ungesättigter Anteile eine schlechte UV-Stabilität aufweist.

Die Polyolkomponente bestimmt die makroskopischen Eigenschaften des entstehenden Polyurethans maßgeblich. Produkte mit kurzkettingen Diolen, wie z.B. Butandiol, haben nur geringe technische Bedeutung, da sie aufgrund von Wasserstoffbrücken zwischen den in hoher Anzahl vorliegenden polaren Urethangruppen spröde sind. Erst durch Einsatz langkettiger Di- oder Polyole entstehen elastischere Produkte, bei denen die wasserstoffverbrückten Urethangruppen gebündelt als Hartsegmente vorliegen, zwischen denen über van der Waals-Wechselwirkungen verknüpfte Polyole als elastische Verbindung (Weichsegment) dienen. So besitzen Weichschäume in der Regel nur 4-6 % Urethangruppen (OERTEL 1993). Dieser auch als interne Weichmachung bezeichnete Prozess lässt eine gezielte Einstellung der Produkteigenschaften zu und ist der Grund für den vielseitigen Einsatz der Polyurethane.

Kurzkettinge Di- oder Polyole, wie z.B. Butandiol oder Ethylenglykol, kommen als Vernetzerkomponente zur Aushärtung von Klebstoffen auf Basis von Isocyanatprepolymeren zum Einsatz. Für diesen als Kettenverlängerung bezeichneten Prozess werden auch Diamine eingesetzt, die aufgrund ihrer hohen Reaktivität unkatalysiert bereits bei Raumtemperatur zur Vernetzung führen.

Additive wie z.B. Antioxidantien, Katalysatoren oder Füllstoffe werden der Polyolkomponente des Klebstoffs zugeschlagen. Der Zusatz von Zeolithen sorgt für Wasserfreiheit.

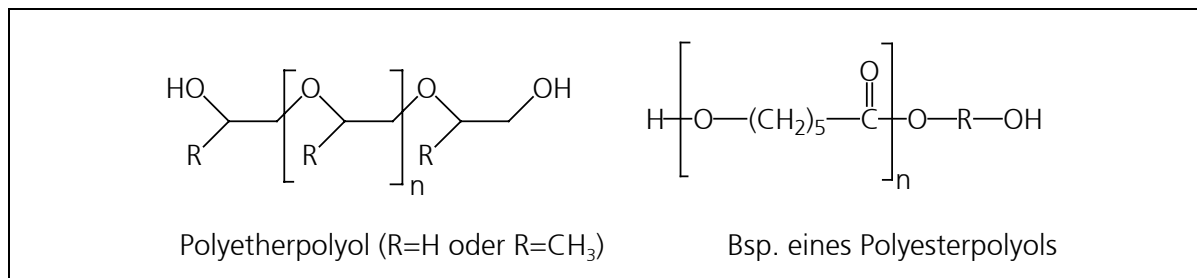


Abb. 3: Polyether- und Polyesterpolyole für die PUR-Synthese

2.2.3 Polyurethanklebstoffsysteme

PUR-Klebstoffe zeigen gute Haftung auf sonst schwer klebbaren Materialien wie Polyvinylchlorid (PVC), Polycarbonat und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymeren (ABS). Ihre guten Klebeigenschaften lassen sich auf die Vielzahl von Wechselwirkungsmöglichkeiten mit der Fügeoberfläche zurückführen. Diese reichen von kovalenten Verknüpfungen durch Reaktion mit den Isocyanatgruppen, von der Waals-Wechselwirkungen der Ethergruppen bis zu Wasserstoffbrückenbindungen der Urethanbindung. Bei Einsatz von Polyesterpolyolen können zusätzlich Dipol-Dipol-Kräfte zur Anbindung beitragen.

Polyurethane werden in einer Reihe unterschiedlicher Klebstoffsysteme eingesetzt, denen zum Teil verschiedene Haftungsmechanismen zugrundeliegen. Die Auswahl des Klebstoffsystems richtet sich nach der Natur der Fügeteile, Anforderung an die Klebung und dem anzuwendenden Auftragsprozess.

Zweikomponenten-Klebstoffsysteme (2 K-PUR-Systeme)

Im Falle der 2 K-Systeme wird ein niedermolekularer Diisocyanatrohstoff mit einer Polyolkomponente, die beide lösungsmittelfrei vorliegen, in nahezu stöchiometrischem Verhältnis vor dem Klebprozess vermischt. Meist wird mit einem leichten Isocyanatüberschuss gearbeitet. Die vom Hersteller angegebene Verarbeitungszeit ist durch Zusatz entsprechender Katalysatoren, wie z.B. Triethylendiamin, zur Polyolkomponente eingestellt. Die Eigenschaften des ausgehärteten Klebstoffs lassen sich durch das Mischungsverhältnis variieren, wobei ein Polyolüberschuss eine Weichmachung bewirkt, erhöhte Mengen des Isocyanats hingegen zu höherer Vernetzung und damit zu härteren Klebschichten führen. Polyetherpolyole sind aufgrund ihrer niedrigen Viskosität sehr gut für diese lösungsmittelfreien Systeme geeignet. Die Isocyanatkomponente ist in den meisten Fällen MDI mit hohem Homologenanteil (PMDI).

Der Anwendungsbereich der 2 K-Systeme ist aufgrund der großen Anpassungsmöglichkeiten der Eigenschaften vielfältig. Er reicht von hochfesten Metallklebungen bis zu elastischen Dichtstoffen.

Feuchtigkeitshärtende Einkomponenten-Klebstoffsysteme (1 K-PUR-Systeme)

Feuchtigkeitshärtende PUR-Systeme basieren auf Prepolymeren unterschiedlicher Isocyanattypen, die durch den Zutritt von Luftfeuchtigkeit nach Gl. 3 und 4 (Kap. 2.1.2) unter CO_2 -Abspaltung und Harnstoffbildung verknüpft werden. Zusätzlich sind Systeme mit sogenannten latenten Härtern im Einsatz, die bei Zutritt von Feuchte z.B. Amine abspalten und somit zur Vernetzung führen. Diese bei Raumtemperatur ablaufenden Reaktionen erfordern eine ausreichende Luftfeuchte von > 40 %rel. (HABENICHT 1997). Die Härtung verläuft anisotrop, d.h. von außen nach innen mit einer Geschwindigkeit von wenigen Millimetern pro Tag. Das Einsetzen der Härtung wird daher durch die Filmbildungszeit charakterisiert.

Die Klebstoffe sind z.T. als thixotrop standfeste Pasten formuliert und können z.B. im Raupenauftrag aus der Kartusche appliziert werden. Die hohe Elastizität des ausgehärteten Klebstoffs verleiht der Klebung zusätzlich Dichtungs- und Dämpfungseigenschaften. Diese 1 K-PUR-Klebstoffe werden aufgrund dieser Eigenschaften vermehrt im Automobil- und Schienenfahrzeugbau, so z.B. als Scheibenklebstoff, in „dicker“ Klebung (> 2 mm Klebschichtdicke) eingesetzt.

Dispersionsklebstoffe

Bei diesem Klebstoffsystem liegt ein ausreagiertes Polyurethan auf Hydroxylpolyesterbasis in Wasser dispergiert vor. Nach Austritt des Wassers aus der Klebfuge entsteht ein teilkristallines, hartes Produkt mit guten Adhäsionseigenschaften. Wasserundurchlässige Fügebauteile lassen sich nach offener Trocknung des Dispersionsklebstoffs durch Thermoaktivierung verkleben. Dabei wird vor dem Fügeprozess der Klebstoff auf dem Fügebauteil getrocknet und unmittelbar vor dem Fügen durch Erwärmen z.B. durch Infrarotstrahlung oder Aufheizen des zweiten Fügepartners auf ca. 80 °C erwärmt. Durch das Erwärmen werden die Kristallite aufgeschmolzen und damit eine Benetzung und Haftung ermöglicht.

Zusätzlich können den Dispersionen vor dem Klebprozess geringe Anteile wasserdispergierbarer Diisocyanate als Härterkomponenten zugesetzt werden, um die Adhäsion und Kohäsion durch chemische Wechselwirkungen zu verbessern. Die eingesetzten Härterkomponenten basieren meist auf modifizierten HDI-Derivaten mit höherer Funktionalität (Vernetzer), die durch Einbau von Sulfon- oder Carboxylsäuregruppen hydrophiliert und dadurch selbstdispersierbar eingestellt sind.

Dispersionen hoher Kristallinität weisen gute Beständigkeit gegenüber Weichmachern auf, was sie z.B. zu einem geeigneten Klebstoff für Weich-PVC macht. Im technischen Einsatz lösen die PUR-Dispersionen verstärkt lösungsmittelhaltige Systeme ab, da sie nicht brennbar und umweltfreundlicher sind. Dagegen steht allerdings der höhere Energie- und Zeitaufwand, der zur Verdampfung des Wasser notwendig ist.

Ihr Einsatz ist in der Folienkaschierung, Herstellung von Verbundfolien, in der Kupferkaschierung (Mikroelektronik), im Automobilbau und als Holzleime in der Möbelindustrie üblich.

Lösungsmittelklebstoffe

Bei den Lösungsmittelklebstoffen wird ein Polyurethan mit Hydroxylendgruppen in Lösungsmittel aufgetragen, und es kommt bei Abtransport des Lösungsmittels aus der Klebfuge zur Adhäsion durch Verfestigung des gelösten Polymers. Zudem ist wie bei den Dispersionen auch der Zusatz von höherfunktionellen Vernetzern direkt vor dem Klebprozess üblich, um höhere Klebfestigkeiten zu erzielen.

Das am häufigsten eingesetzte Lösungsmittel ist Ethylacetat. Zudem werden noch 2-Butanon (MEK), Aceton, Toluol, Xylol und vereinzelt noch chlorierte Lösungsmittel wie Chlorbenzol eingesetzt. Bei dem gelösten Polyurethan handelt es sich meist um Hydroxypolyurethan auf der Basis von TDI.

Reaktivschmelzklebstoffe

Reaktivschmelzklebstoffe sind bei Raumtemperatur feste PUR-Prepolymere, die bei Temperaturen von 120 bis 190 °C als Schmelze auf das Füge teil aufgetragen werden. Bei der anschließenden Abkühlung wirkt das Prepolymer als Schmelzklebstoff und führt so innerhalb von Sekunden zu hohen Anfangsfestigkeiten (physikalische Härtung). Bei anschließendem Zutritt von Luftfeuchte härtet der Klebstoff analog den 1 K-Systemen aus (chemische Härtung) und gewährleistet so hohe Endfestigkeiten und thermische Stabilität. Zum Einsatz kommen meist MDI-Prepolymere mit Hydroxylpolyestern, die Monomergehalte $\leq 5\%$ aufweisen.

Die mit Reaktivschmelzklebstoffen erhaltenen Klebfestigkeiten sind in der Regel geringer als im Fall der 2 K-Systeme. Der zweistufige Aushärtungsmechanismus mit schneller Anfangsfestigkeit erlaubt jedoch hohe Taktzeiten in der industriellen Serienfertigung. Als Einsatzgebiete sind daher die Buchbinderei, die Möbelherstellung, sowie die Schuh- und Automobilindustrie zu nennen (BG CHEMIE 1997, HABENICHT 1997).

Heißhärtende Einkomponenten-Klebstoffsysteme (heißhärtende 1 K-PUR-Systeme)

Heißhärtenden 1 K-Systemen liegen meist verkappte Isocyanate zugrunde, deren Blockierung durch Zufuhr von Wärme aufgehoben wird. Zudem gibt es auch im Bereich der Dispersions- und 2 K-PUR-Klebstoffe Systeme, bei denen erst durch thermische Aktivierung die Durchmischung der beiden Reaktionskomponenten zugelassen wird (Mikroverkapselung). In der Anwendung decken diese Klebstoffsysteme einen ähnlichen Bereich wie die feuchtigkeitshärtenden 1 K- Klebstoffe ab, können aber aufgrund der erhöhten Temperatur in kürzerer Zeit ausgehärtet werden.

2.3 ANALYTIK VON ISOCYANATEMISSIONEN

2.3.1 Luftprobenahme

Bei der Probenahme und anschließender Bestimmung der Isocyanate ist die hohe Reaktivität dieser Verbindungen zu beachten. Daher müssen die Isocyanate direkt bei der Probenahme derivatisiert werden, um Verluste durch Reaktionen mit Luftfeuchte und anderen Luftinhaltsstoffen zu vermeiden. Zudem ist bei erhöhter Anwendungstemperatur oder bei Sprühauftrag eines Klebstoffs eine Aerosolbildung möglich, die zu Minderbefunden führen kann.

Grundsätzlich bieten sich zwei Wege der Luftprobenahme an: a) die Anreicherung auf mit Derivatisierungsreagenz imprägnierten Glasfaserfiltern oder b) die Anreicherung in Waschflaschen, die eine Lösung des Derivatisierungsreagenzes enthalten. Von der Verwendung nicht imprägnierter Trägermaterialien wird abgeraten (KELLER 1985).

Bei einem Vergleich beider Probenahmemethoden ist folgendes für Labor- und Arbeitsplatzmessungen zu beachten, da sonst nicht reproduzierbare Ergebnisse auftreten können (ANDERSSON et al. 1983, STREICHER et al. 1994):

- Bei Arbeitsplatzmessungen können Verluste auftreten, da die Reaktion des Derivatisierungsreagenzes im Wettbewerb mit den Luftimmissionen, insbesondere mit Polyolen, flüchtigen Aminen (HANUS et al. 1988) und Feuchte aus der Luft stehen. In Laborversuchen mit reinen Isocyanaten (ohne Polyol- bzw. Aminkomponente, trockene Luft) treten keine Verluste auf.
- Aerosole werden bei Arbeitsplatzmessungen im Faserfilter vollständig zurückgehalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung des Derivates ist aber durch Diffusion des Isocyanats aus dem Aerosoltropfen heraus gehemmt, wodurch lokal ein vollständiger Verbrauch des Derivatisierungsreagenzes auftreten kann. Es besteht in diesem Fall erhöhte Gefahr von

Verlusten der Isocyanate durch Abreaktion mit Feuchtigkeit oder anderen Luftinhaltsstoffen (STREICHER et al. 1994). In Wiederfindungsversuchen im Labor ohne Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit und Polyol- bzw. Aminkomponenten sind diese Verluste vernachlässigbar klein.

- Waschflaschen lassen kleinste Aerosoltröpfchen passieren (HANUS et al. 1988), haben jedoch im „Feldversuch“ nicht den Nachteil der Polyol- bzw. Aminkonkurrenz (WU et al. 1991), da sofort eine Verdünnung stattfindet.

2.3.2 Bestimmung von Isocyanaten

Bestimmungen mittels Gaschromatographie (GC)

Zur Bestimmung von Isocyanaten mittels GC sind in der Literatur u.a. folgende Ansätze beschrieben:

- Saure Hydrolyse des Isocyanats und damit Überführung in das entsprechende Diamin, welches durch GC-NPD (Stickstoff-Phosphor selektiver Detektor) nachgewiesen wird (DÈRIL et al. 1995). Bei dieser sehr schnellen Methode empfiehlt sich wegen der hohen Adsorptionsneigung der Amine die Anwendung von speziell behandelten, gepackten GC-Säulen (DALENE 1987)
- Saure Hydrolyse des Isocyanats und nachfolgend Derivatisierung des Amins mit einem hochfluorierten Anhydrid zum Amid. Die Analyse erfolgt mittels GC-ECD (Elektronen-Einfangdetektor) (BISHOP et al. 1983) oder GC-CI-MS (Massenspektrometrie mit chemischer Ionisation) (SKARPING UND DALENE 1995). Unter Verwendung dieses Derivatisierungsschrittes lassen sich auch Kapillarsäulen einsetzen.
- Umsetzung des entsprechenden Isocyanats in zwei Schritten mit 2,2,2-Trifluorethylamin und Methyljodid und Bestimmung der Derivate über GC-ECD (WEIS 1994). Dem relativ hohen Aufwand stehen gute Nachweisgrenzen von 3 ng/mL gegenüber.

Mit den ersten beiden Methoden ist eine Unterscheidung zwischen Isocyanat und korrespondierendem Amin nicht möglich. Die Konzentrationen der Amine sind jedoch in Luft aufgrund der schnellen Abreaktion mit weiterem in der Luft vorhandenen Diisocyanat vernachlässigbar klein (HEIMBACH et al. 1996, GILBERT 1987). Alle GC-Methoden haben den Nachteil, dass Derivate von Isocyanaten mit höherer Masse (Homologe, Oligomere) aufgrund der geringen Flüchtigkeit z.T. nicht erfasst werden.

Bestimmung mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Für die HPLC-Bestimmung sind verschiedene Derivatisierungsreagenzien zum Einsatz gekommen, die fast alle die gleiche Strategie verfolgen: Schnelle Reaktion mit dem Diisocyanat während der Probenahme und damit Stabilisierung und Verringerung der Flüchtigkeit (geringe Durchbrüche). Zudem wird durch Auswahl geeigneter Derivatisierungsreagenzien mit Chromo- bzw. Fluorophoren eine gute Empfindlichkeit in der Detektion erreicht. Eine Auswahl von in der Literatur beschriebenen Derivatisierungsreagenzien ist in **Tab. 1** aufgeführt.

Bei einigen Verfahren werden die Derivate noch in einem zweiten Schritt am Stickstoff der Harnstoffbindung acetyliert, um Störungen der Chromatographie durch die aciden Wasserstoffatome zu unterbinden (RUDZINSKI et al. 1995).

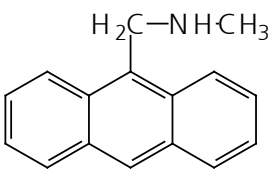
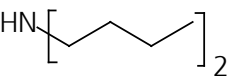
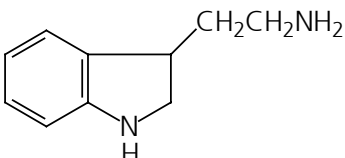
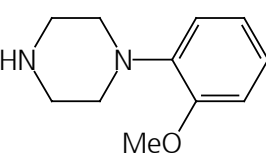
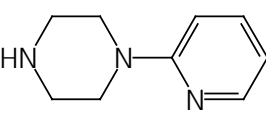
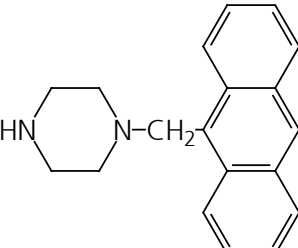
Ein generelles Problem in der Analytik stellt die chromatographische Abtrennung des im hohen Überschuss eingesetzten Derivatisierungsreagenzes dar. Die HPLC-Säule ist meist durch das vor den Derivaten eluierende Derivatisierungsreagenz überladen, wodurch die Chromatographie gestört werden kann. Im Falle von Dibutylamin (DBA) kann das Derivatisierungsreagenz beim Eindampfen entfernt werden. Die Detektion ist jedoch bei DBA im UV- oder Fluoreszenzdetektor auf aromatische Isocyanate beschränkt, da nur der Diisocyanat eigene Chromophor zum Tragen kommt (SPANNE et al. 1996). DBA wird meist für HPLC- oder GC-MS-Kopplungen eingesetzt.

Die Identifizierung und Bestimmung von Isocyanat-Oligomeren und Homologen, die trotz ihres niedrigen Dampfdrucks in Form von Aerosolen in der Luft auftreten können, gestaltet sich schwierig, da keine entsprechenden Oligomerstandards verfügbar sind. Die Miterfassung der Prepolymere ist wichtig, da Isocyanatprepolymere im selbem Ausmaß wie die Monomere zur Reizung der Atmung führen können (z.B. VU-DUC UND HUYNH 1997) (s. **Kap. 2.5**). Es werden daher Überlegungen zu einem Summenparameter angestellt, der die Konzentration an Isocyanatgruppen unabhängig von der Spezies angibt (BAGON et al. 1984, STREICHER et al. 1996). In Großbritannien wird von der *Health and safety executive of the UK* ein Wert von 20 µg NCO/m³ für 8 h angegeben.

Für die Identifikation von Oligomeren wird in der HPLC oft das von der National Institute Of Safety and Health (NIOSH 1989) beschriebene „Ratio-Kriterium“ herangezogen. Hierbei wird für jeden Peak eines Chromatogramms das Flächenverhältnis zwischen dem Signal eines UV- oder Fluoreszenzdetektors und eines elektrochemischen Detektors bestimmt. Entsprechen die Werte denen des Monomers, sind sie als Prepolymer zu identifizieren (BAGON et al. 1984, NIOSH 1989). Die zugrundeliegende Annahme, dass das UV- und Fluoreszenzsignal

proportional zur Summe aller im Molekül enthaltenden Chromophore ist, lässt sich jedoch in detaillierten Untersuchungen nicht für alle Spezies bestätigen (KEY-SCHWARTZ 1995, STREICHER et al. 1995, STREICHER et al. 1996, KEY-SCHWARTZ UND TUCKER 1999).

Tab. 1: Derivatisierungsreagenzien zur Bestimmung von Isocyanaten

Derivatisierungsreagenz ⇒ <i>Detektion</i>	Struktur	Literatur
9-(N-Methylaminomethyl)anthracen (MAMA) ⇒ <i>UV/Elektrochem.</i>		SCHMIDTKE UND SEIFERT (1990) TINNERBERG et al. (1997b)
Di-N-butylamin (DBA) ⇒ <i>MS</i>		SPANNE et al. (1996) TINNERBERG et al. (1996), TINNERBERG et al. (1997 a und b)
Tryptamin ⇒ <i>UV/FLD</i>		RUDZINSKI et al. (1997) WU et al. (1997)
1-(2-Methoxyphenyl)piperazin (MPP, MOPP, 2MP) ⇒ <i>UV/Elektrochem.</i>		WARWICK et al. (1981) BAGON et al. (1984) SCHMIDTKE (1992) RUDZINSKI et al. (1995) STREICHER et al. (1995)
1-(2-Pyridyl)piperazin (2PP) ⇒ <i>UV/FLD</i>		HARDY UND WALKER (1979) GOLDBERG et al. (1981) OSHA (1989) WU et al. (1991) SCHULZ UND SALTHAMMER (1998) WANG (1998)
1-(9-Anthracenylmethyl)-piperazin (MAP) ⇒ <i>UV/FLD/Elektrochem.</i>		STREICHER et al. (1996)

Elektrochem.: Elektrochemischer Detektor
FLD: Fluoreszenzdetektor

Eine genaue strukturelle Aufklärung von Prepolymeren und MDI-Homologen bietet die Kopplung der Flüssigkeits- oder Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie (LC-MS und GC-MS) (SKARPING UND DALENE 1995, TINNERBERG et al. 1997a). GC-MS Messungen unterliegen aufgrund der geringen Flüchtigkeit der Prepolymere Einschränkungen. In LC-MS-Messungen können TINNERBERG et al. (1997a) über einem thermisch belasteten MDI-Polyurethanschaum drei- und höherkernige MDI-Typen identifizieren.

Andere Methoden

In der Literatur sind weitere Methoden zur Isocyanatbestimmung beschrieben, die jedoch den chromatographischen Verfahren in Nachweisempfindlichkeit, Selektivität und Spezifität unterlegen sind:

UV-Spektroskopie (WALKER UND PINCHES 1979, TIESLER UND EBEN 1985, VOGEL UND KELLER 1987), bei der das Isocyanat während der Probenahme zu einem Chromophor umgesetzt und UV-spektroskopisch nachgewiesen wird. Dieses Verfahren erlaubt keine Unterscheidung verschiedener Isocyanattypen.

Paper Tape (EICKELER 1990b, WANEK 1996), bei dem ein für Isocyanate spezifisches Farbreagenz auf einem Papierstreifen kontinuierlich kolometrisch vermessen wird. Dieses Verfahren wird für eine kontinuierliche Überwachung der Luftkonzentration eingesetzt, arbeitet jedoch nur semiquantitativ (KEHL 1990).

Dünnschichtchromatographie (KELLER et al. 1974, ELLWOOD et al. 1981, KASEMSUKSAKUL et al. 1992), bei der mit ähnlichen Derivatisierungsreagenzien wie in der HPLC gearbeitet wird und das weitgehend von der Flüssigkeitschromatographie abgelöst worden ist.

Infrarotspektroskopie (WALKER UND PINCHES 1979, OERTEL 1993), bei der der Nachweis der Isocyanate direkt in Luft möglich ist. Aufgrund der hohen Nachweisgrenze kommt dieses Verfahren ausschließlich für Laborexperimente zur Anwendung.

In der vorliegenden Arbeit werden die Isocyanate nach Umsetzung mit dem Derivatisierungsreagenz 1-(2-Pyridyl)piperazin (2PP) mittels Flüssigkeitschromatographie mit UV- und Fluoreszenzdetektion analysiert, um eine Identifizierung aller in PUR-basierten Klebstoffen vorkommenden Isocyanate bei hoher Nachweisempfindlichkeit zu erreichen.

2.4 MODELLE ZUR BESCHREIBUNG DER AUSGASUNG

2.4.1 Ausgasungsuntersuchungen in kleinen Prüfkammern

Kleine Kammern sind nach der Definition der American Society for Testing and Materials (ASTM), Vorschrift 5116 (ASTM 1998), Kammern mit einem Volumen bis zu 5 m³. Als Kammermaterialien werden Glas und elektropolierter Edelstahl empfohlen, da diese Materialien geringe Adsorptionseffekte zeigen (MEYER et al. 1994). Beide Materialien sind emissionsfrei und zeigen keine spezifischen Unterschiede im Adsorptionsverhalten, da davon auszugehen ist, dass sie mit mindestens einer Monolage einer Feuchtigkeitsschicht überzogen sind (SOLLINGER 1992). In Kammern dieser Größe ist der Test von Werkstoffen möglich; sie sind jedoch aufgrund ihrer Größe für die Untersuchung zusammengesetzter Bauteile wie Möbel oder für die Untersuchung von Arbeitsprozessen, wie z.B. einer Sprühlackierung, ungeeignet.

Ziel einer Untersuchung in kleinen Kammern ist die Bestimmung von spezifischen Ausgasungsraten aus Werkstoffen und damit die Ermittlung von Materialkennwerten (MEYER 1995). Kleine Kammern sind für die Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter auf die Ausgasungsrate gut geeignet. Wichtige Parameter bei solchen Untersuchungen können Temperatur, Luftfeuchte, Luftwechsel, Kammerbeladung, Zeit und die vorherrschenden Luftgeschwindigkeiten an der Substratoberfläche sein.

Der Einfluss dieser Parameter ist je nach dem vorliegenden Ausgasungsmechanismus unterschiedlich. Zur Erklärung beobachteter Abhängigkeiten wird häufig das Filmmodell herangezogen. Die zugrundeliegende Modellvorstellung ist in **Abb. 4** dargestellt.

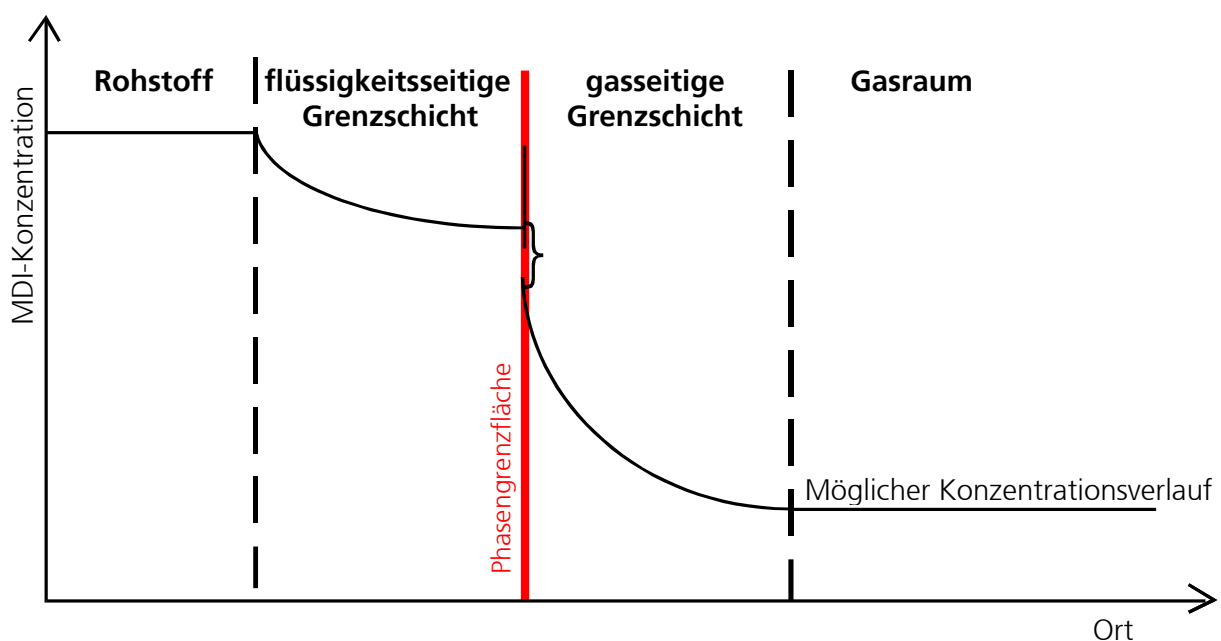


Abb. 4: Allgemeine Darstellung des Filmmodells

Im Filmmodell wird von einer flüssigkeits- und einer gaseitigen Grenzschicht ausgegangen. In **Abb. 4** ist ein möglicher Konzentrationsverlauf an der Grenzfläche des Rohstoffs zum Gasraum dargestellt. In diesem Modell wird davon ausgegangen, dass sich innerhalb einer der beiden Grenzschichten ein Konzentrationsgradient einstellt, der die Geschwindigkeit des Übertritts der verdampfenden Substanz vom Rohstoff in die Gasphase begrenzt. An der Grenzfläche wird von der Gültigkeit thermodynamischer Phasengleichgewichte ausgegangen, die die Gaskonzentration an der Phasengrenzfläche in Abhängigkeit von der Konzentration im Rohstoff beschreiben.

Grundsätzlich können zwei Prozesse geschwindigkeitsbestimmend für den Stoffübergang von der kondensierten Phase in die überstehende Luft sein: 1) die Limitierung durch Gasphasendiffusion, bei der der Übergangswiderstand innerhalb der gaseitigen Grenzschicht liegt, und 2) die interne Diffusion, bei der der geschwindigkeitsbestimmende Schritt durch die Diffusion der ausgasenden Substanz durch die flüssigkeitsseitige Grenzschicht gegeben ist (BAERNS et al. 1992, SCHLÜNDER 1996).

Welcher Prozess den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, ist maßgeblich von der Art der ausgasenden Substanz und der Matrix abhängig (CLAUSEN 1993, ROACHE et al. 1996). Je nach Art der Limitierung sind die Einflüsse der Umgebungsparameter, wie z.B. Temperatur und Luftgeschwindigkeit, auf die Verdampfungsgeschwindigkeit unterschiedlich.

- Bei der internen Diffusionskontrolle besteht innerhalb des Substrats ein Konzentrationsgradient mit nahezu vollständiger Verarmung der Oberfläche an der ausgasenden Substanz. Die interne Diffusion kann für VOC mit einem Modell beschrieben werden, welches auf dem 2. Fick'schen Gesetz basiert (CLAUSEN 1993, MEYER 1995, ASTM 1998, SPARKS et al. 1999a). Parameter, die nur die Gasphase beeinflussen, sollten in diesem Fall keinen Einfluss auf die Ausgasungsrate haben. Die Geschwindigkeit des Stofftransports ist vom Diffusionskoeffizienten und der Konzentration der untersuchten Substanz im Substrat bestimmt.

Im Gegensatz zur Gasdiffusion, bei der sich die Diffusionskoeffizienten noch mit Hilfe der allgemeinen Transportgleichung über mittlere freie Weglänge und Stoßquerschnitte beschreiben lassen, liegt bei der internen Diffusion ein anderer Mechanismus vor, da die mittleren freien Weglängen auf molekulare Dimension zusammenschrumpfen (WEDLER 1987). Daher ist der Diffusionskoeffizient für die meisten Systeme nur experimentell zugänglich und ist u.a. von den intermolekularen Wechselwirkungsmöglichkeiten, dem Stoßvolumen beider Komponenten und der Temperatur abhängig.

- Bei gasphasenkontrollierten Prozessen besteht innerhalb der grenzflächennahen Luftschicht ein Konzentrationsgradient, während an der Substratoberfläche die gleiche Konzentration wie im Substrat herrscht. Die Geschwindigkeit des Stofftransports in den Gasraum ist dabei von der Dicke der Grenzschicht und der Größe des Diffusionskoeffizienten in Luft abhängig. Im Falle der Gasphasenkontrolle besteht u.a. ein Einfluss der Temperatur und der Luftgeschwindigkeit an der Substratoberfläche.

Die Luftgeschwindigkeit an der Oberfläche des Substrats ist im Falle der Gasphasenlimitierung ein empfindlicher Parameter bei der Ausgasungsuntersuchung, da durch Wechsel der Luftgeschwindigkeit das Strömungsprofil und damit auch die Dicke der gasseitigen Grenzschicht beeinflusst wird. Bei den in Wohnräumen üblicherweise gemessenen Luftströmungen von 5 bis 10 cm s⁻¹ (TICHENOR 1996, ASTM 1998, SPARKS et al. 1999a) ist von einem laminaren Strömungsprofil auszugehen. Daher ist die Messung der Strömungsgeschwindigkeit stark von dem Abstand der Messsonde zur Substratoberfläche abhängig.

Zum Beispiel können GUO et al. (1996) bei der Erhöhung der Luftgeschwindigkeit von 3 auf 46 cm/s eine Erhöhung der Ausgasungsrate von reinem p-Dichlorbenzol um den Faktor 3 feststellen. ROACHE et al. (1996) stellen eine Erhöhung der Ausgasungsrate des TVOC aus Latexfarbe um 100 % bei Steigerung der Luftgeschwindigkeit von 9 auf 38 cm/s fest. Das Ausmaß der Erhöhung der Ausgasungsrate ist dabei jedoch von der Art des Substrats und der emittierten Substanz abhängig (WOLKOFF 1996). ZHANG UND HAGHIGHAT (1996) untersuchen den Einfluss der Turbulenz der Luftströmung. Es ergibt sich kein einfacher Zusammenhang zwischen Turbulenz und der Ausgasungsrate. Insgesamt ist eine Messung bei hohen Luftgeschwindigkeiten unter turbulenten Bedingungen reproduzierbarer, da die Dicke der Grenzschicht sich einem Minimum nähert. Andererseits entbehren die so eingestellten Luftgeschwindigkeiten der in Räumen anzutreffenden Realität (ASTM 1998).

2.4.2 Auswertung von Kammerexperimenten

Aus den in einem Kammerexperiment erhaltenen Konzentrationswerten kann durch Aufstellen einer Massenbilanz die Ausgasungsrate, auch als Emissionsmassenstrom (MEYER 1995) bezeichnet, bestimmt werden. Bei definierter Oberfläche des Produktes ist weiterhin die auf die Oberfläche des Substrats bezogene spezifische Ausgasungsrate, Area Specific Emission Rate SERa (SALTHAMMER 1999) (auch Emissionfactor EF (ASTM 1998)), zugänglich. Die spezifische Ausgasungsrate gibt die pro Zeiteinheit freigesetzte Menge an Substanz wieder und kennzeichnet damit das Ausgasungspotenzial eines Substrats unabhängig von der Messanordnung.

Für die Massenbilanz in der Ausgasungskammer kann Gl. 12 herangezogen werden.

$$\left| \begin{array}{c} \text{Massenänderung} \\ \text{in Kammer} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c} \text{Masse freigesetzt} \\ \text{aus Substrat} \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c} \text{Massenverlust} \\ \text{über Luftwechsel} \end{array} \right|$$

$$\left| V_{\text{Kammer}} * \frac{dc_{\text{Kammer}}}{dt} \right| = \left| S * SERa(t) \right| - \left| Q * c_{\text{Kammer}} \right|$$

$$\text{bzw.} \quad \frac{dc_{\text{Kammer}}}{dt} = L * SERa(t) - N * c_{\text{Kammer}} \quad \text{Gl. 12}$$

- V_{Kammer} = Kammervolumen [m³]
- c_{Kammer} = Luftkonzentration in Kammer [µg/m³]
- S = Substratoberfläche [m²]
- $SERa$ = spezifische Ausgasungsrate [µg/m²h]
- Q = Volumenstrom des Luftwechsels [m³/h]
- L = Kammerbeladung [m² Substratoberfläche/m³ Kammervolumen]
= S/V_{Kammer}
- N = Luftwechsel [h⁻¹] = Q/V_{Kammer}

Bei Vorliegen einer konstanten Ausgasungsquelle (SERa = konst.) ergibt sich mit den Startbedingungen t=0 min und c_{Kammer}=0 µg/m³ für Gl. 12 die in Gl. 13 dargestellte Lösung für die Kammerkonzentration. Nach Gl. 13 kann aus den erhaltenen Messdaten der Parameter der Ausgasungsrate bestimmt werden.

$$c_{\text{Kammer}} = L * SERa * (1 - e^{-Nt}) / N \quad \wedge \quad SERa = \text{konst.} \quad \text{Gl. 13}$$

Ist die Kammer zusätzlich vollständig äquilibriert, gleichbedeutend mit einem stationären Zustand der Kammer (t→∞), vereinfacht sich der Ausdruck entsprechend Gl. 14 und die spezifische Ausgasungsrate ist direkt aus der Kammerkonzentration zugänglich.

$$c_{\text{Kammer}} = L/N * SERa \quad \text{Gl. 14}$$

Liegt hingegen keine konstante Ausgasungsquelle vor, so kann zum einen bei ausreichender Anzahl von Messdaten der zeitliche Verlauf der Ausgasungsrate direkt aus den Differenzenquotienten der Massenbilanz (Gl. 12) benachbarter Konzentrationswerte nach Gl. 15 errechnet werden (ASTM 1998, Guo 1993).

$$SERa(t_i) = \left(\frac{\Delta C}{\Delta t} + N * c_{i,Kammer} \right) / L \quad \text{Gl. 15}$$

$$c_{i,Kammer} = \text{Kammerkonzentration zur Zeit } t_i \text{ [}\mu\text{g/m}^3\text{]}$$

Eine andere Möglichkeit zur Beschreibung des zeitlichen Emissionsverlaufs besteht in der Aufstellung eines Modells zur Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der Ausgasungsrate. Ein häufig verwendetes Modell ist eine Abnahme der Ausgasungsrate nach Kinetik 1. Ordnung (Gl. 16).

$$SERa(t) = SERa^0 * e^{-kt} \quad \text{Gl. 16}$$

$$k = \text{Geschwindigkeitskonstante [s}^{-1}\text{]}$$

$$SERa^0 = \text{Initialausgasungsrate}$$

Nach Einsetzen dieses Ausdrucks in die Massenbilanzgleichung 12 wird eine Lösung für den Verlauf der Kammerkonzentration erhalten, mit Hilfe dessen in einer nicht-linearen Regression eine Anpassung der Parameter $SERa^0$ und k erfolgen kann.

Andere Modelle beziehen zur Beschreibung der Emissionsquelle z.T. die physikalischen Vorgänge, wie Verdampfung und Adsorptions-/Desorptionsgleichgewichte der zu untersuchenden Substanzen, nach dem Filmmodell mit ein. CLAUSEN (1993), ZHANG et al. (1996b) und SPARKS et al. (1999a) zeigen Modelle auf, die einen Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes von der gaseitigen in die flüssigkeitsseitige Grenzschicht beinhalten und somit das Ausgasungsverhalten von alternden Produkten wie z.B. frisch aufgetragenen Lacken beschreiben können. Weiterhin wird in komplizierteren Kammermodellen das Senkenverhalten in der Massenbilanz berücksichtigt (UHDE 1998).

In der vorliegenden Arbeit wird ein Aufbau für die Laborprüfkammer gewählt, in dem durch Probenahme direkt über dem Substrat eine Gesamterfassung der emittierten Substanzen erfolgt. Damit ist die Ausgasungsrate zu jedem Zeitpunkt direkt aus den Messdaten ohne Bestimmung der Kammerkonzentration zugänglich.

Mit Hilfe des zeitlichen Verlaufs der Ausgasungsrate und den Parametern Raumgröße, Luftgeschwindigkeit, Luftwechsel und Vermischung können die unter Realbedingungen zu erwartenden Luftkonzentrationen abgeschätzt werden. WOLKOFF (1996), DOKKA et al. (1999) und SPARKS et al. (1999b) schätzen auf diese Weise zu erwartende Luftkonzentrationen für verschiedene flüchtige organische Verbindungen (VOC) in realen Räumen ab.

2.5 TOXIKOLOGIE VON ISOCYANATEN

Die in **Kap. 2.1.1** beschriebene Reaktivität der elektrophilen Isocyanatgruppe ermöglicht die schnelle Reaktion mit Amino-, Thiol- und Hydroxylgruppen, die auch in Molekülen des biologischen Systems vorhanden sind. Reaktionen mit Isocyanaten können daher zu Veränderungen von Proteinen und damit zu Inaktivierung von Enzymen, Rezeptoraktivierung oder Zerstörung von Membranbestandteilen führen. Der allgemeine Wirkungscharakter ist bei allen Isocyanaten gleich. Somit ist von Oligomeren nach Aufnahme in den Körper ein gleiches toxisches Potenzial wie von den Monomeren zu erwarten (WALKER UND PINCHES 1979, STREICHER et al. 1995). Allgemeine physikalische und toxikologische Daten der Diisocyanate sind in **Tab. 3** am Ende dieses Kapitels dargestellt.

Für die Aufnahme in den Körper ist der inhalative Weg am bedeutendsten. Zusätzlich ist je nach Diisocyanattyp der Aufnahmeweg über die Haut zu beachten (VOCK UND LUTZ 1997). Die akute Toxizität bei oraler Aufnahme ist gering mit LD₅₀-Werten (Ratte oral) für z.B. TDI mit 5800 mg/kg, Bul: 360 mg/kg und PhI: 800 mg/kg (Angaben nach Sicherheitsdatenblättern). Ein in suizidaler Absicht getrunkenen Härter (10 mL MIT) wurde überlebt (HENSCHLER 1972).

Die toxikologischen Wirkungen der Isocyanate bei inhalativer Aufnahme sind in akute Toxizität, chronische Toxizität, spezifische und unspezifische Sensibilisierung und Kanzerogenität bzw. Mutagenität zu unterteilen.

Akute Toxizität: Die zu erwartenden akut toxischen Effekte sind für TDI in **Tab. 2** angegeben. Die Geruchsschwelle liegt oberhalb des MAK-Werts, so dass eine Wahrnehmung auf diesem Wege als Indikation nicht ausreicht. Das Maximum der beschriebenen Reizerscheinungen wird oft erst einige Stunden nach Expositionsbeginn beobachtet. Alle diese Erscheinungen sind auf Wechselwirkungen der Isocyanate mit den Schleimhäuten des inhalativen Systems zurückzuführen und können bei Überexposition irreversibel verlaufen. Zudem kann eine Überexposition eine Sensibilisierung und anschließende allergische Reaktion schon bei sehr geringen Konzentrationen nach sich ziehen.

Tab. 2: Akute biologische Effekte bei TDI-Exposition (HENSCHLER 1972)

Konzentration	Effekt
0,01 ppm	MAK-Wert TDI
< 0,02 ppm	evtl. asthmatische Beschwerden bei überempfindlichen Personen
> 0,05 ppm	Geruchsschwelle; Augenreizen
> 0,1 ppm	leichte Reizung von Nasen und Rachen
> 0,5 ppm	stechender Augenreiz, Tränenfluss, Kratzen und Brennen im Rachen
> 1,3 ppm	Husten, reversible Bronchitis
> 10 ppm	irreversible Bronchialnekrosen, Lungenödem
> 50 ppm	lebensgefährlich

Bei Exposition der Haut ist nach längerer Einwirkung mit Verätzungen zu rechnen. Zudem können speziell bei den aliphatischen Diisocyanaten Kontaktekzeme auftreten.

Chronische Toxizität: Eine langjährige Exposition gegenüber geringen Isocyanatkonzentrationen, auch unterhalb des MAK-Wertes, kann zu einer Verschlechterung der Lungenfunktion führen (ABKAR-KHANZADEH UND RIVAS 1996). Die Symptome sind denen der akuten Erscheinungen ähnlich.

Sensibilisierung: Neben den akut toxischen und chronischen Erscheinungen können Isocyanate auch zur Entstehung eines Asthmas als allergische Reaktion führen. Nach übereinstimmenden Angaben entwickeln ca. 5 – 10 % der Neubeschäftigten, die mit Isocyanaten umgehen, asthmatische Beschwerden bei Diisocyanatkontakt nach Wochen bis Monaten (z.B. BERNSTEIN 1996, DESCHAMPS et al. 1998). Die Potenz zur Sensibilisierung bei inhalativer Aufnahme ist bei den aromatischen Diisocyanaten höher, während die Sensibilisierung bei Hautkontakt bei den aliphatischen Isocyanaten häufiger anzutreffen ist (OERTEL 1993). Die Meinungen in der Literatur gehen darüber auseinander, ob eine Sensibilisierung der Atemwege auch bei Einhaltung der geltenden Grenzwerte am Arbeitsplatz auftreten kann (BAUR 1987, WEIS 1996). Eine Reexposition sensibilisierter Personen kann schon bei Luftkonzentrationen weit unter dem MAK-Wert Reizhusten und Atemnot und bei höheren Konzentrationen allergische Schockreaktionen auslösen. Beim Verdacht des Vorliegens einer Sensibilisierung ist sofortige, dauernde Vermeidung jeglicher Exposition notwendig (BG CHEMIE 1997).

Der genaue Mechanismus der Sensibilisierung ist noch nicht bekannt. So können bei 10 - 30 % der sensibilisierten Personen spezifische Antikörper für Isocyanat-Konjugate nachgewiesen werden (GRAMMER et al. 1993, SKARPING et al. 1996). Eine anderer Erklärungsansatz geht von einer pharmakologischen Wirkungsweise aus, der eine Blockade von adrenergen Rezeptoren

zugrunde liegt (BERNSTEIN 1996). Außerdem wird ein irritativer Mechanismus diskutiert, der auf Zellschäden nach hoher Exposition ähnlich wie bei den Symptomen der akuten Toxizität basiert (BERNSTEIN 1996, WEIS 1996, DESCHAMPS et al. 1998). HUFFMANN et al. (1997) finden eine erhöhte Stickstoffmonoxidkonzentration in TDI-exponierten Ratten und schließen auf einen möglichen Zusammenhang mit allergischen Reaktionen.

Kanzerogenität/Mutagenität: Kanzerogene bzw. mutagene Effekte der Diisocyanate werden kontrovers diskutiert. Im Körper liegen die zu den entsprechenden Diaminen hydrolysierten Isocyanate als Protein-Konjugate vor. Eine direkte Reaktion des Isocyanats mit DNA gilt daher als unwahrscheinlich. Die aromatischen Diamine haben sich als kanzerogen und mutagen erwiesen (TRGS 900, 1999). SEPAI et al. (1995) weisen erhöhte Konzentrationen von Methylenbisphenyldiamin (MDA) im Urin von MDI exponierten Ratten nach und halten einen kanzerogenen Effekt aufgrund des Amins für möglich. VOCK UND LUTZ (1997) können in einem Radiotracerexperiment bei MDI exponierten Ratten bei dermalen Applikation keine DNA-Addukte feststellen.

Zu der Mutagenität berichtet WEIS (1996) von widersprüchlichen Angaben in der Literatur bei verschiedenen Diisocyanaten über den Ames-Test an *Salmonella Typhimurium*.

In den letzten Jahren sind verstärkt Anstrengungen unternommen worden, Konjugate der Isocyanate in Blut und Urin von exponierten Arbeitern in einem Biomonitoringverfahren nachzuweisen (LIND 1997). SKARPING UND DALENE (1995) und SKARPING et al. (1996) können im Blut und Blutplasma von Arbeitern, die MDI/HDI- und TDI-Konzentrationen unterhalb des MAK-Wertes ausgesetzt sind, nach Hydrolyse der Konjugate MDA nachweisen. In einer nicht exponierten Kontrollgruppe liegen die Werte unterhalb der Nachweisgrenze. LIND et al. (1997) spezifizieren die Konjugate von TDA. Danach liegt TDA im Blutplasma zum überwiegenden Teil kovalent an Albumin gebunden vor, im Blut selbst als Addukt mit Hämoglobin. Der Austrag aus dem Körper geschieht über den Urin, in dem nach LIND et al. (1997) eine mit der Blutplasmakonzentration korrelierbare MDA-Konzentration nachgewiesen werden kann. LIND et al. (1996) weisen ein Abfallen der TDA-Blutplasmakonzentrationen bei Nicht-Exposition von Arbeitern während einer fünfwöchigen Urlaubsphase und anschließenden Wiederanstieg nach. Die Biomonitoringmethoden haben gegenüber Luftprobenahmen den Vorteil, dass sie die individuellen Unterschiede jedes Arbeitnehmers besser darstellen. Sie bilden die Grundlage für einen in 1999 eingeführten BAT-Wert von 10 µg/g Kreatinin im Harn exponierter Arbeitnehmer am Schicht- bzw. Expositionsende. Als Nachteil der Methode ist die hohe Streuung der Messergebnisse und die Nichterfassung von Spitzenbelastungen zu nennen, die für die Sensibilisierung eine wichtige Rolle spielen.

Tab. 3: Physikalische und toxikologische Daten einiger Isocyanate

Name	MDI	HDI	TDI	IPDI	MIT	TMXDI	NDI	Phi	Bul
	4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan	1,6-Diisocyanato-hexan	2,4-12,6-Diisocyanato-toluol	1-Isocyanato-3-isocyanato-methyl 3,5,5-trimethyl cyclohexan	Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat	1,3-Bis-isocyanato-1-methylethyl)-benzol	1,5-Naphthylen-diisocyanat	Phenylisocyanat	n-Butylisocyanat
CAS-Nr.	101-68-8	822-06-0	26471-62-5	4098-71-9	2422-91-5	2778-42-9	3173-72-6	103-71-9	111-36-4
Molmasse	250,3	168,2	174,2	222,3	367,4	244,3	210,2	119,1	99,1
Dichte (25 °C) [g/cm ³]	1,23	1,05	1,22	1,06	nur in Lösung	1,06	1,42	1,10	0,89
Schmelzpunkt [°C]	39,5	-67	22 / 8 °C	-60	"	-	127	-33	-75
Siedepunkt [°C]	-	255	251 / 120	158	"	106 °C / 0,9mm Hg		162	116
Dampfdruck (20 °C), [HPa]	8 x 10 ⁻⁶	0,007	0,021	0,0004	"		0,0001	2,5	23
MAK-Wert	50 µg/m ³	70 µg/m ³	70 µg/m ³	90 µg/m ³	"	LC ₅₀ (GPG): 0,24 mg/l/1h	90 µg/m ³	LC ₅₀ (Ratte): 0,02 mg/l/4h	LC ₅₀ (Ratte): 0,06 mg/l/4h
Toxikologie	III B (Aeros. < 1µm)		II B (WHO)						

II B im Tierversuch kanzerogen; am Menschen möglicherweise. III B Stoffe mit begründetem Verdacht auf Kanzerogenität

3 MATERIAL UND METHODEN

3.1 VERWENDETE CHEMIKALIEN UND STANDARDSUBSTANZEN

3.1.1 Isocyanate

Die in dieser Arbeit verwendeten Isocyanate sind in **Tab. 4** aufgeführt.

Tab. 4: Eingesetzte Isocyanattypen

Substanz	Reinheit	Lieferant	Retentionszeit [min] ²⁾
Butylisocyanat (Bul)	98 %	Aldrich ¹⁾	13,8
Phenylisocyanat (PhI)	> 98 %	Aldrich ¹⁾	14,3
Hexamethylendiisocyanat (HDI)	> 99 %	Merck ²⁾	15,3
Naphtalindiisocyanat (NDI)	techn.	Bayer ³⁾	15,5
cis/trans-Isophorondiisocyanat (IPDI) 70/30	> 99 %	Merck ²⁾	17,4/18,7
Tetramethylxyloldiisocyanat (TMXDI)	97 %	Aldrich ¹⁾	17,7
2,4'-Methylendiphenyldiisocyanat (2,4'-MDI)	96,7 % (GC)	Bayer ³⁾	18,0
2,2'-Methylendiphenyldiisocyanat (2,2'-MDI)	92,9 % (GC)	Bayer ³⁾	18,1
4,4'-Methylendiphenyldiisocyanat (4,4'-MDI)	98 %	Aldrich ¹⁾	19,0
4,4',4''-Triisocyanatophenyl-methan (MIT)	techn.	Bayer ³⁾	19,2
3-Kern-MDI (Isomerengemisch)	99,9 % (GC)	Bayer ³⁾	20,7
4-Kern-MDI (Isomerengemisch)	89,0 % (GC)	Bayer ³⁾	22,4

¹⁾ Deisenhofen ²⁾ Darmstadt ³⁾ Leverkusen

²⁾ Retentionszeiten der entsprechenden 2PP-Derivate in der HPLC-Analytik nach Tab. 17, S. 35

3.1.2 Isocyanatderivate von 1-(2-Pyridyl)piperazin

Die Derivate des 2,4-Toluylendiisocyanats (2,4-TDI, Retentionszeit 15,5 min) und 2,6-Toluylendiisocyanats (2,6-TDI, Retentionszeit 14,7 min) werden als fertige Standards in Dimethylsulfoxid (DMSO) bezogen (Supelco, Deisenhofen).

Zur Herstellung der Derivate von MIT sowie 3- und 4-Kern-MDI werden diese Isocyanate mit einer überstöchiometrischen Menge 1-(2-Pyridyl)piperazin (Aldrich, Deisenhofen) in Acetonitril/DMSO 1:9 (v:v) versetzt und als qualitative Standards verwendet, da die Derivate nicht kristallisieren.

Alle weiteren oben aufgeführten Isocyanate werden in Anlehnung an GOLDBERG et al. (1981) bzw. OSHA 42 u. 47 (1989) in Dichlormethan zu den entsprechenden Derivaten umgesetzt:

Etwa 1 g des jeweiligen Diisocyanats in 50 mL Dichlormethan wird zu einer stöchiometrischen Menge 1-(2-Pyridyl)piperazin in 50 mL Dichlormethan langsam zugetropft und etwa 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung bis zur beginnenden Bildung eines weißen Niederschlages eingengt und die Ausfällung durch Zugabe von ca. 100 mL *n*-Hexan vervollständigt. Nach Abfiltrieren und Waschen des Niederschlags mit *n*-Hexan wird in Dichlormethan (2,2'-MDI und TMXDI in Acetonitril) umkristallisiert und die weiße kristalline Substanz bei 1×10^{-3} hPa bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Konzentrationen der Urstandards von MDI, HDI und IPDI werden durch Vergleichsmessungen der analytischen Abteilung eines Projektpartners in Identität und Konzentration (Abweichungen $\leq 1,8$ %) bestätigt.

Die Identität und Reinheit des hergestellten Butylisocyanatderivats wird durch NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse (Abweichung $\leq 1,7$ %) und Aufnahme der Röntgenstruktur des entstandenen Kristalls bestätigt (s. **Anh. Tab. 7 und 8**), da es sich um ein bisher nicht charakterisiertes Derivat handelt.

Die erhaltenen Substanzen werden zu Urstandards der Konzentration 10 mg/mL bezogen auf das Isocyanat angesetzt. Zur Quantifizierung werden die in **Tab. 5** aufgeführten Mischstandards der Konzentration 100 μ g/mL hergestellt.

Tab. 5: Mischstandards für die Isocyanatanalytik

Standard A	Phenylisocyanat (PhI); 2,4'- und 4,4'-Methylenbisphenyldiisocyanat (2,4'- / 4,4'-MDI)
Standard B	Butylisocyanat (Bul); 2,6- und 2,4-Toluylendiisocyanat (2,6- / 2,4-TDI); Isophorondiisocyanat (IPDI)
Standard C	Hexamethylenendiisocyanat (HDI); 2,2'-Methylenbisphenyldiisocyanat (2,2'-MDI); Methylentriphenyltriisocyanat (MIT)*
Standard D	Tetramethylxyloldiisocyanat (TMXDI); Naphthalindiisocyanat (NDI); 3- u. 4-Kern-MDI*

* qualitative Standards

3.1.3 Standardsubstanzen für die Analytik flüchtiger organischer Verbindungen (VOC)

Es werden VOC-Urstandards der Konzentration 10 mg/mL angesetzt sowie die in **Tab. 6, 7 und 8** aufgeführten Mischstandards.

Tab. 6: VOC-Standard X (Lösungsmittel Benzylalkohol, Merck Darmstadt)

Substanz	Reinheit	Lieferant, Ort	Quantif.*	Retentionszeit [min] ¹⁾
Aceton	99 %	Merck, Darmstadt	TIC	6,3
Essigsäure	> 99,99 %	Aldrich, Deisenhofen	qual.	9,5
Methylethylketon (MEK)	99,9 %	Merck, Darmstadt	TIC	10,9
Ethylacetat	> 99,5 %	Fluka, Buchs (Schweiz)	TIC	11,9

¹⁾ Retentionszeiten der Substanzen in der GC-MS-Analytik nach Tab. 14, S. 35

²⁾ TIC: Quantifizierung über Totalionenstrom, qual.: nur als qualitativer Standard verwendet

Tab. 7: VOC-Standard Y (Lösungsmittel CS₂, Aldrich Deisenhofen)

Substanz	Reinheit	Lieferant, Ort	Quantif. ²⁾	Retentionszeit [min] ³⁾
<i>n</i> -Hexan	97,1 %	Supelco ¹⁾ , Deisenhofen	57 /41/86	11,1
Ethylacetat	> 99,5 %	Fluka, Buchs (Schweiz)	43 /70	11,9
2,4-Dimethylpentan	99,0 %	Supelco ¹⁾ , Deisenhofen	43	12,7
Triethylamin	99,9 %	Aldrich, Deisenhofen	qual.	15,5
<i>n</i> -Heptan	99,0 %	Supelco ¹⁾ , Deisenhofen	43 /57/85	16,1
Propionsäureethylester	99,0 %	Aldrich, Deisenhofen	57 /45	16,4
Toluol	99,0 %	Supelco ¹⁾ , Deisenhofen	91	19,2
N-Methylmorpholin	99 %	Aldrich, Deisenhofen	qual.	19,8
<i>n</i> -Oktan	99,0 %	Supelco ¹⁾ , Deisenhofen	43 /57	20,1
Chlorbenzol	99 %	Aldrich, Deisenhofen	112 /77	22,0
<i>p</i> -Xylol	99,0 %	Supelco ¹⁾ , Deisenhofen	91	22,7
<i>o</i> -Xylol	99,5 %	Aldrich, Deisenhofen	91 /106	23,4
<i>p</i> -Propylbenzol	99,0 %	Supelco ¹⁾ , Deisenhofen	91 /92	25,4
Anilin	99 %	Aldrich, Deisenhofen	93 /66	26,2
<i>n</i> -Dekan	99,0 %	Supelco ¹⁾ , Deisenhofen	43	26,4
<i>n</i> -Oktanol	99 %	Merck, Darmstadt	qual.	28,6
<i>n</i> -Butylbenzol	99,0 %	Supelco ¹⁾ , Deisenhofen	91 /92	28,6
<i>n</i> -Dodekan	99,0 %	Supelco ¹⁾ , Deisenhofen	57	32,0
Naphthalin	99+ %	Aldrich, Deisenhofen	TIC	32,7
<i>n</i> -Tridekan	99,0 %	Supelco ¹⁾ , Deisenhofen	57 /43	34,5
<i>n</i> -Tetradekan	99,0 %	Supelco ¹⁾ , Deisenhofen	57	36,6
3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilan	98 %	Aldrich, Deisenhofen	qual.	37,7
<i>n</i> -Pentadekan	99,0 %	Supelco ¹⁾ , Deisenhofen	57 /43	39,1
Butylhydroxytoluol (BHT)	99 %	Aldrich, Deisenhofen	205	39,9

¹⁾ Teil eines Mischstandards nach ASTM 5116

²⁾ **Fett:** Zur Quantifizierung herangezogenes Fragmentation, qual.: nur als qualitativer Standard verwendet

³⁾ Retentionszeiten der Substanzen in der GC-MS-Analytik nach Tab. 14, S. 35

Tab. 8: VOC-Standard Z (Lösungsmittel CS₂)

Substanz	Reinheit	Lieferant, Ort	Quantif. ²⁾	Retentionszeit [min] ³⁾
Methylethylketon (MEK)	99,9 %	Merck, Darmstadt	44/43/72	10,9
Butanal	99,9 %	Aldrich, Deisenhofen	qual.	10,9
Tetrahydrofuran (THF)	HPLC Grade	Baker, Deventer, Holl.	42/72	12,8
Isooktan	99 %	Aldrich, Deisenhofen	57/56	15,6
1,4-Dioxan	> 99 %	Aldrich, Deisenhofen	58/88	16,5
1,2 Propandiol	> 99 %	Aldrich, Deisenhofen	qual.	17,7
N,N-Dimethylformamid	99 %	Fluka, Buchs, Schweiz	qual.	19,4
Cyclopentanon	> 99 %	Aldrich, Deisenhofen	55/84	20,0
Butylacetat	> 98 %	Merck, Darmstadt	43/56	20,5
n-Hexanol	> 98 %	Merck, Darmstadt	qual.	22,3
Ethylbenzol	99,5 %	Aldrich, Deisenhofen	91/106	22,6
Cyclohexanon	> 99 %	Aldrich, Deisenhofen	55/98/42	23,6
N-Methyl-2-pyrrolidinon	> 99 %	Aldrich, Deisenhofen	qual.	27,9
(2-Butoxyethyl)acetat	> 98 %	Merck, Darmstadt	43/57/87	28,8
Propylencarbonat	> 99 %	Merck, Darmstadt	qual.	29,1
n-Undekan	> 99,5 %	Merck, Darmstadt	57/43/71	29,3

¹⁾ Teil eines Mischstandards nach ASTM 5116

²⁾ **Fett:** Zur Quantifizierung herangezogenes Fragmentation, qual.: nur als qualitativer Standard verwendet

³⁾ Retentionszeiten der Substanzen in der GC-MS-Analytik nach Tab. 14, S. 35

3.2 VERWENDETE KLEBSTOFFE

3.2.1 Richtrezepturklebstoffe

Es werden drei Richtrezepturklebstoffe für ein 2 K-, ein feuchtigkeitshärtendes 1 K-System und ein Dispersionsklebstoff mit Nachvernetzer zusammengestellt. Mit diesen Richtrezepturen bekannter Zusammensetzung (s. **Tab. 9-11**) sollen grundlegende Untersuchungen zum Ausgasungsverhalten von Kleb- und Rohstoffen durchgeführt werden.

Tab. 9: 1-Komponentenrichtrezepturklebstoff (Richtrezepturklebstoff 2)

Produktname	Lieferant	Einwaage	Beschreibung
Desmodur E 23 K	Bayer, Leverkusen	10 g	MDI Prepolymer; Isomerengemisch
DABCO DMDEE	Air Products GmbH, Norderstedt	0,02 g	Aminkatalysator

Die beiden Komponenten werden unmittelbar vor dem Versuch mit dem Spatel per Hand vermischt.

Tab. 10: 2 Komponenten-Richtrezepturklebstoff (Richtrezepturklebstoff 1)

Produktname	Lieferant	Einwaage	Beschreibung
Polyolkomponente (A)		10 g	
bestehend aus:			
Baycoll BT 1380	Bayer, Leverkusen	60 Gew.-T.	Polypropylenether-polyol
Baycoll BD 1110	Bayer, Leverkusen	40 Gew.-T.	Polypropylenether-polyol
Aerosil 200	Degussa, Frankfurt	4 Gew.-T.	Kieselsäure mit > 99 % SiO ₂ Gehalt
Omya Kreide BSH	OMYA GmbH, Köln	100 Gew.-T.	
Baylith-L-Paste	Bayer, Leverkusen	10 Gew.-T.	50 % Zeolith in Rizinusöl
Isocyanatkomponente (B)		4 g	
bestehend aus:			
Desmodur VKS 20	Bayer, Leverkusen		4,4'-MDI, Isomere und Homologe
Katalysator		0,1 mL	
bestehend aus:			
Desmorapid 10/9	Rheinchemie, Mannh.		Aminkatalysator

Die Polyolkomponente wird unter Vakuum (5 hPa) gemischt, um Luft einschließen und spätere Blasenbildung des Klebstoffs zu verhindern. Diese Komponente wird im Exsikkator gelagert. Der Katalysator wird dem Polyol zugegeben. Der Klebstoff ist nach Anmischung ca. 35 min zu verarbeiten (Topfzeit).

Tab. 11: Richtrezeptur-Dispersion (Richtrezepturklebstoff 3)

Produktname	Lieferant	Einwaage	Beschreibung
Dispersion,		10 g	
bestehend aus:			
Dispercoll U 54	Bayer, Leverkusen	100 Gew.-T.	anionische Polyester-PUR Dispersion
Borchigel L 75 (10 %) in Wasser	Tivoli GmbH, Hamburg	1 Gew.-T.	Verdicker
Vernetzer,		0,3 g	
bestehend aus:			
Desmodur DA	Bayer, Leverkusen		Hydrophiliertes Poly-HDI

Die Mischung wird direkt vor dem Versuch mit dem Spatel von Hand hergestellt. Nach Auftragen des Klebstoffs lässt man gemäß den Herstellerangaben 30 min bei Raumtemperatur ablüften und führt unmittelbar vor dem Fügeprozess eine Aktivierung durch Aufheizen auf 80 °C durch.

3.2.2 Realklebstoffe

Die Realklebstoffe stellen eine Auswahl auf dem Markt erhältlicher Produkte dar und sind in **Tab. 12** beschrieben.

Tab. 12: Auflistung der untersuchten Realklebstoffe

Klebstoff	Bemerkung	Anw. T./ Topfzeit*	Isocyanatbasis *
Zweikomponenten-PUR-Klebstoffsysteme (2 K-PUR-Systeme)			
Realklebstoff 1	Polyol enthält Füllstoffe	RT / 90 min	4,4'-MDI, Isomere, Homologe
Realklebstoff 2	Polyol enthält Füllstoffe	RT-60 °C/ 40 – 70 min	4,4'-MDI, Isomere, Homologe
Realklebstoff 3 **	Polyol enthält Füllstoffe	RT-40 °C / 18 s	4,4'-MDI, Isomere, Homologe
Feuchtigkeitshärtende Einkomponenten PUR-Klebstoffsysteme (1 K-PUR)			
Realklebstoff 4, 2 Chargen	Thixotrop standfest	RT / 50 min	MDI, TDI
Realklebstoff 5, 2 Chargen	Thixotrop standfest	RT / 20 min	MDI, IPDI
Realklebstoff 6, 2 Chargen	Thixotrop standfest	RT / 60 min	MDI, TDI
Realklebstoff 7	Niedrigviskos	RT-70 °C	4,4'-MDI, Isomere, Homologe
PUR-Dispersionsklebstoffe (PUR-Disp)			
Realklebstoff 8	Härterzusatz 5 %	RT bzw. 80 °C	Vernetzerbasis HDI
Realklebstoff 9	Härterzusatz 5 %	RT bzw. 80 °C	Vernetzerbasis HDI
Realklebstoff 10**			HDI
PUR-Lösungmittelklebstoffe (Lsgm-PUR)			
Realklebstoff 11	Härterzusatz 10 %	RT	Vernetzerbasis 4,4',4''-MIT
Realklebstoff 12**	Härterzusatz 3 %		Vernetzerbasis MDI
PUR-Reaktivschmelzklebstoffe (Rk-HM)			
Realklebstoff 13	Produkt in Kartusche	130 °C	2,5 bis 10 % 4,4'-MDI
Realklebstoff 14	Produkt in Kartusche	170 °C	0,1 bis 1 % MDI
Realklebstoff 15	Produkt in Kartusche	130 °C	1 bis 2,5 % 4,4'-MDI
Realklebstoff 16**	Auftrag mit Heizpistole	130 °C	4,4'-MDI
Realklebstoff 17	Produkt in Kartusche	130 °C	4,4'-MDI
Heißhärtende 1 K-PUR-Klebstoffsysteme (1 K-heiß)			
Realklebstoff 18	Thixotrop standfest	100 – 160 °C / 3-20 min	MDI, IPDI

* Angaben nach technischem Merkblatt des Herstellers oder Sicherheitsdatenblatt

** Klebstoff von Arbeitsplatzmessung

3.3 VOC-ANALYTIK

Zur qualitativen Untersuchung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) werden die Klebstoffe einer dynamischen Headspaceuntersuchung unterzogen. Für unpolare

flüchtige Verbindungen werden die Ausgasungsraten mittels Aktivkohleröhrchen und anschließender Lösungsmittel-elution (Schwefelkohlenstoff) in der Ausgasungskammer bestimmt. Die VOC-Bestimmung erfolgt in beiden Fällen mit GC-MS.

3.3.1 Dynamische Headspace

Als Voruntersuchung zur VOC-Ausgasung der Klebstoffe werden 5 bis 30 mg des Klebstoffs bzw. Rohstoffs in ein nicht mit Adsorbens gefülltes Thermodesorptionsröhrchen eingebracht und unter den in **Tab. 13** angegebenen Parametern einer dynamischen Headspace-Analyse mit MS-Detektion im Scan-Mode unterzogen. PENGENELLY et al. (1998) führen VOC-Messungen mit einem identischen Aufbau durch.

Tab. 13: Parameter der dynamische Headspace

<i>Thermodesorptionsgerät</i>	Typ KA-System D2, Firma AMA, Hilden
Trapmaterial der Kühlfalle	50 mg ThermoTrap
Trärgasvordruck	80 kPa
<i>Thermodesorptionsparameter</i>	
Kühlfalle	-80°C
Übergabe	10 min / 80 °C* / 5,5 ml min ⁻¹
Aufgabe	1 min / 220°C
Transferline	200 °C
<i>GC-Parameter</i>	
Ofentemperaturprogramm	60 °C (5 min) → 10 °C/min, 160 °C (0 min) → 20 °C/min, 240 °C (10 min)
Injektortemperatur	200 °C
Detektor	MS, Scanmode m/z: 30 bis 600
Split/Purge	0-10 mL / 0 mL

* Bei Anwendungstemperaturen > 80 °C Messung bei Anwendungstemperatur

3.3.2 Luftprobenahme mit Aktivkohle

Für die Luftprobenahme in der Labor-Ausgasungskammer werden Aktivkohleröhrchen Typ B der Fa. Dräger, Lübeck mit Sammel- und Kontrollphase verwendet (Füllmenge 300 bzw. 700 mg). Die Luftprobenahme erfolgt mit 1 L/min für eine Zeit von 5 bis 30 min. Die anschließende Elution der Aktivkohle wird mit 1 bis 3 mL CS₂ im Ultraschall (7 min) durchgeführt. Für den Lösungsmittelklebstoff 12 wird in einer zusätzlichen Messung Benzylalkohol als Elutionsmittel eingesetzt, um die sonst von CS₂ verdeckten leichtflüchtigen Lösungsmittel zu erfassen. Ein Auftreten größerer Mengen dieser Substanzen in den anderen

Klebstoffen kann aus den Ergebnissen der Headspacemessungen ausgeschlossen werden. Die Parameter der GC-MS-Messung sind in **Tab. 14** aufgeführt.

Tab. 14: GC-MS-Parameter für die VOC-Analytik mit Aktivkohle

Trägervordruck	110 kPa
Ofentemperaturprogramm	40 °C (10 min) → 10 °C/min, 160 °C (4 min) → 10 °C/min, 240 °C (11 min)
Detektor	MS, Scan m/z: 30 bis 300
Injektionsvolumen	1 µL
Injektortemperatur	250 °C
Split/Purge	3 mL / 5 mL

3.3.3 GC-MS-Geräteparameter

In **Tab. 15** ist das GC-MS-Gerät beschrieben, an das je nach Messmethode der Autosampler oder die Thermodesorptionsanlage angeschlossen werden kann.

Tab. 15: Geräteparameter des GC-MS

Trägervordruck	Helium 6.0, Fa. Linde
Autosampler	AOC - 20i, Fa. Shimadzu
Injektor	PTV-14 H, Split/Splitless, Fa. Shimadzu
Gaschromatograph	Shimadzu 14AH
Kapillar-Trennsäule	DB 5: 60 m*0,25 mm*1 µm, J&W Scientific
MS-Detektor	Shimadzu QP 2000; direkte Kopplung, EI, 70 eV

3.3.4 Identifizierung und Quantifizierung

Die Identifizierung der Substanzen erfolgt mit Hilfe des Massenspektrums und einem entsprechenden Datenbankvergleich (NIST-Datenbank (NIST, EPA, NIH) mit 74.828 Verbindungen, Fa. Shimadzu) und gegebenenfalls durch Retentionszeitvergleich mit den Ergebnissen aus den VOC-Standards und Überprüfung der gleichzeitigen Anwesenheit des Peaks in den aufgeführten Kontrollmassenspektren. Dabei wird visuell eine Prüfung der Peakreinheit über die Konstanz des Massenspektrums über die Peakbreite vorgenommen.

Die Quantifizierung der in den Standards vorhandenen Substanzen erfolgt anhand der Peakflächen aus den Massenspektren der in (**Tab. 6, 7 und 8**) fett dargestellten Massen. Die Quantifizierung von nicht im Standard enthaltenen Substanzen wird anhand der Flächen im Totalionenstrom (TIC) über das in der Retentionszeit nächst gelegene kürzer- oder länger-kettige Homologe durchgeführt. Dies gilt für verzweigte und zyklische Alkane (Standards

n-Hexan bis n-Pentadekan), Alkylbenzole (Std.: Ethyl- bis Butylbenzol), Carbonsäureester (Std.: Propionsäureethylester, Butylacetat) und Alkyldioxane (Std.: 1,4-Dioxan).

3.4 ISOCYANATANALYTIK

Die Erfassung der Isocyanate erfolgt in Anlehnung an die Methode 42 bzw. 47 (1989) der Occupational Safety and Health Association (OSHA) auf Glasfaserfiltern mit dem Derivatisierungsreagenz 1-(2-Pyridyl)-piperazin und anschließender Trennung über HPLC mit UV- und Fluoreszenzdetektion.

3.4.1 Luftprobenahme

Die Glasfaserfilter für die Luftprobenahme der Diisocyanate werden durch Aufgeben einer Lösung von 1-(2-Pyridyl)-piperazin in Dichlormethan (Aldrich, Deisenhofen) und anschließender Ablüftung selbst hergestellt. Die Filter können bis zu vier Wochen in der Tiefkühlung gelagert werden (OSHA 1989). Die Parameter der Luftprobenahme sind in **Tab. 16** dargestellt.

Tab. 16: Luftprobenahme für die Isocyanatanalytik

Kartuschensystem / Glasfaserfilter	37 mm Durchmesser, unverschlossen Gelman Sciences, Michigan, USA
Dotierung	1 mg 1-(2-Pyridyl)piperazin pro Filter
Probenahmepumpe	Intermediate 224 PCXR, Fa. SKC Inc., USA
Pumpenkalibrierung	Wasserverdrängung (2 L) und Trommelgaszähler, Fa. Ritter, Bochum
Volumenstrom	1 ± 0,05 L/min
Probenahmedauer	5 bis 60 min
Filterelution	3 – 5 mL ACN/DMSO (9/1), 7 min Ultraschall

Nach der Analyse werden die Filter sofort eluiert und die Lösungen bis zur Analyse in der Tiefkühlung (-10 °C) aufbewahrt.

3.4.2 Bestimmung mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die HPLC-Trennung der Diisocyanatderivate erfolgt nach den in **Tab. 17** aufgeführten Parametern. Zur Kalibrierung werden die vier in **Kap. 3.1.1** aufgeführten Standardmischungen herangezogen.

Tab. 17: HPLC-Gerät und Parameter:

<i>HPLC-Anlage</i>	ThermoSeparationProducts (TSP), San Jose, USA
Degasser	Fa. Knauer, Berlin
Autosampler	AS 3000, TSP
Pumpe	4 Kanal Niederdruckmischung, P 4000, TSP
Fluoreszenzdetektor (FLD)	FL 3000, TSP
UV-Detektor (UV)	UV 6000 LP, TSP
Vorsäule	LiChrosphere 100 RP 8 -5 EC, ID 4 mm, 2 cm
Säule	LiChrosphere 100 RP 8 -5 EC, ID 4 mm, 12,5 cm
<i>Trennparameter</i>	
Eluent A	Wasser 0,025 mol/L NH ₄ Ac (pH 5,5), 10 % Acetonitril Wasser: HPLC-Grade, Baker Deventer Ammoniumacetat: >99,99 %, Aldrich, Deisenhofen
Eluent B	Acetonitril HPLC-Grade, Baker Deventer
Gradient (% Eluent B)	15 % (0-10 min)→30 % bei 12 min→ 40 % bei 15 min→50 % bei 21 min→ 85 % bei 23 min→92 % (25-35 min)
Wellenlänge UV:	254 nm
Fluoreszenz: $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$	240 nm/370 nm (0-1min) → 340 nm/370nm (1-6 min) → 240 nm/370 nm (6-35min)
Flussrate:	1 mL/min

Zur Bestimmung von Isocyanatgehalten von Kleb- und Rohstoffen werden ca. 10 mg des Kleb- bzw. Rohstoffs in 10 mL Dimethylsulfoxid (DMSO) : Acetonitril (ACN) 9:1 mit einer überstöchiometrischen Menge ZPP versetzt und die Konzentration der Probe nach Verdünnung an der HPLC bestimmt.

3.5 EXPERIMENTE IN AUSGASUNGSKAMMERN

3.5.1 Ausgasungskammer im Labormaßstab (2,2 L)

Für die Ausgasungsuntersuchungen im Labormaßstab wird eine Glasapparatur konstruiert, in der der Klebstoff beheizbar gelagert werden kann (s. **Abb. 5**). Sie besteht aus einem einseitig zu öffnenden runden Glasgefäß (ID: 120 mm, L: 250 mm) und besitzt insgesamt fünf Einleitungsstutzen in Form von Thermometerdurchführungen. Das effektive Volumen der Kammer berechnet sich zu 2,15 L unter Abzug des abgetrennten Volumens unter der Aluminium-Heizplatte (110 x 120 mm). Die Zuleitungen in der Kammer besitzen keine Isolierungen, um Kontaminationen durch Ausgasung von Kunststoffen zu verhindern.

Zur Ausgasungsmessung werden $8 \pm 0,5$ g des zu untersuchenden Klebstoffs in einer runden Aluminiumschale (Grundfläche 47,8 cm²) in die Kammer eingebracht. Der Luftwechsel wird

ausschließlich durch die Luftprobenahme (1 L/min) gewährleistet und ergibt sich zu $27,9 \text{ h}^{-1}$. Dieser hohe Wert für den Luftwechsel soll eine möglichst vollständige Erfassung aller emittierten Substanzen bewirken. Die Entfernung des Filters vom Klebstoff beträgt 20 mm. Die Temperatur der Klebstoffprobe wird mit einem Thermoelement bestimmt. Durch den waagerechten Einlassstutzen kann als Zuluft wahlweise trockene Pressluft (ca. 20 % relative Luftfeuchtigkeit) oder Außenluft verwendet werden.

Bei Untersuchung von Isocyanatausgasungen bei erhöhter Temperatur kann ein weiteres Filter außerhalb der Kammer als Durchbruchfilter angebracht werden.

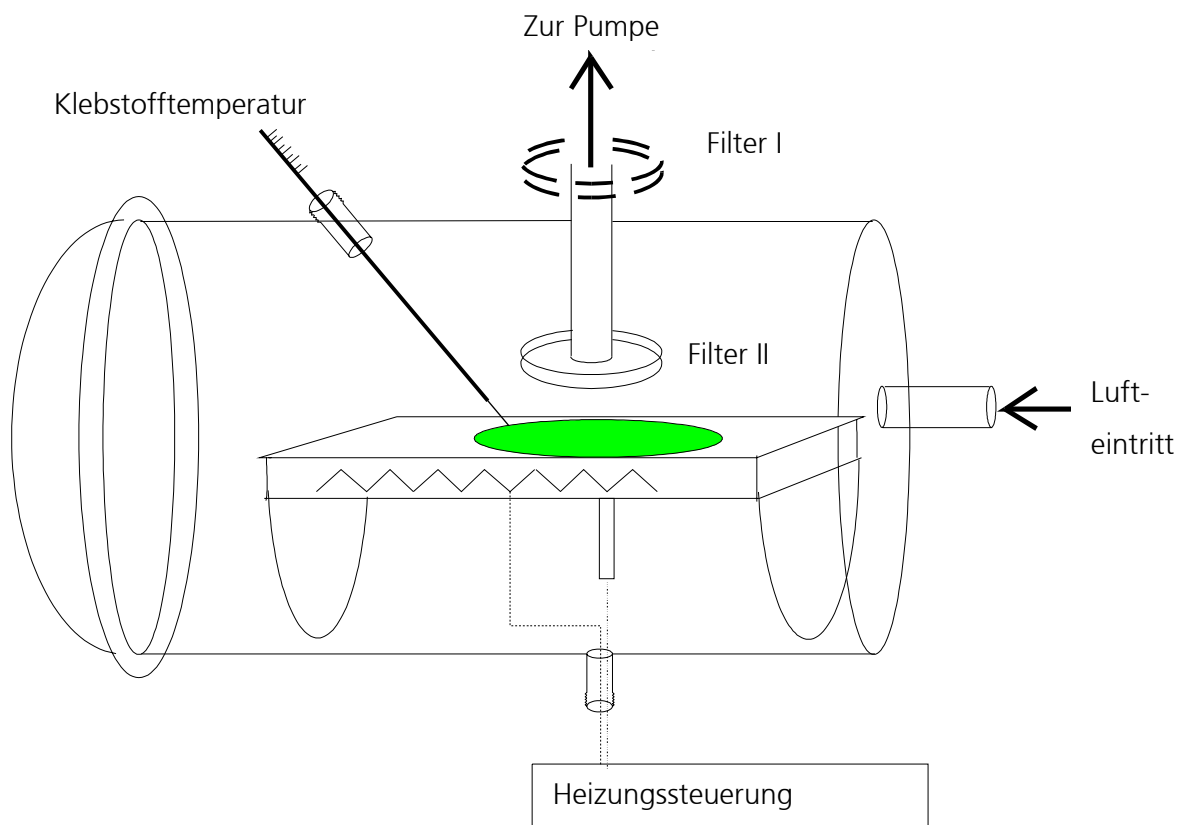


Abb. 5: Schematische Darstellung der Ausgasungsapparatur zur Erfassung von Emissionen aus Klebstoffen

3.5.2 1 m³-Ausgaskammer (HCE 1000)

Für die Simulation eines Klebarbeitsplatzes wird eine 1 m³-Edelstahlprüfkammer (HCE 1000) der Fa. Vötsch Industrietechnik, Balingen verwendet (MEYER et al. 1994) (**Abb. 6**). Die Kammer befindet sich im Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI) in Braunschweig.

Die Edelstahlprüfkammer (173 X 75 X 75 cm³) befindet sich in einer zur Temperierung notwendigen Klimakammer (Luftmanteltemperierung). Die Prüfkammer und die Klimakammer

sind jeweils mit einem Lüfter ausgestattet. Die technische Ausstattung lässt eine definierte Einstellung der Luftwechselrate, Luftfeuchtigkeit und Temperatur in der Prüfkammer zu.

Ein Ausschalten der Umluft in der Prüfkammer unter Erhalt der anderen Kontrollfunktionen ist nicht möglich. Für Messungen ohne Umluft wird daher die Luftwechselrate über manuell zugeführte Pressluft und Volumenstrommessung mit einem Rotameter (MTC, Müllheim) eingestellt und das ganze System vor dem Versuch auf die benötigte Temperatur von 40 °C vorgeheizt.

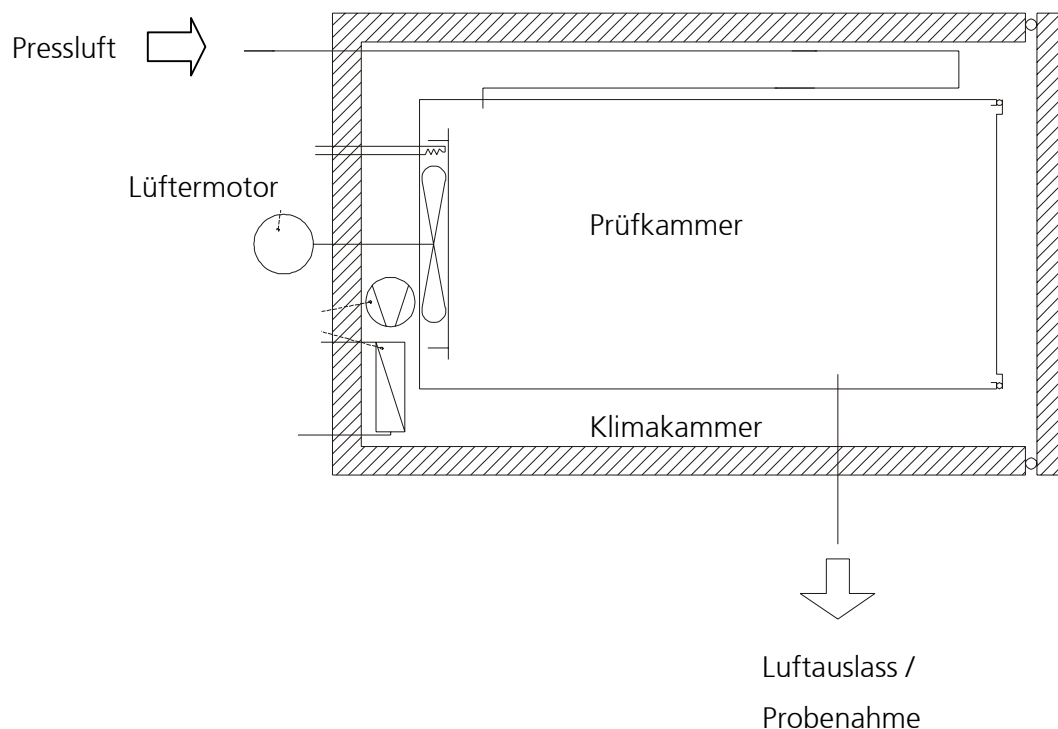


Abb. 6: Darstellung der 1 m³-Kammer

3.6 WEITERE MESSMETHODEN

3.6.1 IR-Spektroskopie

Zur Verfolgung der Aushärtung eines PUR-Klebstoffs wird die Zunahme der Urethanbanden mit FT-IR-Spektroskopie mit photoakustischer Messzelle verfolgt (**Tab. 18**). Dabei wird über einen Zeitraum von 360 min alle 10 min ein Spektrum aufgenommen.

Tab. 18: FT-IR-Spektrometer

Gerät	Bruker IFS 66/S
Photoakustikzelle	MTEC Model 300
Wellenlänge	1728 cm ⁻¹ (Urethanbande)

3.6.2 Rheometrie

Zur Verfolgung der Viskosität der 2 K-Richtrezeptur während der Aushärtung wird eine Messung in dynamischem Modus am Rheometer durchgeführt. Für eine genauere Untersuchung der ersten 60 min der Aushärtung wird eine Messung in Rotation vorgenommen. Die Parameter sind in **Tab. 19** dargestellt.

Tab. 19: Parameter der Rheometermessungen

Gerät	ARES V, Rheometrics Scientific
<i>Messzeit 60 – 320 min</i>	
Geometrie	parallele Platten, Ø 10 mm, Spalt 1 mm
Frequenz	1 Hz
Auslenkung	3 bis 0,05 %, nachgeregelt
<i>Messzeit 0 – 60 min</i>	
Geometrie	parallele Platten, Ø 50 mm, Spalt 0,5 mm
Schergefälle	5 s ⁻¹ , Rotation

3.6.3 Luftgeschwindigkeitsmessungen

Zur Bestimmung der Luftgeschwindigkeit in der Laborkammer wird ein thermisches Anemometer Airflow TA 2 der Fa. Müller Messinstrumente GmbH, Meckenheim, verwendet.

3.7 ENTSORGUNG VON LABORABFÄLLEN

Die im gesamten Labor anfallenden Spüllösungen und nicht ausreagierten Kleb- und Rohstoffe werden über den allgemeinen Entsorgungsweg des Instituts für Sonderabfälle der Sondermüllverbrennung zugeführt. Ausgehärtete Klebstoffe werden in den Restmüll gegeben. Benutzte Pasteurpipetten und Glasbruch werden nach Spülen mit 2-Butanon dem Glasabfall zugeführt. Aus den HPLC-Eluentenabfällen wird am Rotationsverdampfer das Wasser-Acetonitril in seiner azeotropen Zusammensetzung abdestilliert und für eine destillative Aufreinigung an der Universität bereitgestellt. Die dabei zurückbleibende wässrige Phase wird über das Abwasser entsorgt.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 ENTWICKLUNG EINER ANALYTISCHEN METHODE FÜR DIE ISOCYANATANALYTIK

Luftprobenahme für die Isocyanatanalytik

Die Erfassung der Diisocyanate erfolgt in Anlehnung an die OSHA-Methode 42 bzw. 47 (1989) mit dem Derivatisierungsreagenz 1-(2-Pyridyl)piperazin (2PP). In kinetischen Untersuchungen mit Phenylisocyanat (PhI) zeigt sich für 2PP eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit und somit gute Unterdrückung der Nebenreaktion mit Wasser. WU et al. (1991) bzw. STREICHER et al. (1996) ermitteln bei einem Vergleich verschiedener Derivatisierungsreagenzien relative Reaktionsgeschwindigkeiten in der Reihenfolge 100:98:49:≤10⁻⁵ (MOPP: TRYP: 2PP: H₂O).

Zur Probenahme werden dotierte Glasfaserfilter (Dotierung: 1 mg 2PP pro Filter) in Kartuschen mit einem Durchmesser von 37 mm (WANG 1998) benutzt. Bei Analyse sehr flüchtiger Isocyanate können bis zu drei Filter in eine Kartusche eingebracht werden, wobei durch separate Analyse des letzten Filters der Durchbruch bestimmt werden kann. Bei Klebstofftemperaturen > 100 °C wird das Durchbruchfilter in einer zusätzlichen Kartusche außerhalb der Kammer angebracht, da bei den innenliegenden Filtern bei diesen Temperaturen erhöhte Durchbrüche festzustellen sind (s. **Abb. 5, Kap. 3.5.1**).

Die Probenahme erfolgt mit einem Volumenstrom von 1 L/min. Daraus errechnet sich eine Luftgeschwindigkeit am Filter von 1,6 cm/s. EICKELER (1990a) stellt bei identischen Filterkassetten eine gleichmäßige örtliche Verteilung der Isocyanate und damit auch der Luftgeschwindigkeiten auf dem Glasfaserfilter fest.

Die Elution der Filter mit Acetonitril (ACN):Dimethylsulfoxid (DMSO) 9:1 (v/v) erfolgt unmittelbar nach der Probenahme. KAROLEY (1998) gibt signifikante Verluste von MDI auf imprägnierten Glasfaserfiltern nach 1 bis 4 Tagen trockener Lagerung an. In Lösung zeigen die Derivate hohe Stabilität. So konnten SCHULZ UND SALTHAMMER (1998) keine Verluste von MDI-PP in Lösung bei einer Lagerung bei 20 °C über 700 h unter Tageslicht nachweisen. Speziell bei Aerosolbildung kann ein lokaler Verbrauch des Reagenzes zustande kommen, der bei der Lösungsmittel-elution aufgehoben wird (WU et al. 1991, RUDZINSKI et al. 1995).

Chromatographie

Bei der angewandten HPLC-Methode wird der Gradient so optimiert, dass eine möglichst weitgehende Trennung der verschiedenen Derivate bei geringer Störung durch das Derivatisierungsreagenz möglich ist. Die Trennung der beiden Isomere 2,4'- und 2,2'-MDI

gelingt in dieser Methode nicht. SCHREYER et al. (1989) beschreiben eine nur für diese Isomere speziell angepasste Trennung auf einer Normalphase.

In der Fluoreszenzdetektion wird zwischen der 2. und 6. Minute eine unempfindlichere Anregungswellenlänge ($\lambda_{\text{Anregung}}=340 \text{ nm}$) geschaltet, um eine Überladung des Elektronenvervielfachers durch die hohe Menge an eluierendem Derivatisierungsreagenz zu verhindern. Der FLD zeigt lineares Ansprechverhalten (Korrelationskoeffizienten $r^2 > 0,996$) bis Konzentrationen von 0,1 - 0,25 $\mu\text{g/mL}$ je nach Isocyanat. Bei Konzentrationen oberhalb kann über den UV-Detektor quantifiziert werden, der lineares Ansprechverhalten (Korrelationskoeffizienten $r^2 > 0,998$) bis 60 $\mu\text{g/mL}$ zeigt.

In der empfindlicheren Fluoreszenzdetektion kann mit Hilfe der entwickelten Methode trotz des hohen Überschusses an Derivatisierungsreagenzes eine weitgehende Rückkehr des Detektorsignals zur Basislinie im Retentionszeitbereich der Analyte erreicht werden. Die Nachweisgrenze (Signal:Rauschverhältnis 3:1) ist im Falle einer Realprobe mit 0,5 - 2,5 ng/mL nur geringfügig höher als bei Betrachtung eines 2PP freien Standards mit 0,1 - 0,5 ng/mL (**Abb. 7**). Mit Hilfe der Fluoreszenzdetektion geben SCHULZ UND SALTHAMMER (1998) eine Nachweisgrenze von 2,2 ng/mL für 4,4'-MDI an, während in der OSHA (1989) 9,75 ng/mL angegeben werden.

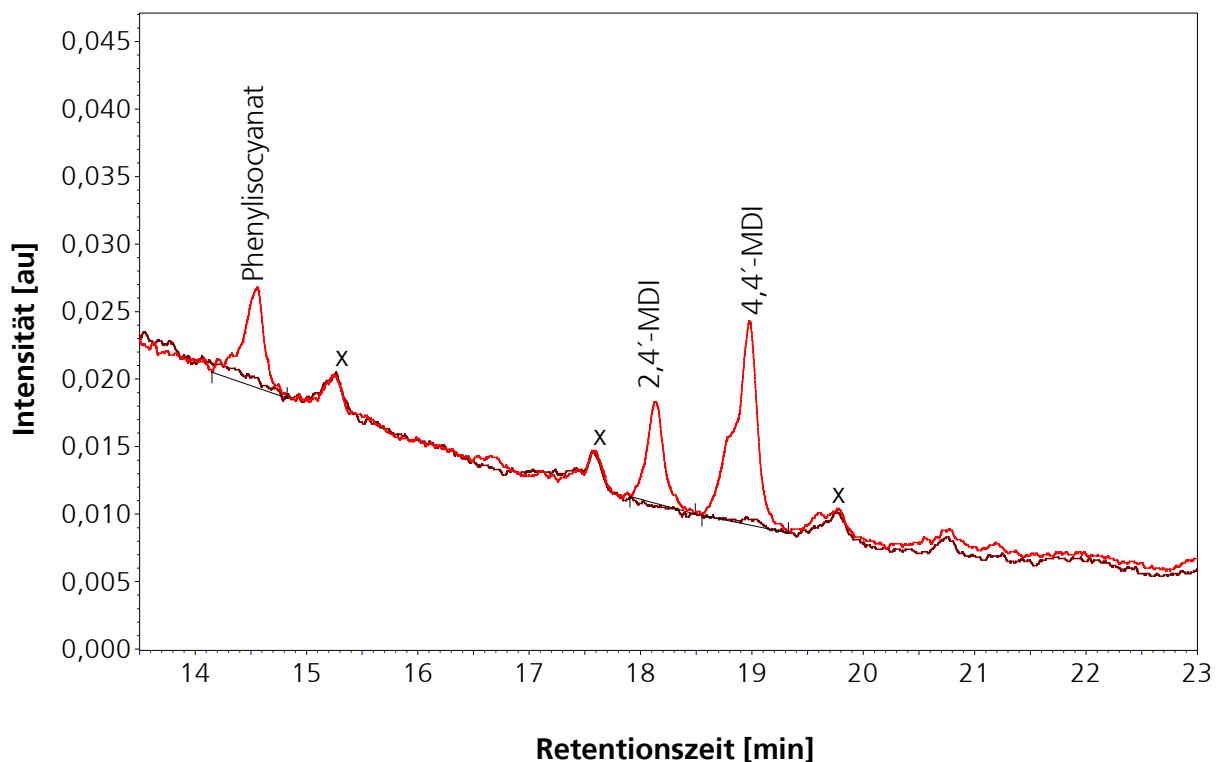


Abb. 7: HPLC-Chromatogramme (FLD) einer nachträglich dotierten (1 ng/mL Standard A) und einer undotierten Kammerblindprobe (30 min Probenahme), x=Störsignale aus HPLC-Eluent und Kammer

Die in **Abb. 7** markierten Störsignale treten in allen Läufen auf und sind wahrscheinlich auf geringe Spuren fluoreszierender Substanzen im benutzten Wasser zurückzuführen, die durch Anwendung einer Gradientenmethode als Peaks erscheinen. Bei den üblicherweise auftretenden Isocyanatkonzentrationen von $> 10 \text{ ng/mL}$ sind diese nicht von Bedeutung. Das Detektoransprechverhalten für die verschiedenen Isocyanatderivate liegt nah beieinander (Responsefaktoren (RF): 3000 bis 8000 au $\text{mL}/\mu\text{g}$). SALTHAMMER et al. (1997) beschreiben für TDI-, MDI- und HDI-Derivate von 2PP molare Absorptionskoeffizienten von 34.000 bis 84.000.

4.2 CHARAKTERISIERUNG DER AUSGASUNGSAPPARATUR IM LABORMABSTAB

Die Konstruktion der in **Kap. 3.5.1** beschriebenen Ausgasungskammer hat zum Ziel, durch kleines Kammervolumen und Nähe des Probenahmefilters zur Probe eine hohe Wiederfindung der reaktiven Isocyanate im statischen Experiment zu erreichen und somit aus den Analyseergebnissen direkt Zugang zu der Ausgasungsrate, also der Menge ausgasender Isocyanate pro Zeiteinheit zu bekommen. Die Luftgeschwindigkeit und die Luftwechselrate ($27,9 \text{ h}^{-1}$) werden in allen Experimenten konstant gehalten. Die Luftgeschwindigkeit im Abstand von 0,5 cm von der Klebstoffoberfläche liegt im Bereich von 3 bis 8 cm/s und in der gesamten Kammer zwischen 0,5 und 15 cm/s. Es ist daher nicht von ausgeprägten Totzonen in der Kammer auszugehen. Am Ort des Eintritts der Zuluft in die Kammer herrscht eine Luftgeschwindigkeit von 15 cm/s, die nach ca. 1,5 cm auf die typischen Kammerwerte von $< 8 \text{ cm/s}$ abnimmt. Eine Kurzschlussströmung vom Lufteinlass zum Probenahmefilter sollte daher nicht vorliegen.

Die Anbringung des Filters in der Kammer verhindert Abreaktion der Isocyanate in engen Rohrquerschnitten auf dem Weg zum Filter. In Zusatzuntersuchungen zeigen Messungen über dem MDI- Richtrezepturrohstoff 1 mit eingegrenztem Querschnitt vor der Kartusche ($\varnothing = 4 \text{ mm}$) niedrigere Werte als bei Probenahme mit offener Kartusche (s. **Anh. Tab. 3**).

Wiederfindung

Zur Bestimmung der Wiederfindung werden HDI und MDI ausgewählt, da sie zwei Extreme darstellen: HDI kann als flüchtiges und relativ unreaktives Diisocyanat (aliphatisch) aufgrund möglicher Durchbrüche für eine Gesamterfassung als kritischste Komponente angesehen werden (SCHMIDTKE 1992), während bei MDI wegen seines niedrigen Dampfdrucks und hoher Reaktivität Verluste durch Adsorption bzw. Abreaktion auftreten können.

Zur Bestimmung der Wiederfindung im statischen Experiment werden jeweils definierte Mengen des Diisocyanats in Dichlormethan in der 2 h vorkonditionierten Ausgasungskammer

in die Probenschale dotiert. Nach Verschließen der Kammer wird die Heizplatte auf 100 °C (HDI) bzw. 150 °C (MDI) zur vollständigen Verdampfung aufgeheizt. Zusätzlich werden Direkt-Dotierungen der Filter zur Überprüfung der Methode durchgeführt.

Für HDI werden Wiederfindungen von 78 bis 93 % (Mittelwert: 85 ± 6 %) ermittelt (s. **Anh. Tab. 1**). HANUS et al. (1988) ermitteln in einer Kammer Wiederfindungen von 76 bis 97 % bei Verdampfung von HDI aus Teflongefäßen. In den hier durchgeführten Experimenten können keine eindeutigen Trends der Verluste bei Verdampfung aus Glas-, Alu- und Teflongefäßen festgestellt werden. Bei waagerechter Anbringung des Filters an einem Ende der Kammer sinkt die Wiederfindung auf Werte unter 40 % (**Anh. Tab. 1**).

Die Wiederfindungen für MDI liegen im Bereich von 67 bis 82 % (s. **Anh. Tab. 1**). Die etwas geringeren Wiederfindungen sind wahrscheinlich auf eine nicht vollständige Verdampfung oder eine Reaktion des MDI bei 150 °C zurückzuführen.

Bei Benutzung angefeuchteter Luft (> 60 % rel. Luftfeuchtigkeit) treten keine erniedrigten Wiederfindungen auf. Dies steht im Einklang mit Angaben aus der Literatur: Zum einen ergeben Untersuchungen zur Halbwertszeit von Isocyanaten in der Gasphase, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von TDI mit Wasser in Luft gering ist (HOLDREN et al. 1984, GILBERT 1987). Zum anderen zeigen die oben aufgeführten Angaben zum Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen 2PP und Wasser von $49:10^{-5}$ (WU et al. 1991, WANG 1998), dass eine Konkurrenz durch Feuchte auf dem Filter weitgehend auszuschließen ist. Hingegen sind in der Literatur Verluste bei Konkurrenz durch Amine in der zu untersuchenden Luft beschrieben (HANUS et al. 1988, WU et al. 1991).

Bei direkter Dotierung der Filter ergeben sich sowohl für HDI als auch MDI Wiederfindungen von 97 bis 105 % (**Anh. Tab. 1**).

Durchbruch

Durchbruchuntersuchungen werden an HDI vorgenommen. Da die Reaktion mit 2-PP auf dem Filter als der entscheidende Schritt angesehen werden kann, wird HDI als das flüchtigste und unreaktivste der Diisocyanate für Durchbruchbestimmungen ausgewählt. In Wiederfindungsversuchen, bei denen 200 µg HDI in die Kammer dotiert werden, treten Durchbrüche des ersten Filters von ≥ 40 % auf (**Anh. Tab. 1**). Bei Dotierung von 50 µg HDI sinken diese auf ≤ 5 %. Der Überschuss des 2PP auf dem Filter scheint bei 200 µg HDI für eine vollständige Erfassung nicht mehr ausreichend zu sein.

Bei allen Messreihen wird bei mindestens einer Probe eine Durchbruchbestimmung zur Kontrolle durchgeführt. Werden dabei Durchbrüche $> 10\%$ ermittelt, wird die Messreihe mit

einem zusätzlichen Durchbruchfilter wiederholt. Ein Einfluss von Durchbrüchen auf Messergebnisse ist damit auszuschließen.

4.3 UNTERSUCHUNGEN ZUR ISOCYANATAUSGASUNG AUS PUR-ROHSTOFFEN

Zur grundlegenden Untersuchung und zum näheren Verständnis der Ausgasung von Isocyanaten aus Klebstoffen werden die lösungsmittelfreien Isocyanatrohstoffe der Richtrezepturklebstoffe in der Ausgasungskammer bei Variation verschiedener Umgebungsparameter untersucht. Die Richtrezepturklebstoffe stellen Klebstoffe bekannter Zusammensetzung dar, deren Untersuchung als Grundlage für die weiteren Messungen dienen soll.

4.3.1 Dauer der Isocyanatausgasung aus einem PUR-Rohstoff

In **Abb. 8** sind die Ergebnisse einer Ausgasungsuntersuchung aus dem Richtrohstoff 3 über einen Zeitraum von 18 h dargestellt. Die Probenahme erfolgt über die angegebenen Zeiträume.

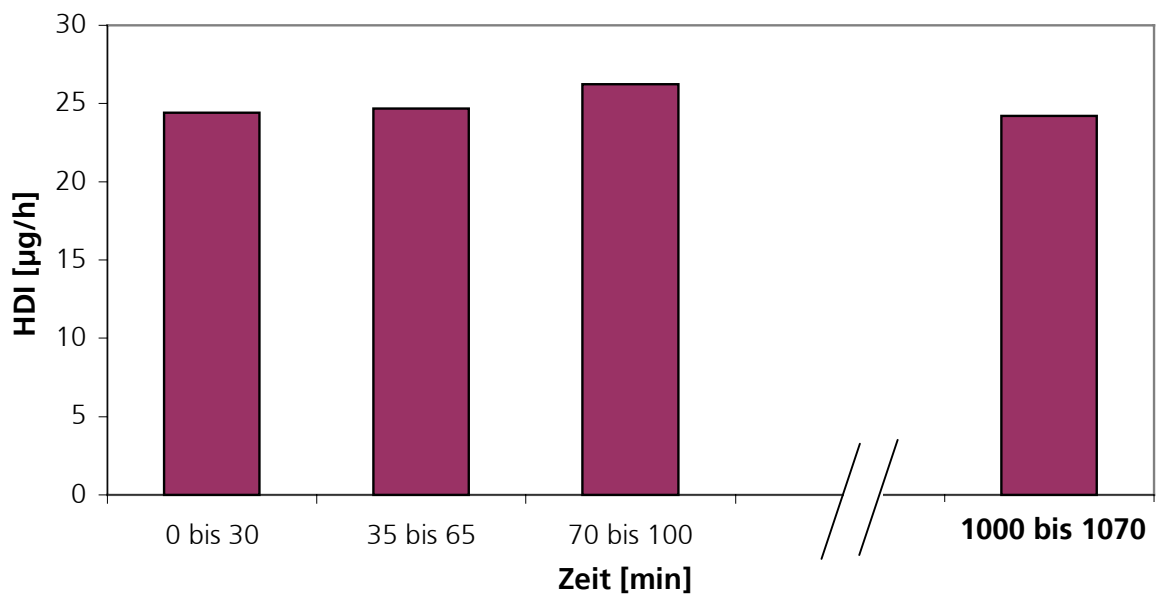


Abb. 8: Ausgasung aus Richtrohstoff 3 über die Zeit bei 60 °C / <20 % rel. Luftfeuchtigkeit / 47,8 cm² Oberfläche

Es zeigt sich bei einer Temperatur von 60 °C, dass die Ausgasung über 18 h konstant bleibt. Eine wesentliche Verarmung der Probe ist nicht zu erwarten, da die errechnete Menge des in der Messzeit emittierten HDI mit 420 µg nur 5 % des in der Probe vorhandenen HDI beträgt. Bei Rohstoffen, die auf schwerer flüchtigen Isocyanaten wie z.B. MDI basieren, ist von einer noch geringeren Gehaltminderung über die Zeit auszugehen.

Es zeigt sich, dass Isocyanatrohstoffe unter trockener Luft über die Dauer eines üblichen Experiments von weniger als 10 h als konstante Ausgasungsquelle angesehen werden können. Wiederholung von Ausgasungsmessungen aus verschiedenen Rohstoffen in einem Zeitraum von mehreren Stunden zeigen sehr gute Reproduzierbarkeit mit relativen Standardabweichungen im Bereich von 1,4 bis 4,3 % (s. **Anh. Tab. 4**).

4.3.2 Einfluss der Kleb- bzw. Rohstoffoberfläche auf die Isocyanatausgasung

Zur Untersuchung des Einflusses der Klebstoffoberfläche auf die pro Zeiteinheit ausgegasende Menge an Isocyanat (Ausgasungsrate), wird in einem Experiment die Oberfläche des HDI-basierten Richtrohstoffs 3 variiert.

Dazu wird eine mit dem Rohstoff gefüllte Aluschale (rechteckig, Grundfläche: 172 cm²) in die Kammer bei 40 °C Rohstofftemperatur eingebracht. Durch verschieden starkes Neigen der Kammer wird eine Ausbreitung des Rohstoffs auf verschieden großen Teilflächen der Schale zugelassen und damit die Oberfläche des Rohstoffs variiert. Die nicht exakt gerade Flüssigkeitskante ergibt dabei einen Fehler der Flächenangabe von ca. ± 6 cm².

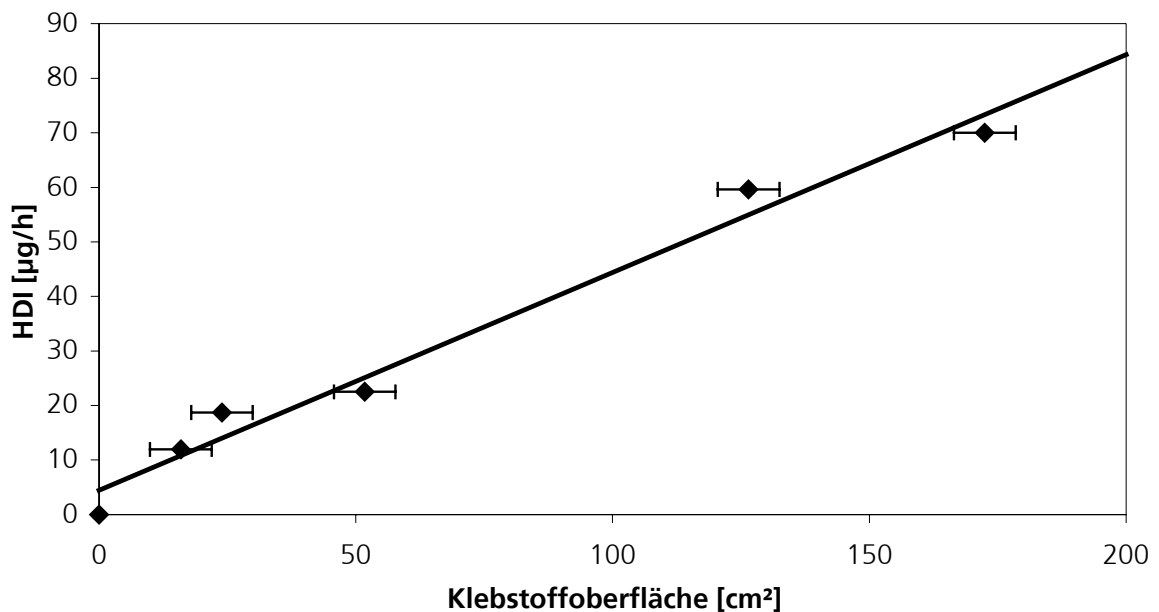


Abb. 9: Ausgasungsrate in Abhängigkeit von der Substratoberfläche

Wie in **Abb. 9** zu erkennen, ergibt sich innerhalb der Fehlergrenzen der Analytik und der Flächenbestimmung eine Proportionalität der Ausgasungsrate mit der Oberfläche des Rohstoffs (Korrelationskoeffizient $r = 0,989$).

In einem weiteren Experiment, bei dem die Rohstoffeinwaage bei konstanter Oberfläche variiert wird, kann kein Einfluss der Filmdicke festgestellt werden (s. **Anh. Tab. 2**).

Daher ist eine Normierung der Ausgasungsrate auf die Kleb- bzw. Rohstoffoberfläche für die Messungen in der Kammer zulässig. Sie wird angegeben als Area Specific Emission Rate (SERA) in [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$] (SALTHAMMER 1999). Sie ist in dem verwendeten Versuchsaufbau unter oben angegebener Wiederfindung direkt aus der Messung zugänglich und muss nicht wie bei der Messung in vollständig durchmischten Kammern über die ermittelte Kammerkonzentration errechnet werden.

Für die Richtrezepturrohstoffe ergeben sich die in **Tab. 20** aufgeführten spezifischen Ausgasungsraten bei einer Rohstofftemperatur von 50 °C. Für eine nähere Charakterisierung der Richtrezepturrohstoffe 1-3 sind in **Anh. Abb. 1-3** die HPLC-Chromatogramme aufgeführt.

Tab. 20: Ausgasungsraten bei 50 °C und Monomergehalt der Richtrezepturrohstoffe

Rohstoff	Isocyanat	SERa [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$]	Monomergehalt [gew%]
Richtrohstoff 1 (Desmodur VKS)	4,4'-MDI	513	18,7
Richtrohstoff 2 (Desmodur E 23K)	2,4'-MDI	1550	15,4
	4,4'-MDI	578	14,9
Richtrohstoff 3 (Desmodur DA)	HDI	2600	0,082

Die erhaltenen Ausgasungsraten zeigen, dass HDI als das flüchtigste der drei Diisocyanate die höchsten Ausgasungsraten zeigt trotz geringerem Monomergehalts im Rohstoff. Bei dem Vergleich der beiden Isomeren des MDI zeigt sich eine höhere Ausgasungsrate des asymmetrischen 2,4'-MDI trotz fast gleichen Gehalts beider Isomere im Rohstoff. Dies ist auf einen höheren Dampfdruck des 2,4'-MDI zurückzuführen. ULRICH (1996) gibt für die Isomere 2,2'-MDI, 2,4'-MDI und 4,4'-MDI Siedepunkte von 142, 152 und 161 °C bei 0,7 hPa an.

4.3.3 Einfluss des Aussendruckes auf die Isocyanatausgasung

Um zu untersuchen, ob der Aussendruck einen Einfluss auf die spezifische Ausgasungsrate hat, wird der gesamte Versuchsaufbau inklusive Probenahmepumpe in eine regulierbare Vakuumkammer (410 x 410 x 410 mm) verlagert und die Ausgasungsrate von HDI aus Richtrohstoff 3 bei verschiedenen Drücken untersucht. Die Ergebnisse des Experiments sind in **Abb. 10** dargestellt.

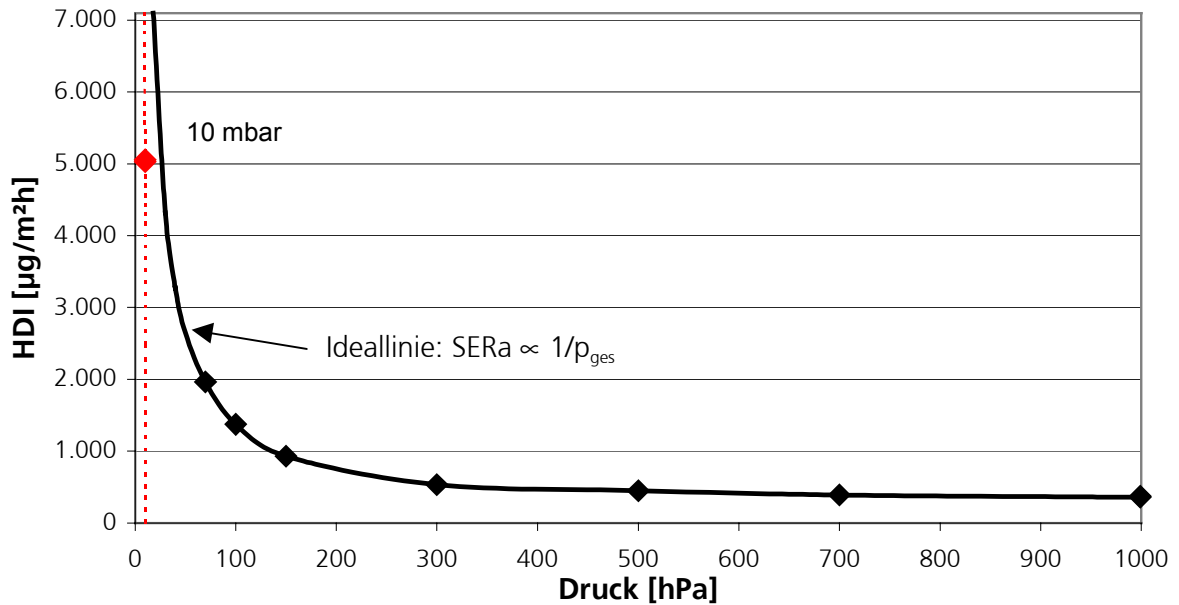


Abb. 10: HDI-Ausgasung aus Richtrohstoff 3 bei Variation des Drucks, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Es zeigt sich ein Anstieg der Ausgasungsrate bei Erniedrigung des Aussendrucks. Die Existenz eines Einflusses des Aussendrucks weist darauf hin, dass die Ausgasung aus dem Rohstoff unter Gasphasenkontrolle abläuft. Bei Vorliegen einer internen Diffusionslimitierung, d.h. bei Übergangswiderstand in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht, wäre kein Einfluss bei Druckerniedrigung zu erwarten, da die Diffusion in kondensierter Phase nahezu druckunabhängig ist.

Für eine detailliertere Betrachtung des vorliegenden Ausgasungsmechanismus ist in **Abb. 11** der Konzentrationsverlauf nach dem Filmmodell für den Fall der Gasphasenlimitierung dargestellt (SCHLÜNDER 1996).

Ist der Übergang des Monomers gasphasenkontrolliert, besteht kein Konzentrationsgradient in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht, so dass keine Verarmung an Monomer an der Rohstoffoberfläche auftritt. Unmittelbar an der Phasengrenzfläche werden für die Abhängigkeit der Monomerkonzentrationen in Rohstoff und Gasphase thermodynamische Verhältnisse angenommen. Im Falle kleiner Monomergehalte sollte sich diese Abhängigkeit z.B. durch das Gesetz nach Henry beschreiben lassen, das für stark verdünnte Lösungen gilt (s. **Kap. 4.3.6**).

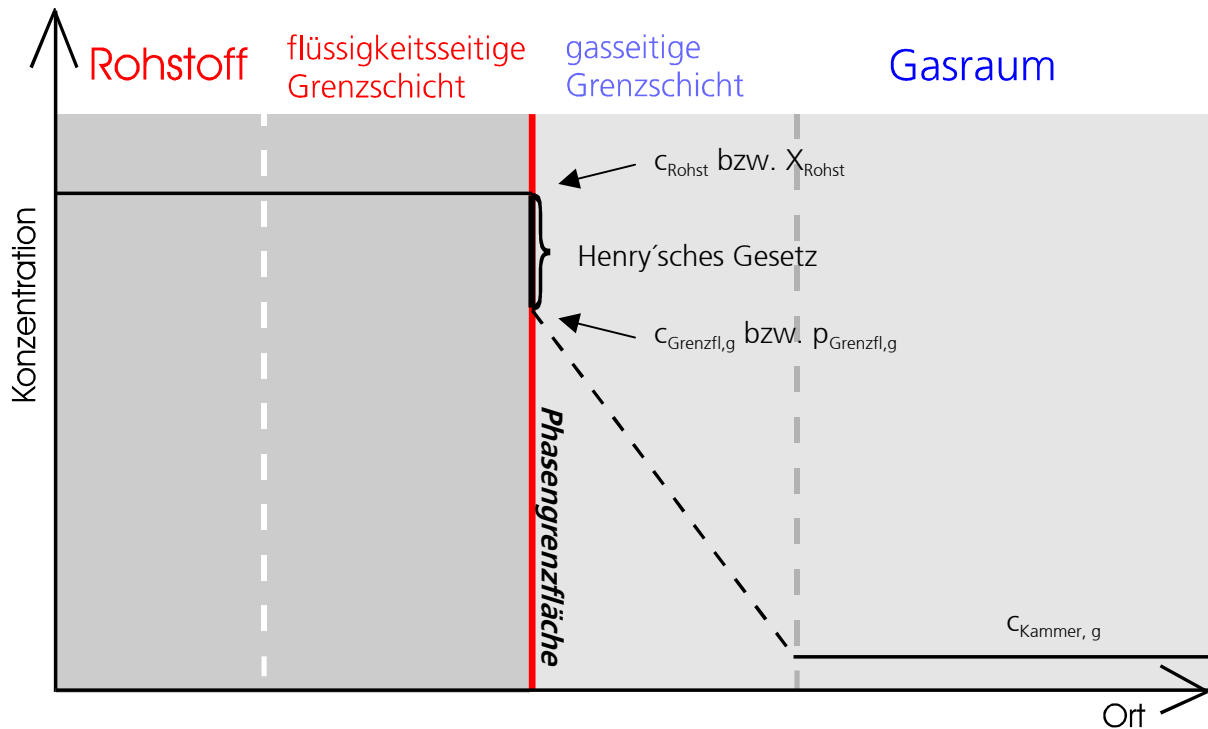


Abb. 11: Darstellung des Filmmodells bei gasphasenlimitierter Verdampfung

Innerhalb der gasseitigen Grenzschicht lässt sich der Diffusionsstrom unter der vereinfachten Annahme eines linearen Konzentrationsprofils nach dem 1. Fick'schen Gesetz beschreiben, nach dem die Ausgasungsrate (Massestrom) dem Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht proportional ist (Gl. 17).

$$SERa = D \cdot \frac{(c_{Grenzfl,g} - c_{Kammer,g})}{\delta} \quad \text{Gl. 17}$$

mit	SERa	= spezifische Ausgasungsrate [$\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$]
	D	= Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \text{h}^{-1}$]
	$c_{Grenzfl,g}$	= Gaskonzentration des Monomers an Grenzfläche [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
	$c_{Kammer,g}$	= Monomer-Konzentration in der Kammer [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
	δ	= Dicke der Diffusionsschicht [m]

Für weitere Betrachtungen des Massestroms wird angenommen, dass die Konzentration in der Kammer gegenüber der Gaskonzentration an der Grenzfläche zu vernachlässigen ist, d.h. $c_{Grenzfl,g} \gg c_{Kammer,g}$ bzw. $(c_{Grenzfl,g} - c_{Kammer,g}) \approx c_{Grenzfl,g}$. Diese Annahme ist bei der in der Laborkammer eingestellten Luftwechselrate von 28 h^{-1} berechtigt. $c_{Grenzfl,g}$ ist identisch mit der

Gleichgewichtskonzentration, die sich ohne Luftwechsel in der Kammer einstellt unter Aufhebung des oben aufgeführten Konzentrationsgradienten.

Es ergibt sich somit Proportionalität der Ausgasungsrate zu der Gaskonzentration an der Oberfläche (Gl. 18). Damit ist eine Verknüpfung zwischen der zeitabhängigen und makroskopisch messbaren spezifischen Ausgasungsrate und der thermodynamischen Größe der Oberflächenkonzentration $C_{\text{Grenzfl.,g}}$ geschaffen.

$$SERa = \frac{D}{\delta} * (c_{\text{Grenzfl.,g}}) \quad \text{Gl. 18}$$

Der Partialdruck des Monomers an der Oberfläche des Rohstoffs ($p_{\text{Grenzfl.,g}}$) ist entsprechend Gl. 19 proportional zu der Luftkonzentration des Monomers.

$$c_{\text{Grenzfl.,g}} = \frac{M_i}{p_{\text{ges}} * V_M} * p_{\text{Grenzfl.,g}} \quad \text{Gl. 19}$$

$p_{\text{Grenzfl.,g}}$	= Partialdruck des Monomers an Phasengrenzfläche
p_{ges}	= Aussendruck
M_i	= Molmasse des Monomers
V_m	= Molares Gasvolumen

Die Untersuchung zur Druckabhängigkeit der Ausgasungsrate stellt eine Variation des Aussendrucks bei konstantem Partialdruck des Monomers ($p_{\text{Grenzfl.,g}} = \text{konst.}$) dar (Gl. 20).

$$c_{\text{Grenzfl.,g}} \propto \frac{p_{\text{Grenzfl.,g}}}{p_{\text{ges}}} \wedge p_{\text{Grenzfl.,g}} = \text{konst.} \quad \text{Gl. 20}$$

In **Abb. 12** ist der reziproke Zusammenhang für den Bereich von 70 bis 1000 hPa als Auftragung der spezifischen Ausgasungsrate gegen $1/p_{\text{ges}}$ dargestellt.

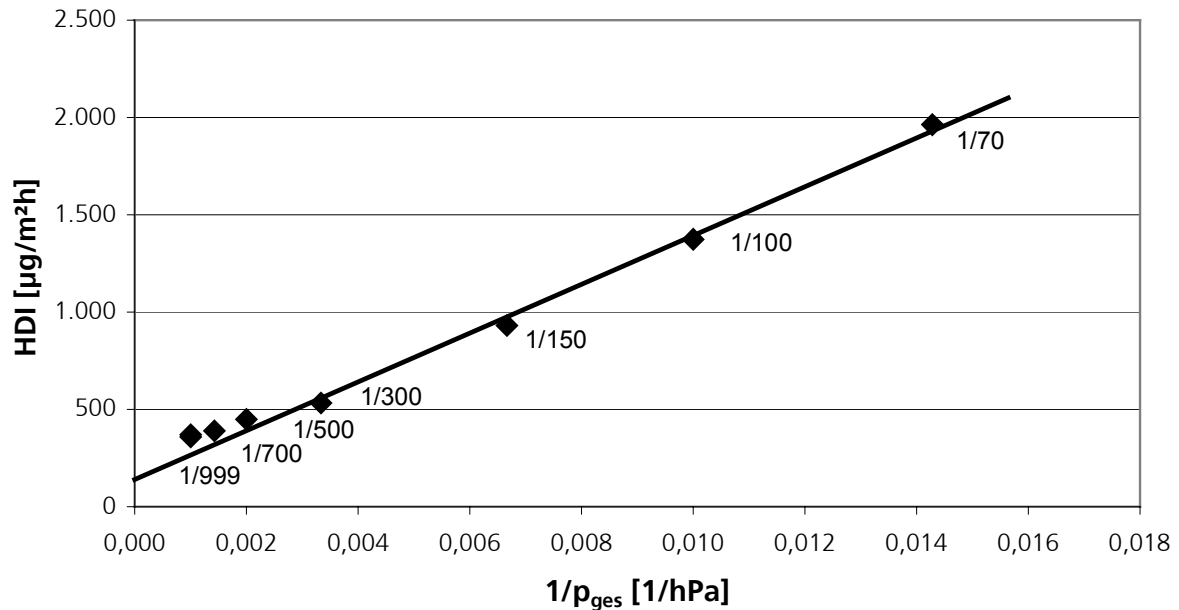


Abb. 12: Darstellung der Druckabhängigkeit der Ausgasung gegen $1/p_{ges}$

Die dargestellten Messwerte zeigen einen linearen Verlauf im dargestellten Druckbereich (Korrelationskoeffizient $r=0,997$). Durch das Experiment kann die Gültigkeit des in Gl. 18-20 dargestellten Zusammenhangs sehr gut bestätigt werden. Es bestätigen sich somit auch die im Fick'schen Gesetz eingeführten Näherungen und die Annahme, dass die Verdampfung unter Gasphasenkontrolle verläuft. Die Ergebnisse sollten eine Vorhersage der Ausgasungsrate für andere Drücke zulassen.

In der **Abb. 12** ist im Bereich hoher Drücke eine Abweichung der Messwerte zu höheren Ausgasungsraten zu erkennen. Eventuell ist hier die Annahme eines konstanten HDI-Partialdrucks nicht mehr gültig. Dies könnte auf eine Druckabhängigkeit des Henrykoeffizienten in diesem Bereich zurückzuführen sein (s. **Kap. 4.3.6**).

Der in **Abb. 12** nicht dargestellte Messwert bei 10 hPa zeigt eine um den Faktor 2,5 niedrigere Ausgasungsrate als von der Linearität her zu erwarten. Der Wert ist in einer Doppelbestimmung bestätigt. Das nicht ideale Verhalten ist in der **Abb. 10** durch die Abweichung dieses Messpunkts von der Idealparabel zu erkennen. Es liegt in diesem Falle ein zumindestens teilweiser Wechsel der Ausgasungslimitierung von der Gasphase in den Rohstoff vor. Die gaseitige Diffusionsgeschwindigkeit nimmt bei Druckerniedrigung stark zu, während der Diffusionskoeffizient im Klebstoff weitgehend unbeeinflusst bleibt. Als Folge tritt bei starker Druckerniedrigung eine Verarmung der Oberfläche auf und die Diffusion des Monomers durch die flüssigkeitsseitige Grenzschicht wird limitierend für den Verdampfungsprozess. Bei weiterer

Druckerniedrigung sollte sich die Ausgasungsrate nicht weiter steigern lassen, die Verdampfungsgeschwindigkeit ist vollständig durch die interne Diffusion bestimmt.

4.3.4 Experiment zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten

Um den Proportionalitätsfaktor D/δ , der auch als Stoffübergangskoeffizient β bezeichnet wird (MEYER 1995), für HDI und MDI nach Gl. 18 zu bestimmen, wird die spezifische Ausgasungsrate aus reinem HDI bzw. MDI bestimmt. In diesem Fall ist der Dampfdruck an der Grenzfläche $p_{\text{Grenzfl},g}$ durch den Eigendampfdruck des HDI p_{HDI}^0 bzw. des MDI p_{MDI}^0 gegeben, welcher aus der Literatur bekannt ist bzw. für die Temperatur errechnet werden kann.

$$\beta = \frac{D}{\delta} = \frac{\text{SERa}_{\text{HDI}}}{c_{\text{Grenzfl},g}} \wedge c_{\text{Grenzfl},g} = \frac{M_{\text{HDI}}}{V_{\text{molar}}} \cdot \frac{p_{\text{HDI}}^0}{p_{\text{ges}}} \quad \text{Gl. 21}$$

SERa _{HDI} (25 °C)	166.000 µg/m ² h	
Standardabweichung	4.000 µg/m ² h (2,4 %)	
Anzahl der Messwerte	4	
Luftdruck p_{ges}	1008 hPa	
p_{HDI}^0 (25 °C)	0,014 hPa	[BG CHEMIE 1997]
M_{HDI}	168,2 g/mol	
V_{molar} (25 °C)	0,0228 m ³ /mol	

Es ergibt sich für HDI folgender Wert für den Stoffübergangskoeffizienten:

$$\beta_{\text{HDI}} = \frac{D_{\text{HDI}}}{\delta} = 1,64 \pm 0,04 \frac{\text{m}}{\text{h}}$$

Für das Experiment zur Variation des Aussendruckes wird damit die HDI-Oberflächenkonzentration bzw. Sättigungskonzentration über Richtrohstoff 3 zugänglich. Sie errechnet sich für Normaldruck von 1013 hPa zu $c_{\text{Grenzfl},g} = 175 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Diese Konzentration sollte sich bei 25 °C als Sättigungskonzentration im Gasraum einer verschlossenen Flasche dieses Rohstoffs einstellen. Der Konzentrationsgradient in der gaseitigen Grenzschicht ist dann aufgehoben.

Aus der kinetischen Gastheorie kann der Diffusionskoeffizient für HDI zu $D_{\text{HDI,Luft}} = 0,161 \text{ cm}^2/\text{s}$ (25 °C, 1013 hPa) berechnet werden (s. **Anh. Ber. 1**). Mit diesem Diffusionskoeffizienten und dem Stoffübergangskoeffizienten $\beta = D/\delta$ kann die Grenzschichtdicke zu $\delta = 2,7 \text{ nm}$ abgeschätzt werden. Dieser Wert liegt unterhalb der errechneten mittleren freien Weglänge von HDI in Luft ($\lambda_{\text{M,HDI}} = 24,3 \text{ nm}$). Das Ergebnis würde bedeuten, dass ein von der Oberfläche

emittiertes HDI-Molekül im Mittel ohne einen Stoß die Grenzschicht verlässt. Dies widerspricht der Annahme einer Existenz einer Grenzschicht. Die Ursache für den niedrigen Wert der Grenzschichtdicke ist vermutlich auf die Vereinfachung zurückzuführen, die durch Annahme eines linearen Konzentrationsprofils in der Grenzschicht zustande kommt. ZHANG et al. (1996a) zeigen, dass mit Hilfe von Diffusionskoeffizienten, die auf Basis physikalischer und fluiddynamischer Stoffeigenschaften berechnet wurden, gute Übereinstimmung mit in Kammermessungen bestimmten Ausgasungsverläufen erreicht werden kann. Auf diese Weise ist eine Vorhersage von Ausgasungsraten ohne ein Experiment möglich.

Für MDI muss das Experiment wegen seines Schmelzpunkts von 39,5 °C (BG CHEMIE 1997) bei 40 °C durchgeführt werden. Der aus der Literatur bekannte Dampfdruck bei 20 °C wird mit Hilfe der Verdampfungs- und Schmelzenthalpie und dem Clausius Clapeyron'sche Gesetzes (Gl. 22, **Kap. 4.3.5**) für 40 °C umgerechnet. Für MDI ergibt sich im Experiment:

$SE_{Ra_{MDI}}(40\text{ °C})$	1.060 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$	
Standardabweichung	50 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ (4,8 %)	
Anzahl der Messwerte	2	
Luftdruck p_{ges}	1011 hPa	
$p_{4,4\text{'-MDI}}^0(20\text{ °C})$	$8 \cdot 10^{-6}$ hPa	[BG CHEMIE 1997]
$p_{4,4\text{'-MDI}}^0(40\text{ °C})$	$1,24 \cdot 10^{-4}$ hPa	
$\Delta H_{verd}(4,4\text{'-MDI})$	$77,8 \pm 2,1$ kJ/mol	[ZALYKIN U. STREPIKHEEV 1966]
$\Delta H_{subl}(4,4\text{'-MDI})$	$105,1 \pm 2,2$ kJ/mol	[LEBEDEV et al. 1977]
M_{MDI}	250,3 g/mol	
$V_{molar}(40\text{ °C})$	0,0239 m^3/mol	

Es ergibt sich für den Stoffübergangskoeffizienten von MDI:

$$\beta_{MDI} = D_{MDI} / \delta = 0,83 \pm 0,09 \frac{m}{h}$$

Die Stoffübergangskoeffizienten von MDI und HDI zeigen um etwa den Faktor zwei abweichende Werte. Dies kann auf die unterschiedliche Größe der Moleküle und damit unterschiedliche Stoßquerschnitte zurückgeführt werden. Die Sättigungskonzentrationen von 4,4'-MDI über dem Richtrohstoff 1 bei 40 °C ergibt sich zu $c_{Grenzfl,g} = 314 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ist aber aufgrund der Temperaturdifferenz und der stark unterschiedlichen Monomerkonzentrationen nicht mit dem Wert für HDI vergleichbar.

4.3.5 Einfluss der Temperatur auf die Isocyanatausgasung

Zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur auf die spezifische Ausgasungsrate werden die Rohstoffe 2 und 3 bei unterschiedlichen Temperaturen in der Ausgaskammer untersucht.

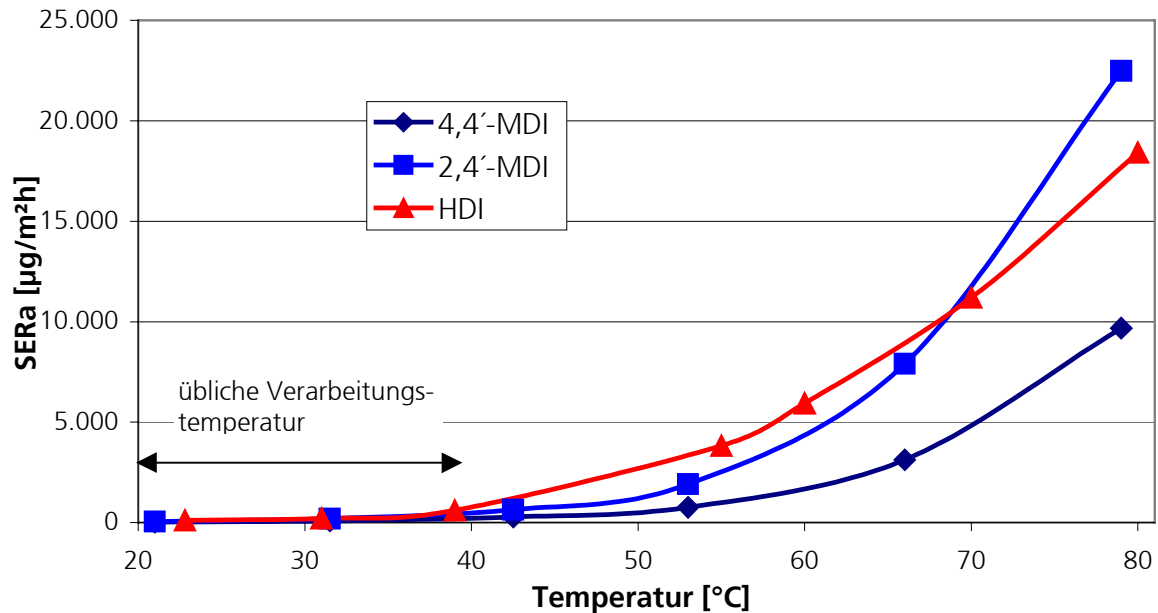


Abb. 13: Spezifische Ausgasungsrate aus den Rohstoffen 1 und 3 bei Variation der Temperatur

Wie in **Abb. 13** zu sehen, zeigt sich eine exponentielle Zunahme der Ausgasungsraten mit der Temperatur. Es ist zu erkennen, dass im Bereich üblicher Verarbeitungstemperaturen der zugehörigen Klebstoffsysteme von 20 bis 40 °C noch kein wesentlicher Anstieg der Ausgasungsmenge vorliegt. Erst ab Temperaturen > 45 °C ist eine deutliche Steigerung der Ausgasung mit der Temperatur zu erkennen. Die ähnlichen Ausgasungsraten von HDI und MDI trotz stark unterschiedlicher Dampfdrücke werden durch die unterschiedlichen Monomergehalte der beiden Rohstoffe hervorgerufen.

Bei logarithmischer Auftragung der Ausgasungsrate gegen den Reziprokwert der Temperatur ergibt sich der in **Abb. 14** dargestellte lineare Zusammenhang.

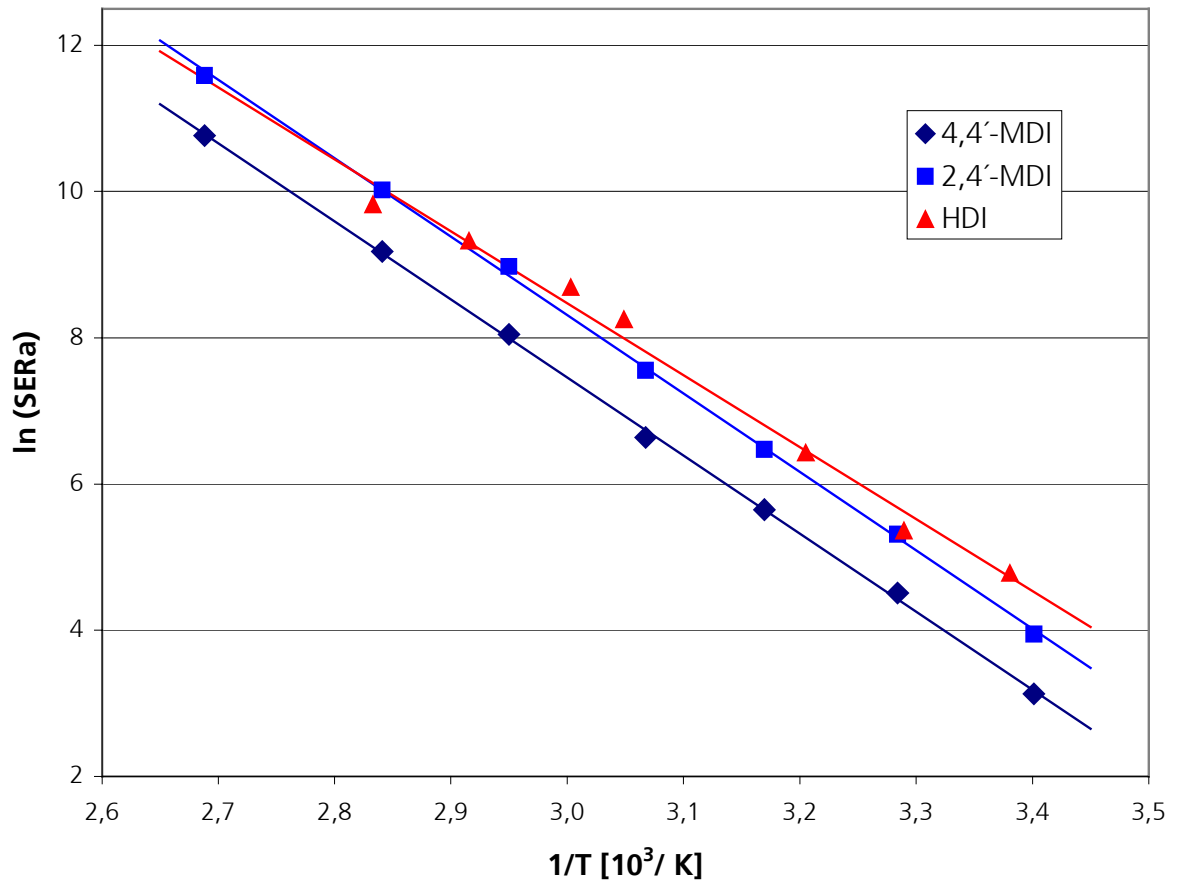


Abb. 14: Auftragung zur Temperaturabhängigkeit nach Clausius Clapeyron

Es ist für die drei untersuchten Diisocyanattypen eine gute Linearität zu erkennen.

Nach dem dargestellten Filmmodell sollte eine Temperaturerhöhung den Dampfdruck der ausgasenden Substanz erhöhen und damit eine Steigerung der Gaskonzentration an der Grenzfläche ($c_{\text{Grenzfl,g}}$) bewirken. Aufgrund der Proportionalität von $c_{\text{Grenzfl,g}}$ zur Ausgasungsrate (Gl. 18) ist mit einer entsprechenden Steigerung der Ausgasungsrate zu rechnen.

Für eine Erklärung des Zusammenhangs zwischen Temperatur und $p_{\text{Grenzfl,g}}$ wird das Clausius Clapeyron'sche-Gesetz herangezogen, welches die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks eines Stoffs beschreibt.

$$\frac{\delta p_{\text{Grenzfl,g}}}{\delta T} = \frac{\Delta H_{\text{verd}}}{T * \Delta V} \quad \text{Gl. 22}$$

ΔH_{verd} = Verdampfungsenthalpie

ΔV = Volumenänderung

Unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes und der Temperaturunabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie im untersuchten Temperaturbereich ergibt sich nach Integration die Vereinfachung Gl. 23 (WEDLER 1987).

$$\ln p_{\text{Grenzfl},g} = -\frac{\Delta H_{\text{Verd}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{Int.} \quad \text{Gl. 23}$$

mit $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \wedge \quad \Delta H_{\text{verd}} \neq f(T)$

Int. = Integrationskonstante
R = allgemeine Gaskonstante

Die experimentell gefundene Linearität mit Korrelationskoeffizienten für MDI $r > 0,999$ und für HDI $r = 0,994$ zeigen sehr gute Übereinstimmung mit dem in Gl. 23 dargestellten Zusammenhang. Zusätzlich zeigen die Ergebnisse, dass die Proportionalität von Ausgasungsrate und Monomerkonzentration an der Phasengrenzfläche $c_{\text{Grenzfl},g}$ über den untersuchten Temperaturbereich gegeben sein muss. Dies ist gleichbedeutend mit einer Temperaturunabhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten β .

Aus der Steigung in obiger Darstellung, in der mit der Ausgasungsrate eine der Grenzflächenkonzentration proportionale Größe aufgetragen ist, ist nach Gl. 24 und 25 die Größe der Verdampfungsenthalpien der Isocyanate aus ihren Rohstoffen zugänglich.

$$\ln(\beta' \times p_{\text{Grenzfl},g}) = -\frac{\Delta H_{\text{Verd}}}{RT} + \text{Int.} \quad \text{Gl. 24}$$

$$\Leftrightarrow \ln p_{\text{Grenzfl},g} = -\frac{\Delta H_{\text{Verd}}}{R} \times \frac{1}{T} + \text{const} \quad \text{Gl. 25}$$

mit $\text{const} = \text{Int.} - \ln \beta'$

Die errechneten Verdampfungsenthalpien ergeben sich zu:

4,4'-MDI	\Rightarrow	$\Delta H_{\text{Verd}} = 88,7 \pm 0,9 \text{ kJ/mol}$
2,4'-MDI	\Rightarrow	$\Delta H_{\text{Verd}} = 89,2 \pm 1,2 \text{ kJ/mol}$
HDI	\Rightarrow	$\Delta H_{\text{Verd}} = 82 \pm 5 \text{ kJ/mol}$

Die ermittelten Werte stellen die Verdampfungsenthalpien der Diisocyanatmonomere aus ihren Rohstoffformulierungen dar. Die beiden Isomere des MDI haben innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Verdampfungsenthalpien, die beide über der Verdampfungsenthalpie des reinen flüssigen 4,4'-MDI von $77,8 \pm 2,1$ kJ/mol (442 K) liegen (ZALYKIN UND STREPIKHEEV 1966). Da das chemische Potenzial einer Substanz in einer Mischung im Allgemeinen von dem der reinen Komponenten abweicht, ist eine vollständige Übereinstimmung nicht zu erwarten. Der Wert für HDI als leichtflüchtigere und vergleichbar polare Komponente liegt niedriger als die Werte von MDI. SOLLINGER (1992) berechnet aus statischen Kammerexperimenten (ohne Luftwechsel) bei verschiedenen Temperaturen für die Ausgasung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (VOC) aus Teppichprodukten aus den erhaltenen Sättigungskonzentrationen die Enthalpien des Verdampfungsprozesses, die er als *Volatilisationsenthalpien* bezeichnet. Er stellt fest, dass die Volatilisationsenthalpien in der gleichen Größenordnung wie die Verdampfungsenthalpien der Reinstoffe liegen. Dies stimmt mit den in dieser Arbeit für 4,4'-MDI-Ausgasungen gemachten Beobachtungen überein. In einer Untersuchung von MEYER (1995) wird der Einfluss der Temperatur auf die Gesamtausgasung organischer Stoffe (TVOC) aus Tiefziehfolien in einem dynamischen Experiment untersucht. Die dabei ermittelte Enthalpiedifferenz beschreibt im Gegensatz zu den hier dargestellten Untersuchungen die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses in der Folie nach Arrhenius, da bei den untersuchten Polymeren eine Limitierung der Verdampfung durch interne Diffusion vorliegt.

4.3.6 Einfluss des Monomergehalts auf die Isocyanatausgasung

Für Untersuchungen zum Einfluss des Monomergehalts auf die Ausgasungsrate werden Modell-Rohstoffe auf HDI- bzw. MDI-Basis mit steigendem Monomergehalt durch Zugabe verschiedener Mengen HDI zu Richtrohstoff 3 bzw. 4,4'-MDI zu Richtrohstoff 1 erstellt und in der Ausgasungskammer untersucht. Dabei erfolgt die Untersuchung für HDI-Rohstoffe im Bereich kleiner Monomergehalte (0,8 bis 10 mg/g) und für MDI-Rohstoffe bei Monomergehalten > 300 mg/g, wodurch jeweils typische Klebrohstoffmonomergehalte wiedergegeben sind.

In **Abb. 15** sind die Ergebnisse eines Experiments dargestellt, bei dem Desmodur DA (Richtrohstoff 3) mit einem HDI-Gehalt von 0,8 mg/g mit verschiedenen Mengen HDI zu höheren Monomergehalten aufgestockt wird. In **Abb. 16** ist der Anfangsbereich < 6 mg/g nochmals vergrößert dargestellt.

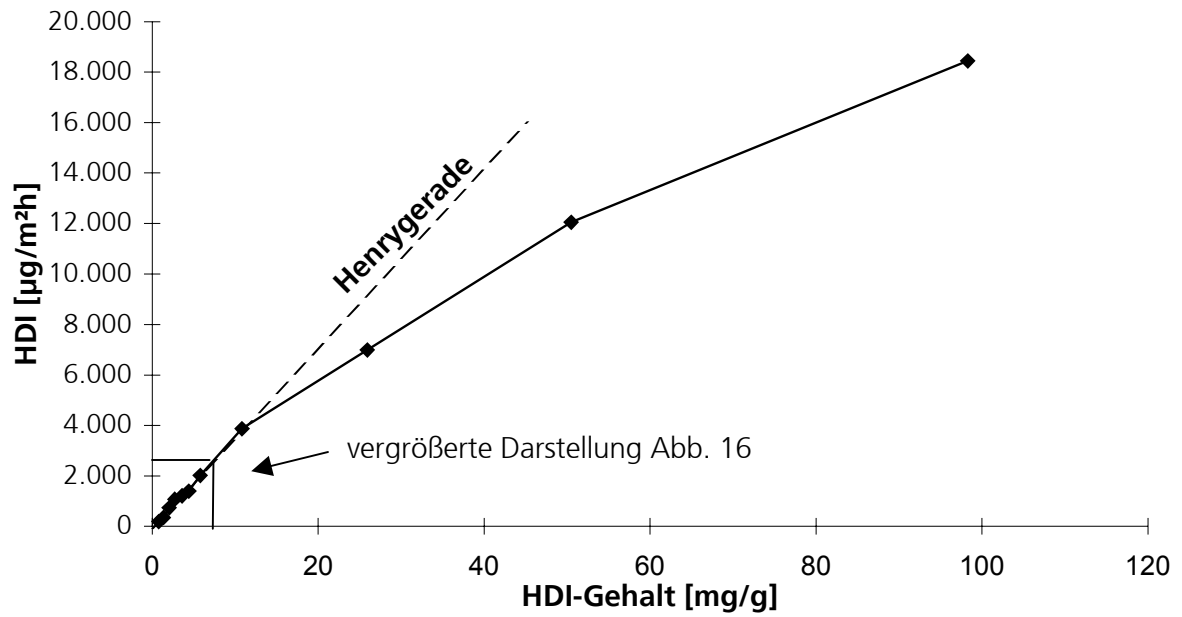


Abb. 15: Ausgasung bei Dotierung von unterschiedlichen Mengen HDI zu Richtrohstoff 3

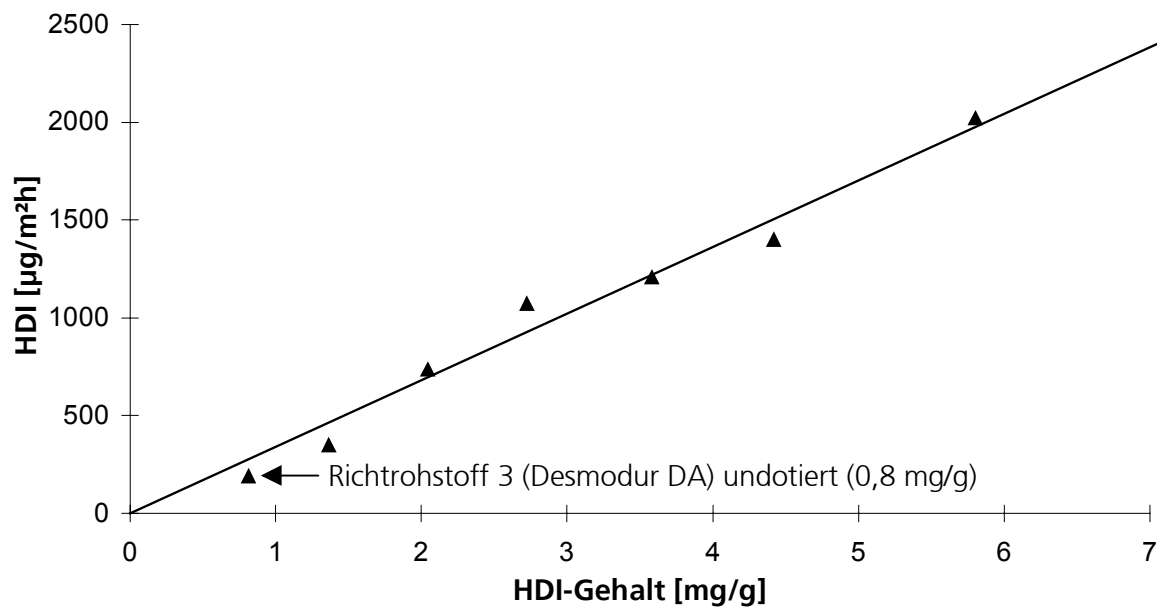


Abb. 16: Monomergehalt im Henry'schen Bereich

Es zeigt sich für kleine Gehalte eine lineare Abhängigkeit, die bei hohen Gehalten zu kleineren Werten hin abknickt.

Für den in diesem Experiment untersuchten Bereich kleiner Monomergehalte ist das Henry'sche Gesetz (Gl. 26) heranzuziehen, das eine Proportionalität zwischen dem Molenbruch des Monomers im Rohstoff X_{Rohst} und dem Dampfdruck ($p_{\text{Grenzfl,g}}$) des Monomers in der Gasphase im Bereich hoher Verdünnung vorhersagt.

$$p_{\text{Grenzfl,g}} = k_{\text{Henry}} * X_{\text{Rohst}} \quad \wedge \quad X_{\text{Rohst}} \rightarrow 0 \quad \text{Gl. 26}$$

$$\begin{aligned} p_{\text{Grenzfl,g}} &= \text{Dampfdruck des Monomers an Phasengrenzfläche} \\ k_{\text{Henry}} &= \text{Henrykoeffizient [hPa]} \\ X_{\text{Rohst}} &= \text{Molenbruch des Monomers im Rohstoff (v/v)} \end{aligned}$$

Die im Experiment ermittelten Ausgasungsraten geben diese Linearität im Bereich von 0 bis 6 mg/g HDI sehr gut wieder. Für die Korrelation wird eine Ursprungsgerade verwendet (Korrelationskoeffizient $r = 0,989$). YANG UND CHEN (1999) benutzen auch das Henry'sche Gesetz für die Vorhersage von VOC-Ausgasungsraten aus Baumaterialien.

Aus der erhaltenen Geradensteigung kann im Filmmodell mit Hilfe des 1. Fick'schen Gesetzes und dem oben ermittelten Stoffübergangskoeffizienten β nach Gl. 27 der Henrykoeffizient bestimmt werden.

$$\begin{aligned} \text{SERA} &= \frac{D}{\delta} * \frac{M_{\text{HDI}}}{V_m} * \frac{p_{\text{Grenzfl,g}}}{p_{\text{ges}}} \quad \wedge \quad p_{\text{Grenzfl,g}} = k_{\text{Henry}} * X_{\text{Rohst}} \quad \text{Gl. 27} \\ &\quad \wedge \quad X_{\text{Rohst}} = \frac{\rho_{\text{HDI}}}{\rho_{\text{Rohst}}} * \text{Gehalt} \left[\frac{\text{m}}{\text{m}} \right] \end{aligned}$$

Für HDI ergeben sich folgende Werte:

$\text{SERA}_{\text{HDI}} / X_{\text{Rohst, bulk}}$ (Steigung)	$0,34 \pm 0,01 \text{ g/m}^2\text{h}$
Korrelationskoeffizient (r)	0,989
Anzahl Messwerte	7
Luftdruck p_{ges}	1015 hPa
ρ_{HDI} (25 °C)	1,05 g/cm ³ [BG CHEMIE 1997]
ρ_{Rohst} (25 °C)	1,2 g/cm ³

Es errechnet sich hieraus ein Henrykoeffizient von:

$$k_{\text{Henry}} = 0,025 \pm 0,001 \text{ hPa}$$

Somit lassen sich im Gültigkeitsbereich des Henry'schen Gesetzes (< 1 Gew%) die Gleichgewichtsdampfdrücke und damit auch die Ausgasungsraten für die Ausgasung von HDI aus Richtrohstoff 3 bei Kenntnis des Monomergehalts vorhersagen. Der Wert des Henrykoeffizienten ist größer als der Dampfdruck von reinem HDI bei 25 °C (0,014 hPa), da eine Verlängerung der oben dargestellten Henrygerade das Abknicken der Ausgasung bei höheren Gehalten nicht berücksichtigt.

Für den Aspekt der Arbeitshygiene ist das erhaltene Ergebnis von Bedeutung, da es angibt, dass im Bereich kleiner Gehalte ein starker linearer Anstieg der Ausgasung mit Erhöhung des Monomergehalts anzutreffen ist.

Der Henrykoeffizient ist u.a. von der Temperatur, der Art des Gelösten und der Art der Matrix, aus der die Ausgasung stattfindet, abhängig (WEDLER 1987). Um zu überprüfen, inwieweit sich der ermittelte Henrykoeffizient auf andere HDI-basierte Systeme übertragen lässt, d.h. wie groß der Einfluss der Art der Matrix ist, wird ein MDI-basierter Rohstoff mit 2,5 mg HDI/g dotiert und die Ausgasungsrate mit dem oben dargestellten Messwert für einen Gehalt von 2,5 mg HDI/g verglichen. Es ergibt sich für den dotierten MDI-Rohstoff eine Abweichung von + 27 % (s. **Anh. Tab. 5**). In einem anderen Experiment werden drei unterschiedliche MDI-basierte Rohstoffe mit gleichen Mengen HDI (25 mg/g) dotiert. Es ergibt sich eine relative Standardabweichung der Ausgasungsraten von 17,5 % (**Anh. Tab. 5**)

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass die Matrix die Ausgasungsrate beeinflusst. Dabei scheint ein Einfluss beim Wechsel zwischen verschiedenen MDI-Rohstoffen geringer auszufallen als der Wechsel von einem HDI- zu einem MDI-basierten Rohstoff. Die Polaritäten beider Rohstoffe, also der Matrix, werden sich hier stark unterscheiden, da Richtrohstoff 3 ein hydrophilisiertes HDI ist. Die Übertragung des Einflusses des Monomergehalts auf andere Rohstoffe sollte jedoch die Größenordnung der zu erwartenden Ausgasungsrate richtig wiedergeben.

Kleine Monomerkonzentrationen wie die hier untersuchten sind vor allem bei Rohstoffen auf Basis flüchtiger Diisocyanat-Typen wie HDI oder TDI anzutreffen. Für MDI-basierte Rohstoffe, die im allgemeinen höhere Monomergehalte von 30 % und mehr aufweisen, sollte das Henry'sche Gesetz keine Gültigkeit mehr besitzen. Ergebnisse der Untersuchungen zu dem Einfluss des MDI-Gehalts im Bereich 30 bis 100 %, bei denen verschiedene Mengen 4,4'-MDI zu dem Richtrohstoff 1 zugesetzt werden, sind in **Abb. 17** dargestellt.

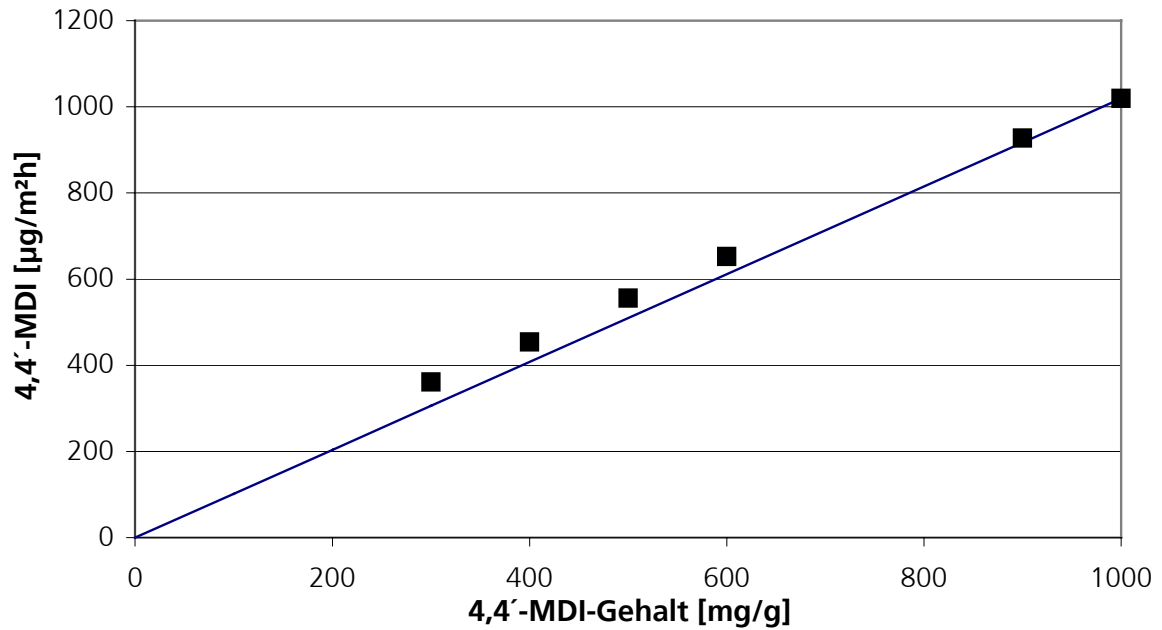


Abb. 17: Einfluss des Monomergehalts auf die Ausgasungsrate bei einem MDI-basierten Rohstoff bei 40 °C und Ideallinie nach dem Raoult'schem Gesetz

Es zeigt sich eine annähernd lineare Abhängigkeit der Ausgasungsrate mit dem Monomergehalt, die jedoch von der Ursprungsgerade abweicht.

Im Fall hoher Monomergehalte kann die Abhängigkeit des Dampfdrucks über einer Lösung mit dem Raoult'schen Gesetz beschrieben werden, welches für geringe Verdünnungen einen direkten Zusammenhang zwischen dem Eigendampfdruck über der reinen Substanz ($p_{\text{Grenzfl},g}^*$) und seiner Mischung ($p_{\text{Grenzfl},g}$) mit Hilfe des Molenbruchs (X_{Rohst}) beschreibt (Gl. 28).

$$p_{\text{Grenzfl},g} = X_{\text{Rohst}} * p_{\text{Grenzfl},g}^* \quad \wedge \quad X_{\text{Rohst}} \rightarrow 1 \quad \text{Gl. 28}$$

Aufgrund der Proportionalität zwischen der Ausgasungsrate und der Gaskonzentration bzw. des Dampfdrucks an der Oberfläche sollten sich die Verhältnisse in dem Verlauf der Ausgasungsrate widerspiegeln. Die durch den Ursprung verlaufende Raoult-Gerade ist in **Abb. 17** eingezeichnet.

Wie in **Abb. 17** zu erkennen, liegt der Wert bei 900 mg/g auf der Raoult-Geraden, während die Messungen von Proben mit niedrigeren Gehalten zunehmende Abweichungen der Messwerte zu höheren Ausgasungsraten hin zeigen. Nach linearer Korrelation der vier letzten

Messwerte ergibt sich ein positiver y-Achsenabschnitt. Im Bereich kleiner Gehalte sollte sich der steil abfallende Henry'sche Bereich anschließen.

Die Untersuchungen zum Einfluss des Monomergehalts auf die Ausgasungsrate zeigen, dass sich die Ausgasung aus HDI-basierten Systemen (kleiner Monomergehalt) gut mit Hilfe des Gesetzes nach Henry beschreiben lassen, während für MDI-basierte Systeme mit hohem Monomergehalten das Raoult'sche Gesetz für die Beschreibung des Ausgasungsverhaltens eine geeignete Basis für Abschätzungen liefert. Die Übertragung der Ergebnisse auf andere Rohstoffe scheint für eine Abschätzung der Größenordnung der zu erwartenden Ausgasungsrate geeignet. Eine Vorhersage von Ausgasungsraten aus der Zusammensetzung eines Produktes ist erstmalig für die VOC-Emission aus lösungsmittelbasierten Lacken in Guo et al. (1999) beschrieben.

4.3.7 Zusammenfassung der Isocyanatausgasungen aus PUR-Rohstoffen

Die untersuchten Isocyanatrohstoffe stellen als konstante Ausgasungsquelle eine geeignete Matrix zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter auf die Ausgasung dar. Dabei lässt sich durch Experimente bei Variation des Aussendruckes ermitteln, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Verdampfung gasphasenkontrolliert ist und dass sich der Emissionsprozess nach dem Filmmodell gut beschreiben lässt. Durch Experimente mit den reinen Isocyanaten werden die Stoffübergangskoeffizienten β für HDI und 4,4'-MDI bestimmt. Dadurch kann die Konzentration an der Grenzfläche des Rohstoffs, die der Sättigungskonzentration entspricht, über die gemessene Ausgasungsrate errechnet werden.

Aus dem Einfluss der Temperatur (Gesetz nach Clausius Clapeyron) und des Monomergehalts (Gesetz nach Henry bzw. Raoult) können die substanzspezifischen Größen Verdampfungsenthalpie und Henrykoeffizient bestimmt werden. Experimente zum Einfluss des Monomergehalts für den HDI-Rohstoff zeigen, dass eine Vorhersage der entstehenden Ausgasungsraten für andere Rohstoffe im Rahmen eines Fehlers von ca. 30 % möglich ist.

Durch das aufgestellte Ausgasungsmodell ist man nun in der Lage, bei Kenntnis des Monomergehalts die pro Zeiteinheit freigesetzte Isocyanatmenge für die im Klebprozess zur Anwendung kommende Temperatur und Oberfläche des Klebstoffs abzuschätzen.

4.4 ISOCYANATAUSGASUNG AUS RICHTREZEPTURKLEBSTOFFEN

Es wird der Verlauf der Ausgasung während der Aushärtung der drei Richtrezepturklebstoffe untersucht. Dazu werden die Klebstoffkomponenten nach den in **Kap. 3.2.1** angegebenen Mischungsverhältnissen per Hand angemischt und unmittelbar danach in die Ausgaskammer eingebracht. Der Mischprozess nimmt ca. drei Minuten in Anspruch. Die über die Messzeit erhaltenen Ausgasungsraten werden dabei jeweils dem Mittelwert des entsprechenden Messzeitintervalls zugeordnet. Die Messzeitintervalle sind 10 - 30 min lang.

Als „worst case“-Abschätzung für Raumtemperatur werden für die MDI-basierten Richtrezeptur 1 (2 K-PUR) und Richtrezeptur 2 (1 K-PUR) eine Klebstofftemperatur von 40 °C gewählt. Diese „worst case“-Raumtemperatur wird auch bei Untersuchung der raumtemperaturhärtenden Realklebstoffe in **Kap. 4.5** beibehalten. Im Falle der Richtrezeptur 3 (HDI-basierte Dispersion) erfolgt eine Messung in der Ablüftungsphase bei 40 °C und weitere bei der empfohlenen Aktivierungstemperatur von 80 °C.

In Hinsicht auf Arbeitnehmer ist der Anfangswert (Initialausgasungsrate, d.h. die Ausgasungsrate im ersten Messzeitintervall) am relevantesten, da am Arbeitsplatz ständig mit frischen Klebstoffen umgegangen wird.

4.4.1 Isocyanatausgasung aus 1 K- und 2 K-Richtrezepturklebstoffen

In **Abb. 18** ist die Monomerausgasung der 1 K-Richtrezeptur 2 (2,4'- und 4,4'-MDI) und der 2K-Richtrezeptur 1 (4,4'-MDI) dargestellt.

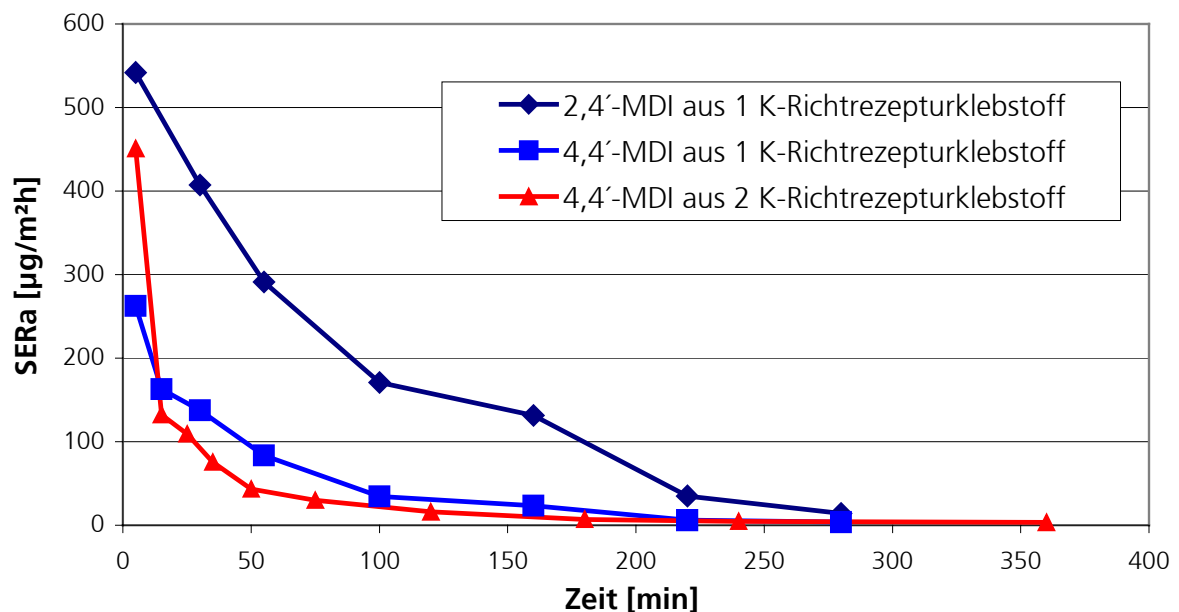


Abb. 18: Verlauf der Monomerausgasung aus den 1K- und 2K-Richtrezepturklebstoffen bei 40 °C

Es sind folgende Punkte zu diskutieren:

- Die Initial-Ausgasungsraten (0-10 min) für beide Systeme sind von vergleichbarer Größenordnung. Dies ist aufgrund ähnlicher Monomergehalte der Richtrezepturklebstoffe zu erwarten. Bei einem Vergleich der hier dargestellten Klebstoffausgasung mit den Rohstoffausgasungen aus **Kap. 4.3** ist zu beachten, dass das 1 K-System nahezu ein reiner Rohstoff ist, während das 2 K-System nur zu 29 % aus seinem Isocyanatrohstoff besteht. Die dargestellten Initialausgasungsraten stellen Mittelwerte der ersten 10 min des Experiments dar. Die Initialraten zum Zeitpunkt $t = 0$ min sind höher einzuschätzen.
- Die Ausgasungsraten zeigen über die Zeit exponentielle Abnahmen. Diese sollten auf die Abnahme des Monomergehalts während der Aushärtung des Klebstoffs zurückzuführen sein.
- Im Vergleich der beiden Systeme ist aufgrund unterschiedlicher Härtungsmechanismen ein schnelleres Abklingen der Ausgasung beim 2 K-Richtrezepturklebstoff zu erkennen. Während zur Härtung des 1 K-Systems das Eindiffundieren von Luftfeuchtigkeit in den Klebstoff notwendig ist, liegt im Falle des 2 K-Systems von Anfang an eine homogene Mischung beider Reaktionspartner vor.
- Ein Vergleich der Ausgasungsverläufe der beiden Isomere des MDI aus dem 1 K-System zeigt eine langsamere Abnahme des 2,4'-Isomeren aufgrund der geringeren Reaktivität dieses Isomers. ULRICH (1996) gibt an, dass die Isocyanatgruppe in para-Stellung gegenüber aliphatischen Alkoholen ca. dreimal reaktiver als die in ortho-Position ist. Es resultiert eine relative Anreicherung des 2,4'-MDI im Klebstoff, die für den 2 K-Richtrezepturklebstoff in einem gesonderten Experiment untersucht wird und in **Abb. 19** dargestellt ist.

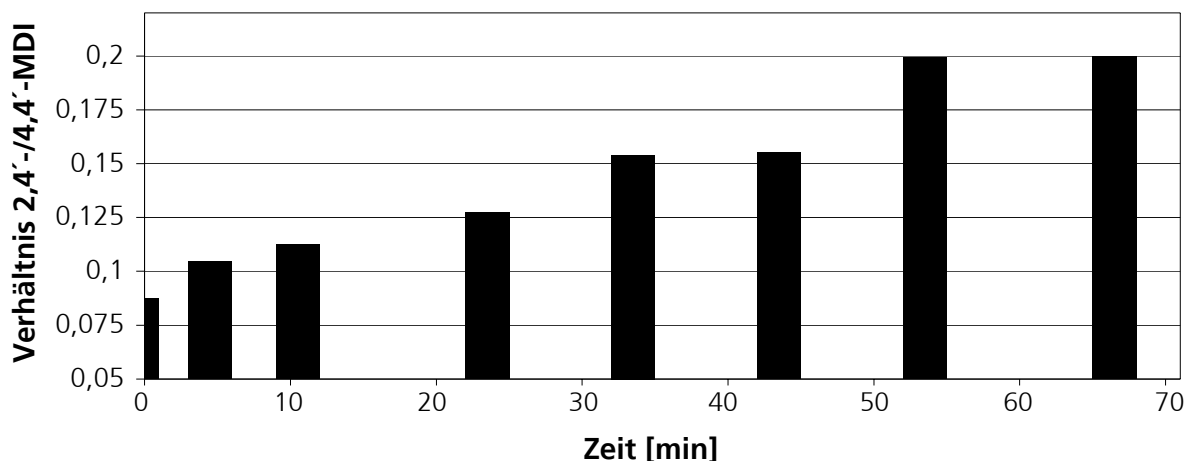


Abb. 19: Verhältnis der Gehalte von 2,4'- zu 4,4'-MDI in aushärtendem 2 K-Richtrezepturklebstoff

KELLY et al. (1999) stellen bei Ausgasung aus frischen TDI-Produkten eine Dominanz des weniger reaktiven 2,6-TDI fest, obwohl dieses im Rohstoff in kleinerer Konzentration vorhanden ist. Der hohe 2,4'-MDI-Gehalt des in der vorliegenden Arbeit untersuchten 1 K-Richtrohstoffs ist ebenfalls auf eine solche relative Anreicherung zurückzuführen, die schon während des Prepolymerisationsprozesses stattgefunden hat.

4.4.2 Isocyanatausgasung aus Richtrezepturdispersionsklebstoff

Die Ergebnisse der Ausgasung aus dem Richtrezepturklebstoff 3 sind für die beiden Verfahrensschritte Ablüftung und Aktivierung in **Abb. 20** dargestellt.

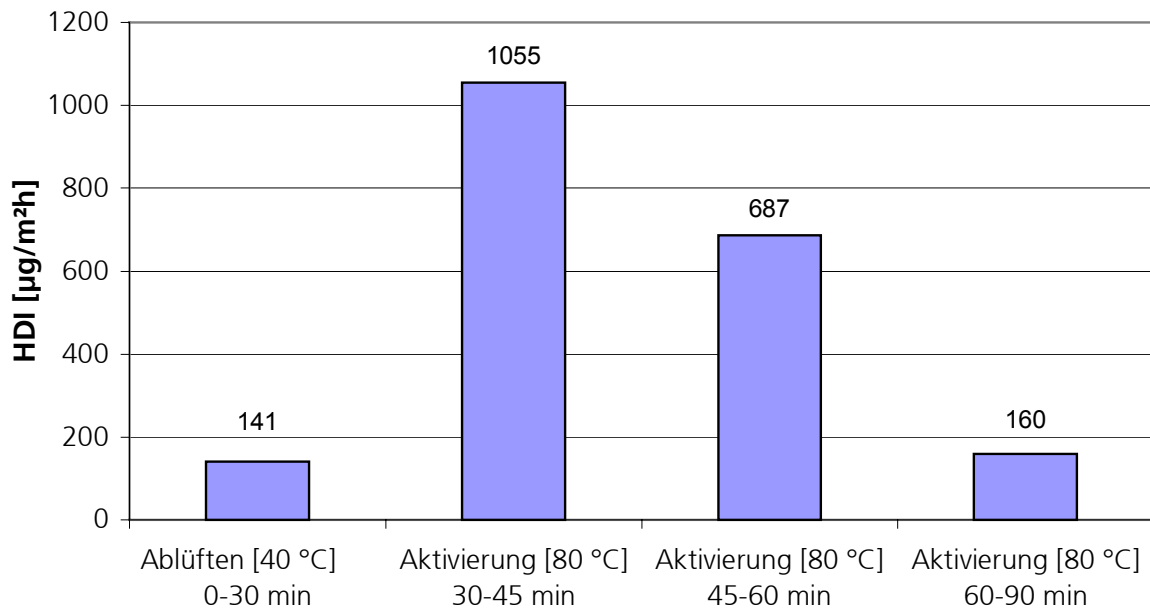


Abb. 20: HDI-Ausgasung aus dem Richtrezepturdispersionsklebstoff

Trotz des hohen Dampfdrucks des HDI zeigen sich relativ geringe Ausgasungsraten während der Ablüftung. Dies ist ausschließlich auf den geringen Monomergehalt im Klebstoff von nur 24 µg/g (ppm) zurückzuführen, der aus dem geringen Härterzusatz (3 % Richtrohstoff 3) resultiert. Härterzusätze liegen üblicherweise im Bereich 2 bis 5 %. Die Temperaturerhöhung während der Aktivierung bewirkt einen starken Anstieg der Ausgasung, da nicht alles HDI während der Ablüftung abreagiert ist. Häufig wird die zur Aktivierung benötigte Wärme durch Vorheizen des klebstofffreien Fügeteils eingebracht, so z.B. in der Folienkarschierung. Eine verstärkte Freisetzung von Diisocyanaten in der Aktivierung ist wegen der reduzierten Klebstoffoberfläche bei dieser Verfahrensvariante nicht anzunehmen. Die beiden letzten Messwerte haben keine Relevanz für die Praxis, da der Aktivierungsprozess nur wenige Minuten andauern darf und bei dem anschließenden Fügeprozess die Oberflächen des

Klebstoffs nicht mehr offen liegen. Die Messwerte zeigen jedoch, dass bei weiterer Temperung bei 80 °C die Klebstoffemissionen durch die Aushärtung abnehmen.

4.5 ABKLINGVERHALTEN DER AUSGASUNG ÜBER AUSHÄRTENDEM KLEBSTOFF

Zum Verständnis des Abklingverhaltens der Ausgasung über Klebstoffen wird die Aushärtung des 2 K-Richtrezepturklebstoffs 1 mit Hilfe der HPLC-Analytik, der rheometrischen Analyse und der IR-Spektroskopie näher untersucht.

4.5.1 Reaktionsverfolgung mittels HPLC-Analytik

Für eine Untersuchung des Reaktionsverlaufs wird zu bestimmten Zeiten der Aushärtung jeweils eine Probe des reagierenden Klebstoff zu einer 2PP-Lösung in DMSO gegeben und somit die Reaktion gestoppt. Die Ergebnisse sind in **Abb. 21** als auf die Einwaage normierte Signale der Fluoreszenzdetektion dargestellt.

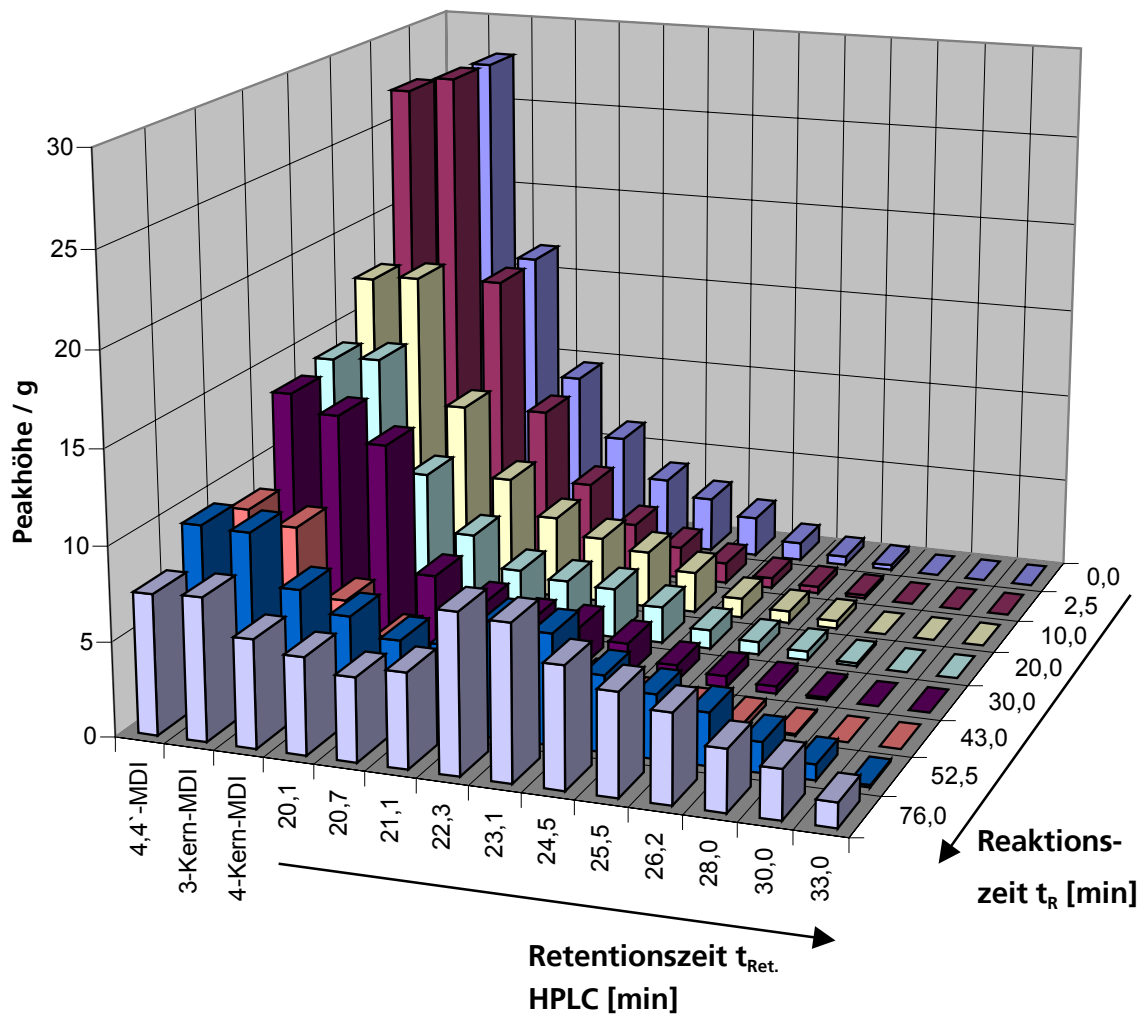


Abb. 21: Aushärtungsverlauf der 2 K-Richtrezeptur mittels HPLC

Wie aus der Analyse des frischen Klebstoffs (Reaktionszeit $t_R = 0$ min) zu sehen, ist der Isocyanatrohstoff ein MDI mit Homologenanteil, wobei das 3- und das 4-Kern-MDI über einen Standard eindeutig identifiziert werden können. Mit Fortschreiten der Reaktion sinken die Konzentrationen der niederen Homologen langsam ab (Peaks bis $t_{Ret.} = 21,1$ min), während in höheren Retentionszeitbereichen eine langsame Bildung höhermolekularer Prepolymere zu erkennen ist. 2,4'-MDI kann in diesem System nur mit Peakhöhen $< 1 \text{ g}^{-1}$ nachgewiesen werden. Die Dauer des Experiments ist durch die abnehmende Löslichkeit dieses vernetzenden Klebstoffsystems in DMSO beschränkt.

Bei der Interpretation der Messwerte ist zu beachten, dass sich das Fluoreszenzsignal aus einem Anteil des Derivatisierungsreagenzes und des MDI in nicht exakt additiver Weise zusammensetzt. Der zeitliche Konzentrationsverlauf jeder Spezies wird aber in richtiger Weise wiedergegeben.

Die Abnahme des Monomergehalts im Klebstoff ist in **Abb. 22** dem Verlauf der Ausgasung von 4,4'-MDI aus dem Klebstoff gegenübergestellt.

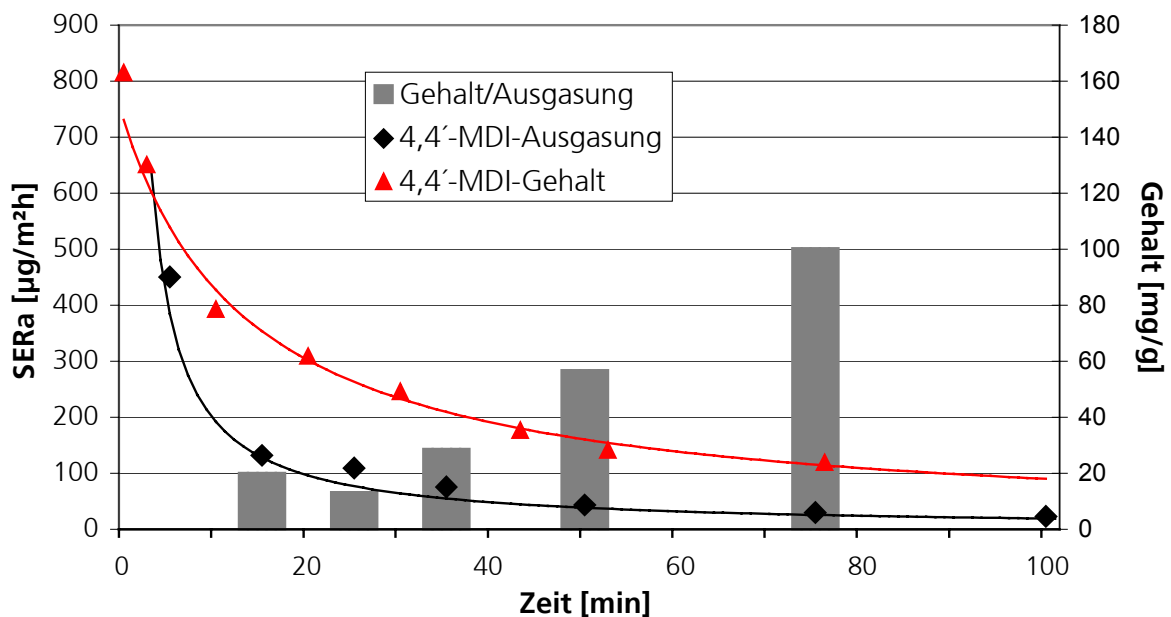


Abb. 22: 4,4'-MDI-Ausgasungs- und Gehaltsverlauf für 2 K-Richtrezeptur

Der Verlauf des Monomergehaltes lässt sich nach einer Abnahme 2. Ordnung gut beschreiben (rote Kurve). Für die idealisierte Reaktion stöchiometrischer Mengen eines Diols mit einem Diisocyanat ist eine Reaktionskinetik 2. Ordnung bezogen auf die NCO-Gruppenabnahme zu erwarten (THOMPSON et al. 1990). Eine mechanistisch exakte Beschreibung ist bei dem untersuchten Klebstoff nicht möglich, da schon die Edukte für sich komplexe Gemische mit einer Molgewichtsverteilung und Anteilen höherfunktioneller Moleküle darstellen. Zusätzlich

sind unterschiedliche Reaktivitäten von ortho- und para-ständigen Isocyanatgruppen sowie von primären und sekundären Hydroxylgruppen aus Polypropylenetherpolyolen und evtl. Allophanatbildung zu erwarten. Bei detaillierteren kinetischen Studien werden häufig Reinprodukte verwendet und die Reaktionsordnung durch Versuche bei Überschuss von Alkohol bestimmt. FERSTANDIG & SCHERRER (1959) finden in solchen Untersuchungen einen Verlauf der Monomerabnahme nach (pseudo) 1. Ordnung für die Reaktion von MDI und PhI in Ethanol bezogen auf die Konzentration der NCO-Gruppen.

Die in **Abb. 22** aufgezeigte Ausgasungsrate verläuft weitgehend parallel zum Monomergehalt und bestätigt damit die Annahme, dass der Ausgasungsverlauf überwiegend durch die Abreaktion des Monomers bedingt ist. Die aufgeführte Annäherung für den Verlauf der Ausgasungsrate (Hyperbelfunktion) ist wegen der Mittelung der Ausgasungsrate über den Messzeitraum nicht exakt. Die Messwerte folgen dem Verlauf der Ausgasungsrate mit einer Verzögerung. Entgegen dem hier dargestellten Ausgasungsverlauf ist bei Untersuchungen von Emissionen nicht reagierender Komponenten aus Lacksystemen davon auszugehen, dass die Ausgasungsrate sich proportional zu der Restmenge ausgasender Substanz im Lack verhält und damit nach 1. Ordnung abklingt (CLAUSEN 1993). Für Ausgasungsverläufe von Formaldehyd aus Spanplatten findet BROWN (1999) einen solchen Verlauf.

Bei Betrachtung des Quotienten aus Gehalt und Ausgasung (graue Balken in **Abb. 22**) zeigt sich, dass die Ausgasung ab einer Zeit von ca. 35 min schneller abnimmt als vom Monomergehalt her zu erwarten. Dies könnte auf eine Verlagerung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes von der Gas- in die kondensierte Phase (Klebstoff) durch ansteigende Viskosität und damit schlechtere Beweglichkeit der Monomere im Klebstoff zurückzuführen sein. Bei Kunststoffen, die sozusagen die Endstufe der Aushärtung darstellen, liegt sogar im Falle hoher Weichmachung eine Limitierung durch interne Diffusion vor (MEYER 1995). Ein solcher Wechsel des Ausgasungsmechanismus während der Aushärtung ist für inerte VOC in der Literatur für den Trocknungsprozess von Lacken beschrieben: So können ZHANG et al. (1996b) bei frischer Applikation eines Dispersionslacks in einer ersten Phase eine Diffusionslimitierung und in einer späteren Phase (> 10 h) eine Limitierung durch interne Diffusion feststellen. ROACHE et al. (1996) geben einen solchen Wechsel bei Untersuchung einer Latexfarbe nach einer Zeit von 21 h an.

Im Gegensatz zu dem untersuchten 2 K-System härten die beschriebenen Lacke rein physikalisch durch Verdunstung des Lösungsmittels ohne chemische Reaktion. Die Viskosität sollte im Falle des untersuchten 2 K-Systems während der Aushärtung sehr viel schneller ansteigen und somit zu einem früheren Zeitpunkt zu einer Verlangsamung der Diffusion im Klebstoff führen.

4.5.2 Ausgasungsverlauf von inerten Komponenten

Um den Einfluss der sich verändernden Matrix während der Aushärtung genauer bestimmen zu können, werden der Polyolkomponente des 2 K-Systems Butylbenzol und Naphthalin als inerte Komponenten zu jeweils 0,1 Gew % zugesetzt und der Verlauf ihrer Ausgasungsraten bei 40 °C über eine Zeit von 320 min mit Aktivkohleprobenahme verfolgt. Die ausgewählten Substanzen sind zum einem im Klebstoff gut löslich und führen zum anderen wegen ihrer geringen Flüchtigkeit zu langanhaltenden Emissionen über den gesamten Versuchszeitraum. Die Messungen erfolgen sowohl an der dotierten Polyolkomponente (Einwaage 8,9 g) als auch an dem reagierenden Klebstoff (Einwaage 9,1 g), in dem das dotierte Polyol zu 71 % enthalten ist. Somit ist ein Vergleich des Ausgasungsverlaufs aus einem nicht reagierenden Rohstoff und einem vernetzenden Klebstoff möglich. Die Verläufe sind in normierter Form in **Abb. 23 und 24** dargestellt.

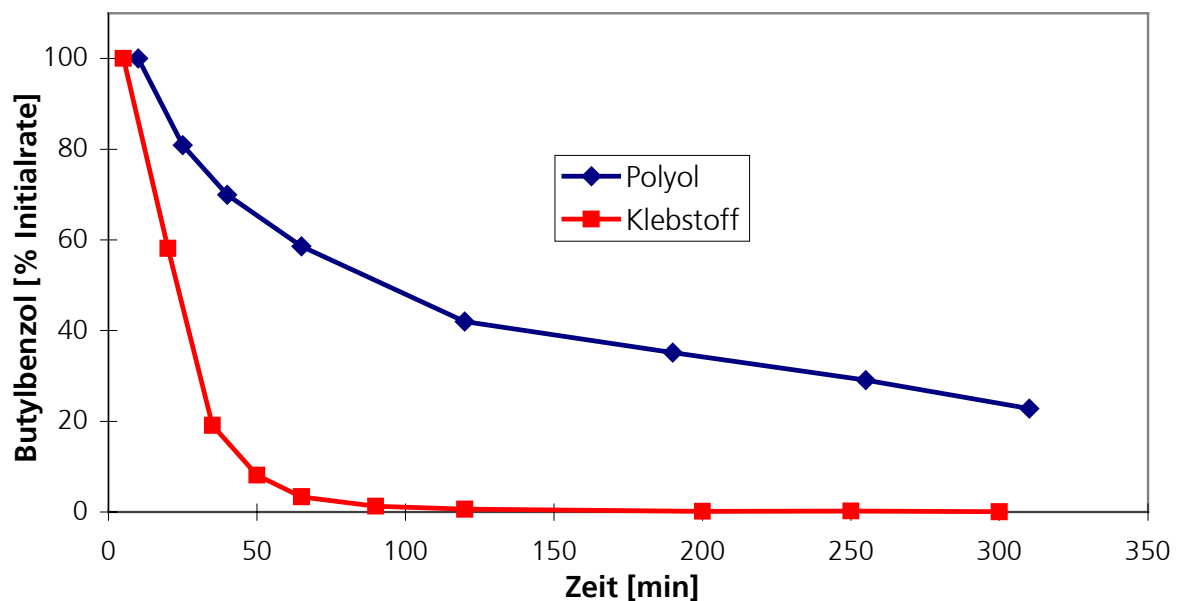


Abb. 23: Ausgasungsverlauf von Butylbenzol aus Polyol und dem 2 K-Richtrezepturklebstoff

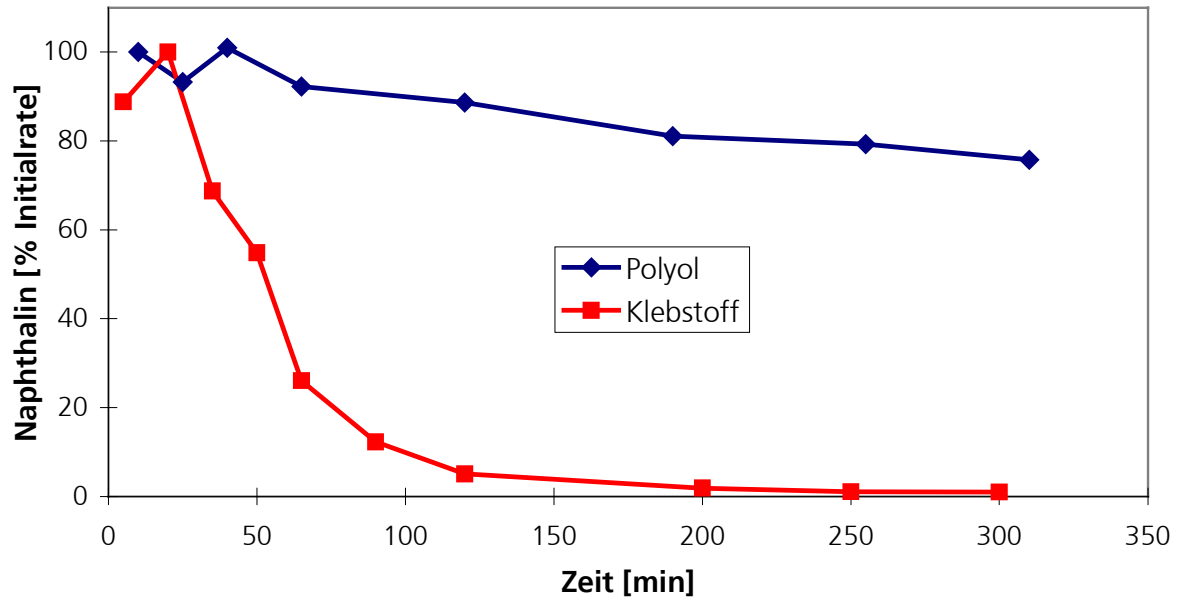


Abb. 24: Ausgasungsverlauf von Naphthalin aus Polyol und dem 2 K-Richtrezepturklebstoff

Es zeigt sich für beide Substanzen ein deutliches Abweichen der Ausgasungsverläufe aus Polyol und Klebstoff. Für das leichterflüchtige Butylbenzol ist bereits ein Abweichen des Ausgasungsverlaufs im Bereich < 20 min zu erkennen. Für Naphthalin ergibt sich ein deutliches Abweichen der beiden Ausgasungsverläufe zwischen zweitem und drittem Messpunkt, d.h. im Zeitraum von 25 bis 35 min.

Das Abweichen der Ausgasungsverläufe zeigt wahrscheinlich auch hier den Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts an. Die ermittelten Zeiten des Wechsels der Ausgasunglimitierung ergeben sich für die Substanzen Butylbenzol, Naphthalin und MDI in der Reihenfolge ihrer Dampfdrücke (**Tab. 21**). Bei leichterflüchtigen Substanzen ist die Geschwindigkeit der Diffusion in der Gasphase schneller und damit die maximal mögliche Diffusionsgeschwindigkeit im Klebstoff früher, d.h. bei niedrigerer Viskosität, erreicht als bei schwerer flüchtigen Substanzen.

Tab. 21: Zeitpunkt und Viskosität bei Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts

	p^* [hPa], 25 °C	Wechsel	Viskosität
Butylbenzol	1,40	≤ 20 min	≤ 22 Pa s
Naphthalin	0,106	25 – 35 min	40 bis 110 Pa s
4,4'-MDI	8×10^{-6}	30 – 40 min	60 bis 190 Pa s

Die Absolutwerte der Initialausgasung von Butylbenzol und Naphthalin aus dem Klebstoff sollten dem Anteil der Polyolkomponente im Klebstoff entsprechen, d.h. 71 % der aus der Polyolkomponente ausgasenden Menge entsprechen. Sie liegen jedoch mit jeweils 48 % unter diesem Wert. Ein Grund hierfür könnte die starke Veränderung der Matrix durch Einrühren des MDI-Rohstoffs sein.

In **Tab. 22** sind die Abnahme der Ausgasungsrate und die durch Integration des Ausgasungsverlaufs ermittelten Anteile der freigesetzten Substanzmengen innerhalb der Messzeit von 320 min aufgeführt.

Im Klebstoff zeigt sich keine wesentliche Gehaltsabnahme der Substanzen. Im Falle der Polyolkomponente ergeben sich Gehaltsabnahmen für beide Substanzen, die in sehr guter Übereinstimmung mit der Reduktion der Ausgasungsrate stehen.

Tab. 22: Werte des Gehalts und der Ausgasungsrate nach 320 min

Substanz	Klebstoff		Polyol	
	Anteil an Initialgehalt	Anteil an Initialausgasung	Anteil an Initialgehalt	Anteil an Initialausgasung
Butylbenzol	93 %	0,06 %	26 %	24 %
Naphthalin	97 %	1,0 %	74 %	77 %

Aus der Proportionalität zwischen Ausgasungsrate und Substanzgehalt im Polyol kann geschlossen werden, dass analog zu den Ausführungen für HDI (**Kap. 4.3.6**) das Henry'sche Gesetz für Butylbenzol und Naphthalin im untersuchten Konzentrationsbereich Gültigkeit besitzt.

4.5.3 Reaktionsverfolgung mittels rheometrischer Methoden

Für eine Untersuchung, welche Viskosität der Klebstoff während der jeweiligen Mechanismuswechsel besitzt, wird das Klebstoffsystem rheometrisch während des Aushärtungsprozesses untersucht. Die Ergebnisse der ersten 60 min der Aushärtung sind in **Abb. 25** dargestellt.

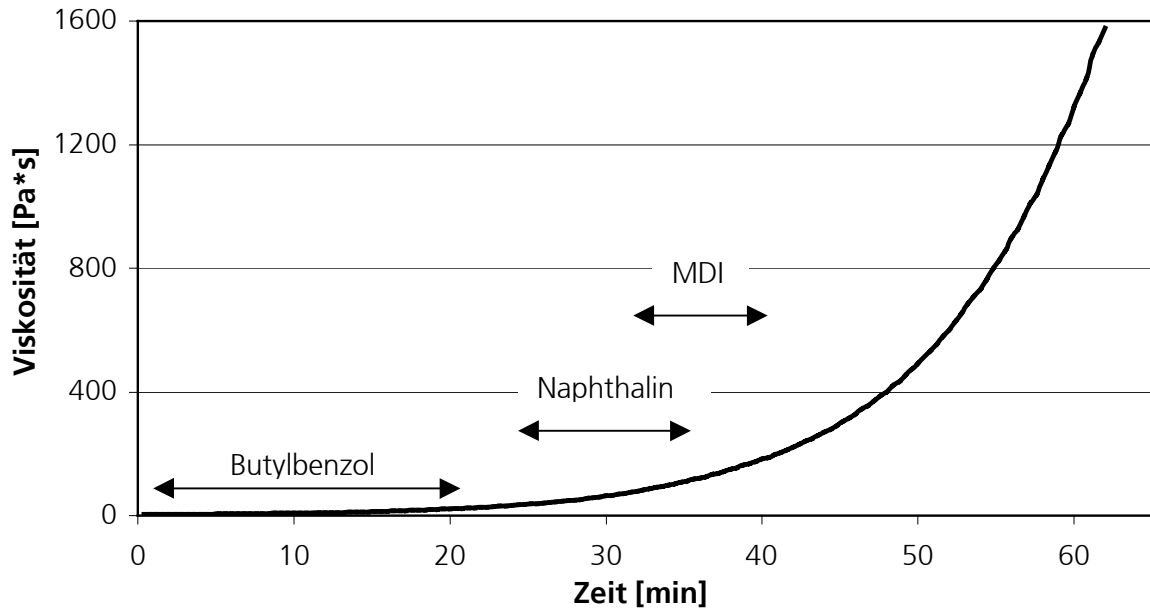


Abb. 25: Verlauf der Viskosität während der Aushärtung der 2 K-Richtrezeptur; die Pfeile zeigen die jeweilige Zeitspanne eines Wechsels des Ausgasungsmechanismus an

Es ist zu erkennen, dass die Viskosität im Bereich von 20 bis 50 min einen starken Anstieg erfährt. Damit ließe sich der Wechsel für Butylbenzol in einem sehr frühen Bereich des Viskositätsanstiegs bei $\leq 22 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ festlegen, in dem der Klebstoff noch zu verarbeiten ist und ein fast unbeeinflusstes Fließverhalten zeigt. Für Naphthalin und MDI ergeben sich die in **Tab. 21** aufgeführten Viskositätsbereiche, bei denen schon eine wesentliche Einschränkung des Fließverhaltens stattgefunden hat.

In der Literatur ist der Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts für verschiedene Produkte beschrieben, jedoch ist eine Korrelation zwischen Viskosität und dem Wechsel nicht erfolgt.

4.5.4 Reaktionsverfolgung mittels IR-Spektroskopie

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie lässt sich die Aushärtung verfolgen, indem die Entstehung der Urethanbande ($\nu=1728 \text{ cm}^{-1}$) verfolgt wird. Die Ergebnisse eines Experiments, bei dem über einen Zeitraum von 6 h alle 10 min ein Spektrum aufgenommen wird, sind in **Abb. 26** dargestellt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgt in einem FT-IR-Spektrometer mit photoakustischer Detektion.

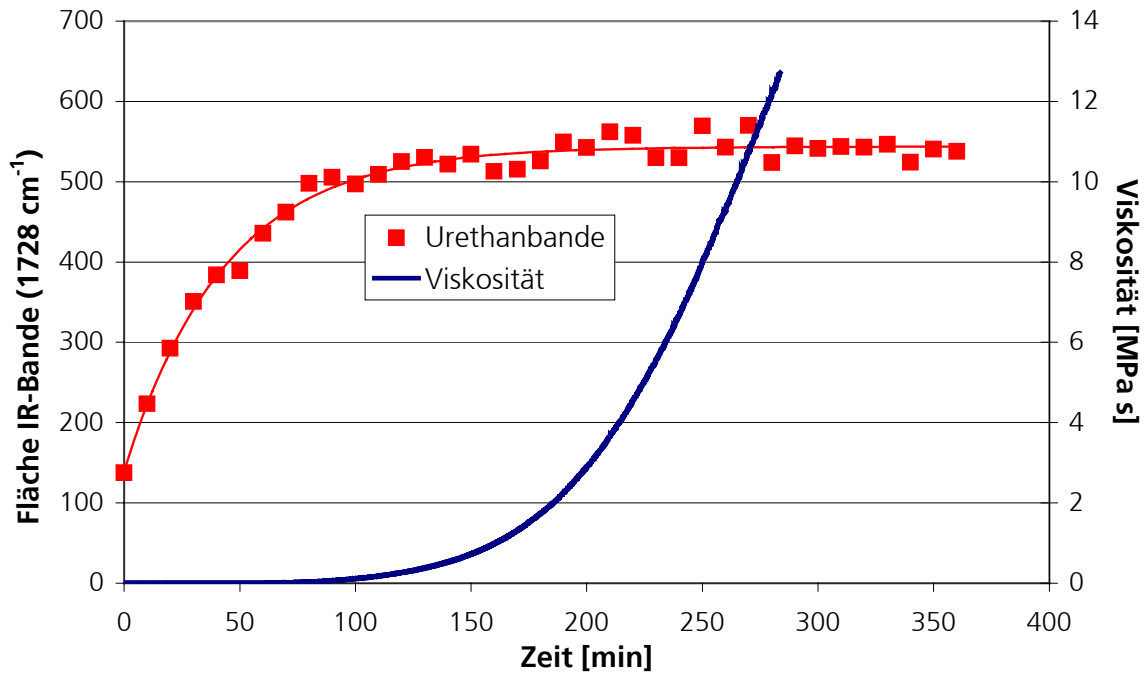


Abb. 26: Verfolgung der Aushärtung des 2 K-Richtrezeptursystems anhand der Intensität der Urethanbande ($\nu=1728\text{ cm}^{-1}$) und Viskositätszunahme (dynamische Messung)

Es ist deutlich der schnelle Anstieg der Urethanbildung zu erkennen, der sich mit Hilfe einer Formalkinetik 1. Ordnung sehr gut beschreiben lässt (dünne Linie in **Abb. 26**). Da die Gesamtzahl der sich bildenden Urethanbindungen auch durch Reaktion von Oligomeren zustande kommt, ist hier eine andere Reaktionsordnung als bei der Monomerenabnahme zu erwarten. Der Anfangswert in der IR-Messung ist durch die Reaktion während der Anrührzeit des Klebstoffs bedingt. Ab ca. 210 min ist nur noch ein geringer Zuwachs der Urethanbande zu erkennen, da die Reaktion durch die geringere Anzahl reaktiver Gruppen und durch die schlechtere Beweglichkeit der langen Oligomere behindert ist. Der in diesem Bereich noch starke Anstieg der Viskosität (dicke Linie in **Abb. 26**) ist auf das starke Ansteigen der mittleren Kettenlänge durch Kombination langer und zunehmend verzweigter Oligomere zurückzuführen.

4.5.5 Zusammenfassung zum Abklingverhalten

Anhand von Untersuchungen des Reaktionsverlaufs des 2 K-PUR-Richtrezepturklebstoffs mit HPLC, Rheometrie und Infrarotspektroskopie kann geschlossen werden, dass die Abnahme der Isocyanatausgasung ausschließlich auf die Abreaktion im Klebstoff zurückzuführen ist. Dabei tritt für das zugrundeliegende MDI ab Viskositäten von ca. 100 Pa s (ca. 35 min) ein Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Ausgasung von der Gas- in die Flüssigphase auf

durch die zunehmend schlechte Beweglichkeit des Monomers im aushärtenden Klebstoff. Ein Wechsel des Ausgasungsmechanismus kann auch bei Zusatz der inerten Komponenten Butylbenzol und Naphthalin zum Klebstoff nachgewiesen werden.

4.6 ISOCYANATAUSGASUNGEN AUS REALKLEBSTOFFEN

Die Realklebstoffe, die in **Kap. 3.2.2, Tab. 12** aufgelistet sind, stellen eine Auswahl auf dem Markt erhältlicher PUR-Klebstoffe dar. Die ausgewählten Klebstoffsysteme werden in der Ausgasungskammer auf Isocyanatemissionen untersucht, um eine Übersicht der in der Praxis eingesetzten PUR-Klebstoffe und der möglichen Gefährdungen für die den Klebstoff anwendenden Arbeitnehmer zu erlangen. Die Ergebnisse der Ausgasungsuntersuchungen der verschiedenen Realklebstoffe erfolgt in diesem Kapitel anhand ihrer Zugehörigkeit zu den unterschiedlichen Klebstoffsystemen: 2 K- bzw. 1 K-PUR-Klebstoffsysteme, Dispersions- und Lösungsmittelklebstoffe sowie Reaktivschmelzklebstoffe und heißhärtende 1 K-PUR-Klebstoffsysteme. Die Klebstofftemperatur wird dabei für die raumtemperaturhärtenden Systeme auf 40 °C als „worts-case“-Raumtemperatur eingestellt, während die heißhärtenden Systeme unter ihrer jeweiligen Anwendungstemperatur untersucht werden.

4.6.1 Isocyanatausgasung aus 2 K-Realklebstoffen

Es werden zwei 2 K-Realklebstoffe untersucht. In **Abb. 27** sind die Ergebnisse der Ausgasungsuntersuchungen über die Zeit dargestellt zusammen mit der Ausgasung aus dem 2 K-Richtrezepturklebstoff.

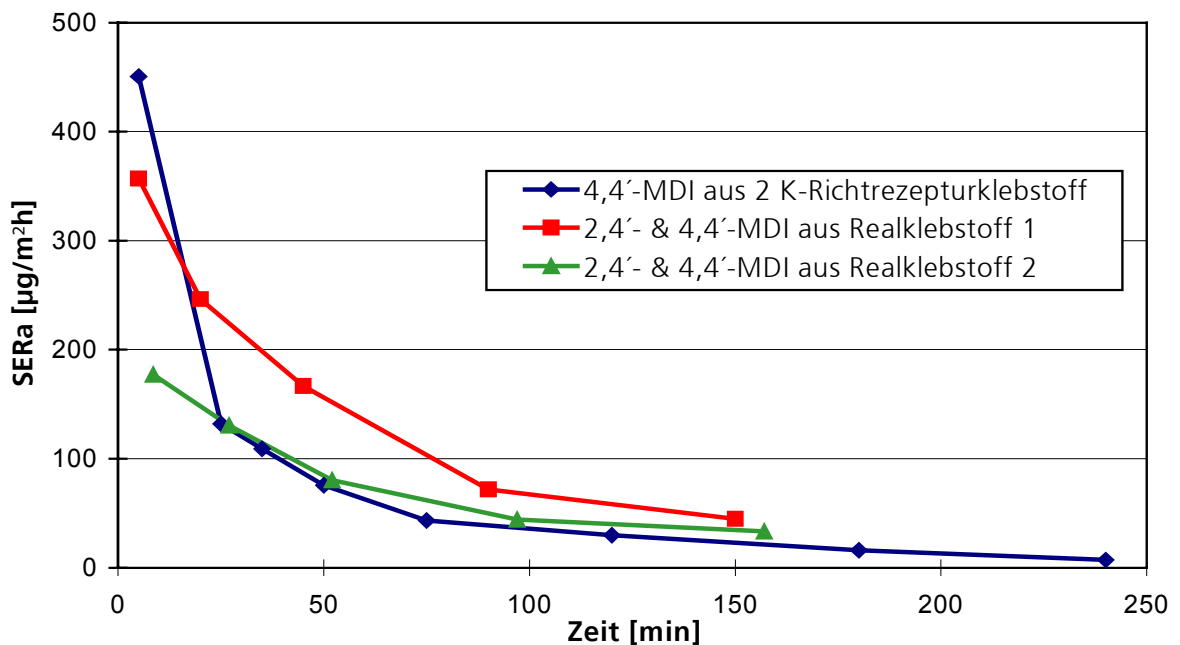


Abb. 27: Verlauf der MDI-Ausgasung aus 2 K-PUR-Klebstoffen, 40 °C Klebstofftemperatur

Es sind folgende Trends zu erkennen:

- Für alle drei Systeme zeigen sich Initialausgasungsraten in ähnlicher Größenordnung im Bereich von 170 bis 450 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$. Dies hängt mit den ähnlichen Monomergehalten der zugrundeliegenden Rohstoffe zusammen.
- Die Ausgasung fällt beim Richtrezeptursystem schneller ab als bei den Realklebstoffen. Dies ist einerseits auf die vom Hersteller durch Katalysatorzugabe eingestellte Verarbeitungszeit und damit Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen (Topfzeit: Richtrezept. 35 min, Klebstoff 1 90 min und Klebstoff 2 40-70 min). Zum anderen führt die Anwesenheit von 2,4'-MDI in den Realklebstoffen zu einer länger anhaltenden Ausgasung wegen der geringeren Reaktivität dieses Isomers. Dieses Phänomen ist in **Abb. 28** detaillierter für den Klebstoff 2 dargestellt, bei dem die anfangs höhere Ausgasung des 4,4'-MDI während der Aushärtung unter die des 2,4'-MDI sinkt.

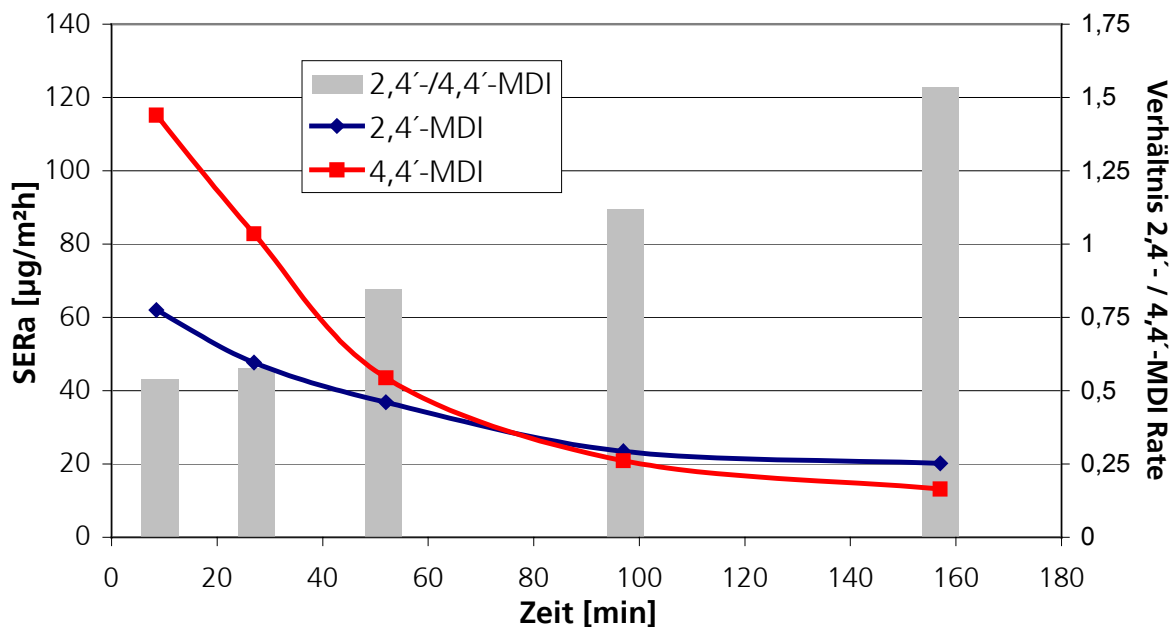


Abb. 28: Ausgasungsverlauf der MDI-Isomeren aus Klebstoff 2, 40 °C Klebstofftemperatur

Insgesamt zeigen die untersuchten 2 K-Realklebstoffe auf Basis von MDI geringe Isocyanatausgasungen und ein schnelles Abklingen der Ausgasung.

4.6.2 Isocyanatausgasung aus feuchtigkeitshärtenden 1 K-Realklebstoffsystemen

Den untersuchten feuchtigkeitshärtenden 1 K-Realklebstoffen 4 bis 7 liegen Prepolymere auf Basis von TDI (Klebstoff 4, 6 und 7) und IPDI (Klebstoff 5) in Kombination mit MDI zugrunde.

Die Klebstoffe werden in der Kammer bei 40 °C („worst case“-Raumtemperatur) bei 42 bis 55 % relativer Luftfeuchtigkeit untersucht. In **Abb. 29** sind die Ergebnisse für die untersuchten Klebstoffe aufgeführt. Bei den Klebstoffen 4-6 erfolgen Untersuchungen an jeweils zwei Chargen (a und b). Die Chargen b sind jeweils jüngere Chargen.

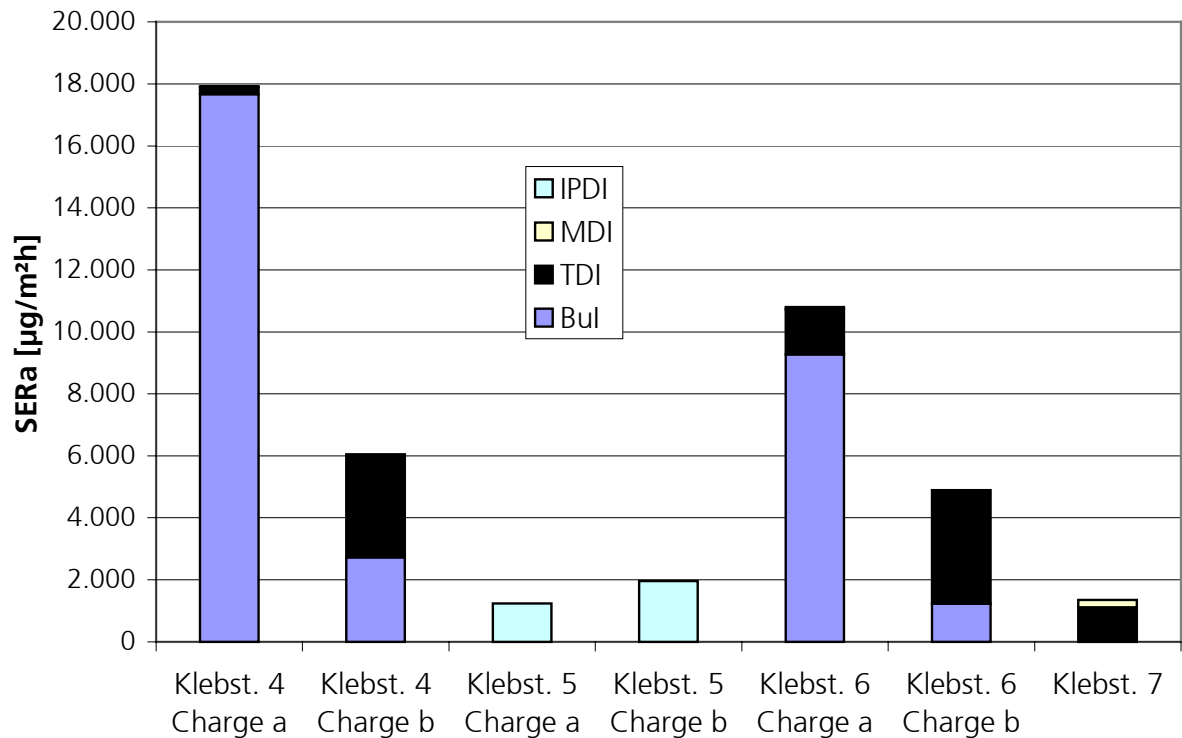


Abb. 29: Initialausgasungsraten (0-20 min) von 1 K-Realklebstoffen bei 40 °C

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen beschreiben:

- Butylisocyanat (Bul): Die TDI-basierten Klebstoffe 4 und 6 zeigen neben der Ausgasung der zugrundeliegenden Diisocyanate auch hohe Ausgasungsraten von monofunktionalem Butylisocyanat, das keinen Beitrag zur Vernetzung des Klebstoffs liefern kann und ein bisher unbekanntes, sehr flüchtiges Nebenprodukt (Dampfdruck (25 °C): 23 hPa) der Klebstoffherstellung darstellt. Bul tritt in den älteren a-Chargen als stärkste ausgasende Isocyanatkomponente hervor.
- Die Gesamtausgasungsmengen der neueren b-Chargen liegen mit 1000-6000 µg/m³h sehr viel höher als bei den MDI-basierten 2 K-Systemen. Dies ist auf die höhere Flüchtigkeit der zugrundeliegenden Diisocyanate IPDI und TDI zurückzuführen.
- Die TDI-Ausgasungen sind bei den älteren a-Chargen der Klebstoffe 4 und 6 niedriger, was wahrscheinlich durch eine Beeinflussung der Verdampfung durch die starke Ausgasung des

Bul hervorgerufen wird, z.B. durch Abkühlung der Oberfläche bzw. konkurrierende Verdampfung.

- TDI-IPDI: Innerhalb der 1 K-Systeme zeigen die TDI-basierten Systeme bis auf Klebstoff 7 höhere Werte als die IPDI-basierten Systeme. Bei Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Ausgasung von Klebstoff 5 und 6 (**Abb. 30**) zeigt sich jedoch, dass die Ausgasung der IPDI-basierten Systeme langsamer abnimmt, wie von den relativen Reaktionsgeschwindigkeiten her zu erwarten.

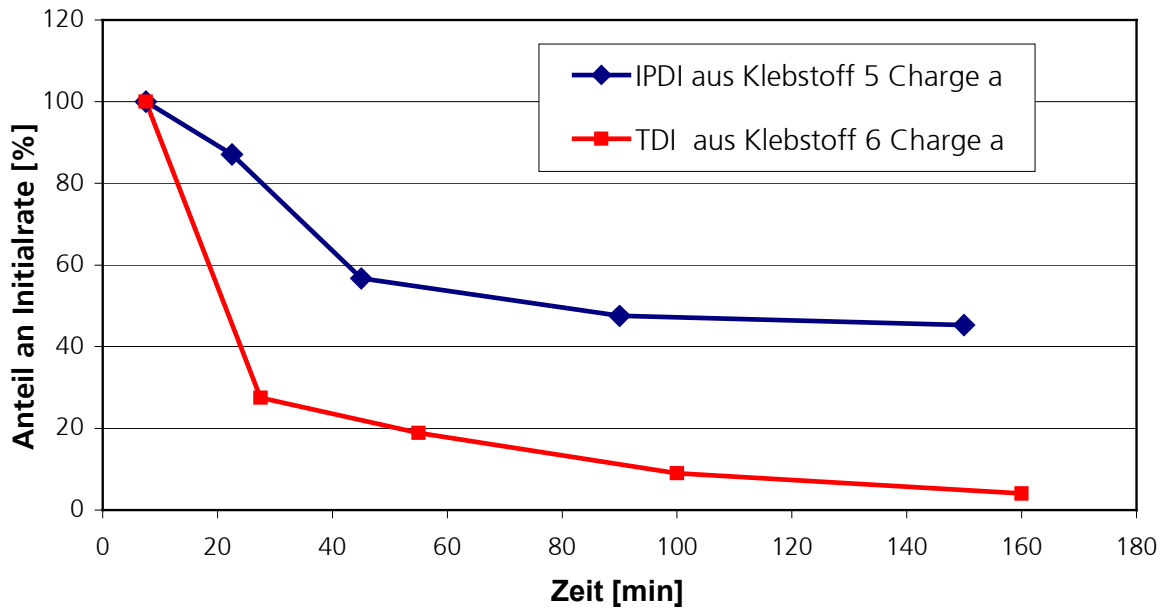


Abb. 30: Vergleich des Ausgasungsverlaufs von IPDI und TDI aus feuchtigkeitshärtenden 1 K-Realklebstoffen

Somit führt das unreaktivere aliphatische IPDI zu einer länger andauernden Ausgasung. Im Falle des TDI ist die Ausgasung durch das 2,6-Isomere beherrscht, da sich dieses unreaktivere Isomer bei der Prepolymerherstellung anreichert (KELLY et al. 1999). Bei den Initialausgasungsraten der TDI-basierten Klebstoffe werden mit 1:4,7 bis 1:5,9 relativ konstante Verhältnisse der 2,4- zu 2,6-TDI-Ausgasungsraten beobachtet.

Für eine Identifizierung und quantitative Bestimmung des Butylisocyanats wird ein ZPP-Derivat als Reinsubstanz hergestellt. Das Derivat wird mit Hilfe von Elementaranalyse, Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie auf Identität und Reinheit geprüft (s. **Anh. Tab. 7 und 8** und **Anh. Abb. 4**). Zudem wird das Bul in der Headspaceanalyse der entsprechenden Klebstoffe über das Massenspektrum identifiziert (s. **Kap. 4.9.2**).

In den neuen Chargen ist die Freisetzung von Bul so weit reduziert, dass sie unter den Ausgasungswerten der zugrundeliegenden Diisocyanate liegen. In **Abb. 31** sind die Verläufe der Bul-Ausgasungen aus beiden Chargen des Klebstoffs 4 dargestellt.

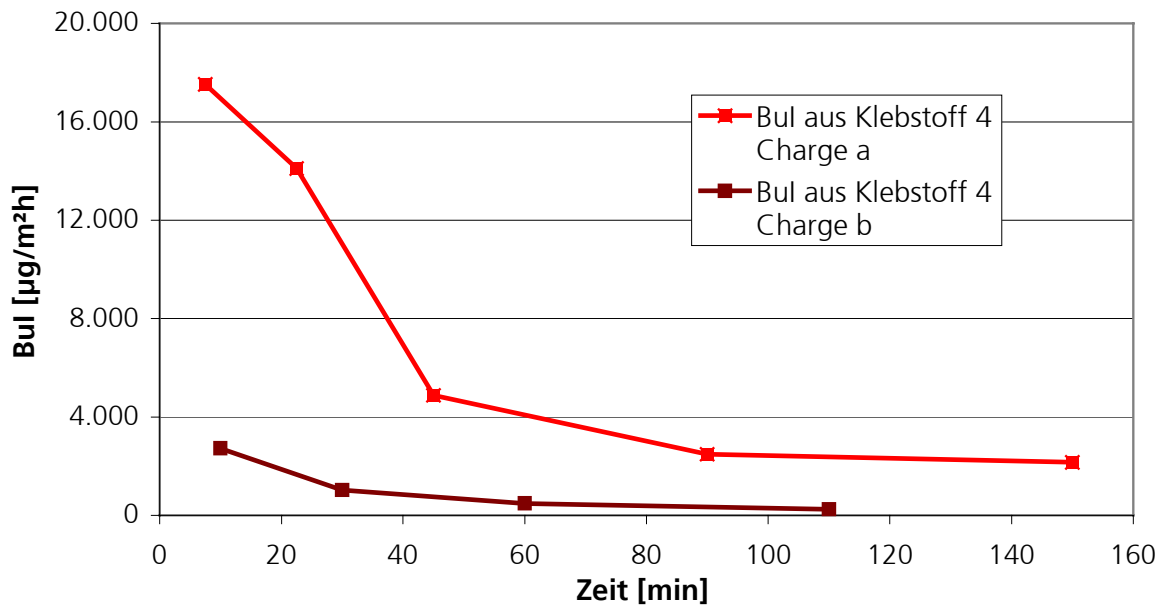


Abb. 31: Butylisocyanatausgasung aus feuchtigkeitshärtenden 1 K-Realklebstoffen 4a und b

Beim Vergleich der Ausgasung aus den Chargen a und b ist deutlich zu erkennen, dass die Bul-Ausgasungen erheblich reduziert sind. Die Kurvenverläufe zeigen eine rasche Abnahme der Bul-Ausgasung während des Aushärtungsprozesses. Die Abnahme des Bul-Gehalts im Klebstoff ist dabei zu gewissem Maße durch die Ausgasung verursacht und nicht wie bei den schwerer flüchtigen und reaktiveren Diisocyanaten ausschließlich durch die Abreaktion bestimmt. Aus dem Klebstoff 4b werden z.B. in den ersten 20 min mindestens 13 % seines gesamten Bul-Gehalts freigesetzt. Der Bul-Gehalt im Klebstoff ist unterhalb der Nachweisgrenze von 3,6 µg/g.

Die Herkunft des Butylisocyanats ist nicht vollständig geklärt. Es sind derzeit zwei Entstehungswege in der Diskussion. Zum einen könnte es aus einer bisher nicht bekannten „Umisocyanatisierung“ von Butylamin entstehen, welches zusammen mit MDI als Harnstoffaddukt im Rohstoff vorhanden ist. Zum anderen könnte es ein Nebenprodukt aus der Phosgenierungsreaktion des MDA sein. Trotz des niedrigen Gehaltes im Klebstoff ist aufgrund des hohen Dampfdrucks von 23 mbar (25 °C) die Ausgasung erheblich.

4.6.3 Isocyanatausgasung aus Real-PUR-Dispersionsklebstoffen

Die Ausgasung aus den Real-Dispersionsklebstoffen 8 und 9 werden wie bei der Richtrezeptur-Dispersion während ihrer 30-minütigen Ablüftungsphase bei 40 °C und in der Aktivierungsphase bei 80 °C untersucht. Die Ergebnisse sind in der **Abb. 32** dargestellt.

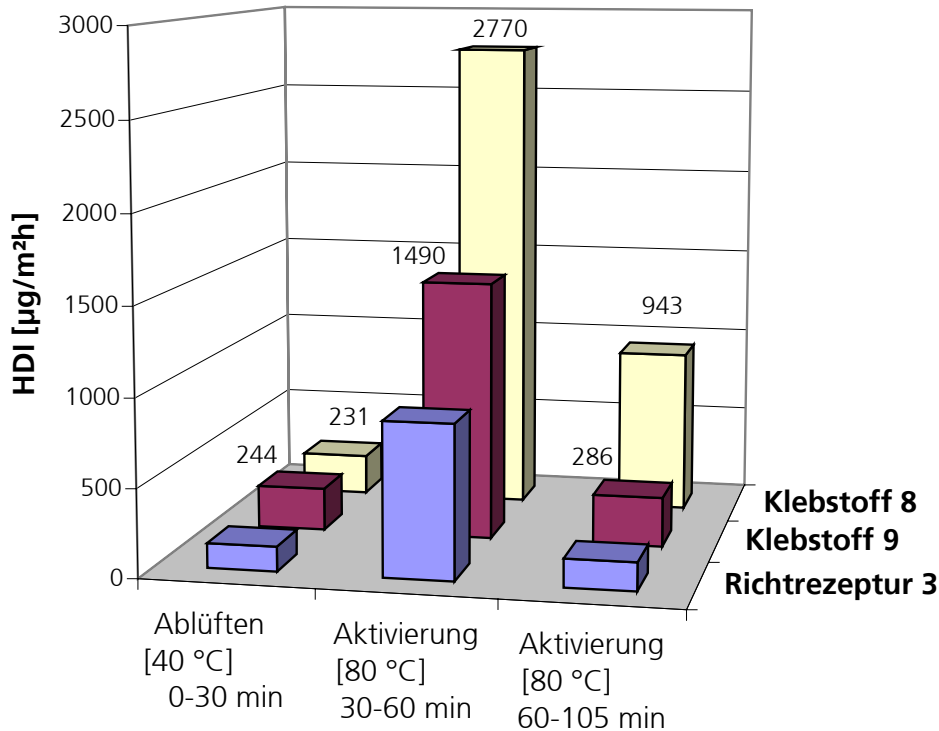


Abb. 32: HDI-Ausgasung aus Real- und Richtrezeptur-Dispersionsklebstoffen

Alle aufgezeigten Dispersionsklebstoffe zeigen einen ähnlichen Ausgasungsverlauf. In der Ablüftungsphase können Werte der Ausgasungsrate bis 300 µg/m²h gemessen werden. Während des Aktivierungsprozesses zeigen sich HDI-Ausgasungsraten bis 3000 µg/m²h. Nach Abschätzung über die Temperaturabhängigkeit der Ausgasungsrate (**Kap. 4.3.5**) ist eine 35-fache Steigerung der Ausgasung bei einer Temperaturerhöhung von 40 auf 80 °C zu erwarten. Die gemessene Steigerung um den Faktor 10 weist darauf hin, dass eine Abreaktion des Vernetzers während der Ablüftung stattgefunden hat.

Zusätzlich können auch Einflüsse der sich verändernden Viskosität des Klebstoffs während der Ablüftung eine Rolle spielen, indem die Limitierung der Verdampfung durch die zunehmend schlechte Beweglichkeit des Monomers von der gasseitigen in die flüssigkeitsseitige Grenzschicht übergehen kann und somit eine Oberflächenverarmung auftritt. Bei wasserbasierten Lacken kann in den ersten 10 h der Abtrocknung ein solcher Wechsel nicht festgestellt werden (Sparks et al. 1999a und b). Es ist bei einem Vergleich jedoch zu bedenken,

dass die Lacke nicht nachvernetzt werden und somit der Viskositätsanstieg langsamer geschehen sollte.

Bei Betrachtung eines realen Klebarbeitsplatzes ist zu bedenken, dass der Aktivierungsprozess oft in Maschinen mit spezieller Ablüftung oder durch Erwärmung des nicht mit Klebstoff behandelten Fügeteils erfolgt. Die Praxisrelevanz der Ergebnisse in der Aktivierungsphase ist daher für jeden Einzelfall abzuschätzen.

4.6.4 Isocyanatausgasung aus Lösungsmittel-PUR-Realklebstoffen

Es wird im Rahmen dieser Arbeit die Ausgasungsrate aus zwei Lösungsmittelklebstoffen (Klebstoff 11 und 12) bei 40 °C bestimmt. Der Vernetzer des Realklebstoffs 11 basiert auf MIT, während dem Vernetzer des Klebstoffs 12 MDI zugrunde liegt. Der Vernetzer wird analog zu den Dispersionen direkt vor dem Versuch zugemischt. Als Lösungsmittel sind Ethylacetat, Aceton und 2-Butanon enthalten.

Im Ausgasungsexperiment des Klebstoffs 11 kann das zugrundeliegende MIT nicht nachgewiesen werden, es treten jedoch erhebliche Ausgasungen von PhI als Nebenprodukt der Rohstoffherstellung auf. Im Vernetzer kann ein Restgehalt an PhI von 0,03 % entsprechend 0,003 % im angemischten Klebstoff festgestellt werden. In **Abb. 33** ist der Verlauf der Phenylisocyanatausgasung zusammen mit dem Temperaturverlauf an der Oberfläche des Klebstoffs dargestellt.

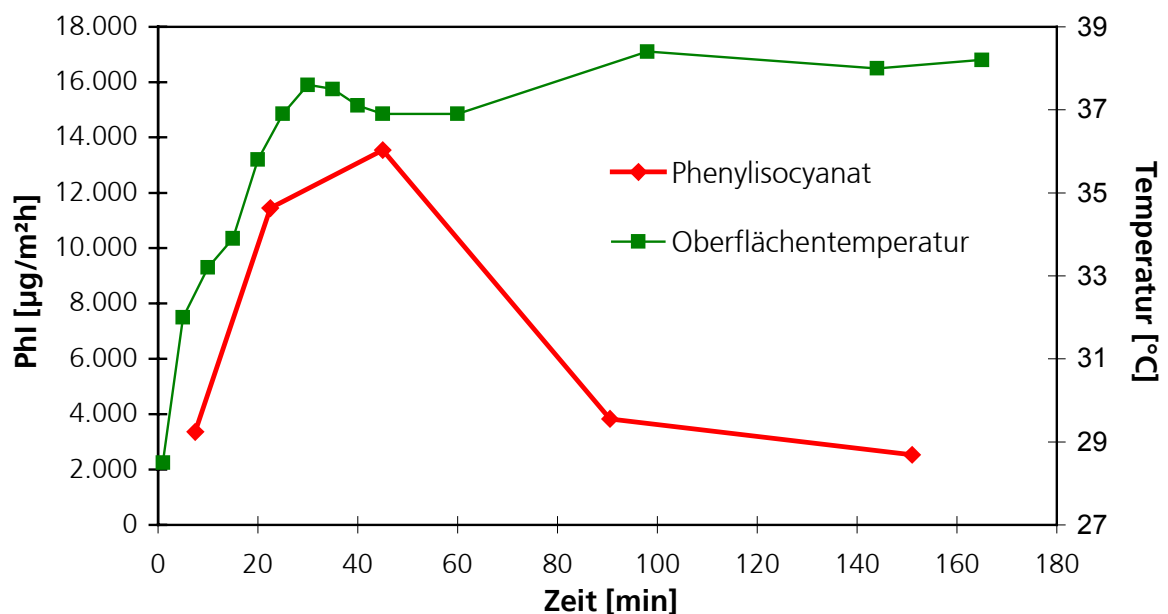


Abb. 33: Ausgasung von Phenylisocyanat aus Lösungsmittel-Realklebstoff 11

Es zeigt sich eine zunächst ansteigende Ausgasungsrate des PhI, die nach ca. 45 min ein Maximum durchläuft. Diese anfänglich erniedrigte Ausgasungsrate ist auf die Abkühlung der Oberfläche des Klebstoffs durch die während der Lösungsmittelverdampfung entstehende Verdunstungskälte zurückzuführen. Erst nach Verdampfung des Lösungsmittels stellt sich ein Maximum der Ausgasung ein. Die Stärke der Verzögerung sollte dabei von der Schichtdicke des Klebstoffs abhängen. Die erhaltenen Ergebnisse mit spezifischen Ausgasungsraten > 10.000 µg/m²h zeigen wie auch beim Bul, dass schon geringe Mengen flüchtiger Nebenprodukte zu großen Ausgasungswerten führen können. In einer immunologischen Studie verursachte PhI bei 10-fach kleineren Konzentrationen als HDI, MDI und TDI eine Sensibilisierung. Daher wird es als stark sensibilisierend eingestuft (KAROL UND KRAMARIK 1996). Zudem gibt es Anzeichen für ein mutagenes Verhalten (YAMAGUCHI 1980).

In der ersten Stunde der Ausgasung gehen aus dem Lösungsmittelklebstoff 11 18 % des im Klebstoff enthaltenen Phenylisocyanats in die Gasphase über. Dies zeigt, dass ähnlich wie beim Butylisocyanat die Ausgasung wesentlich zur Gehaltsabnahme im Klebstoff beiträgt.

In **Abb. 34** sind die Ergebnisse der Ausgasungsuntersuchungen zu Klebstoff 12 dargestellt.

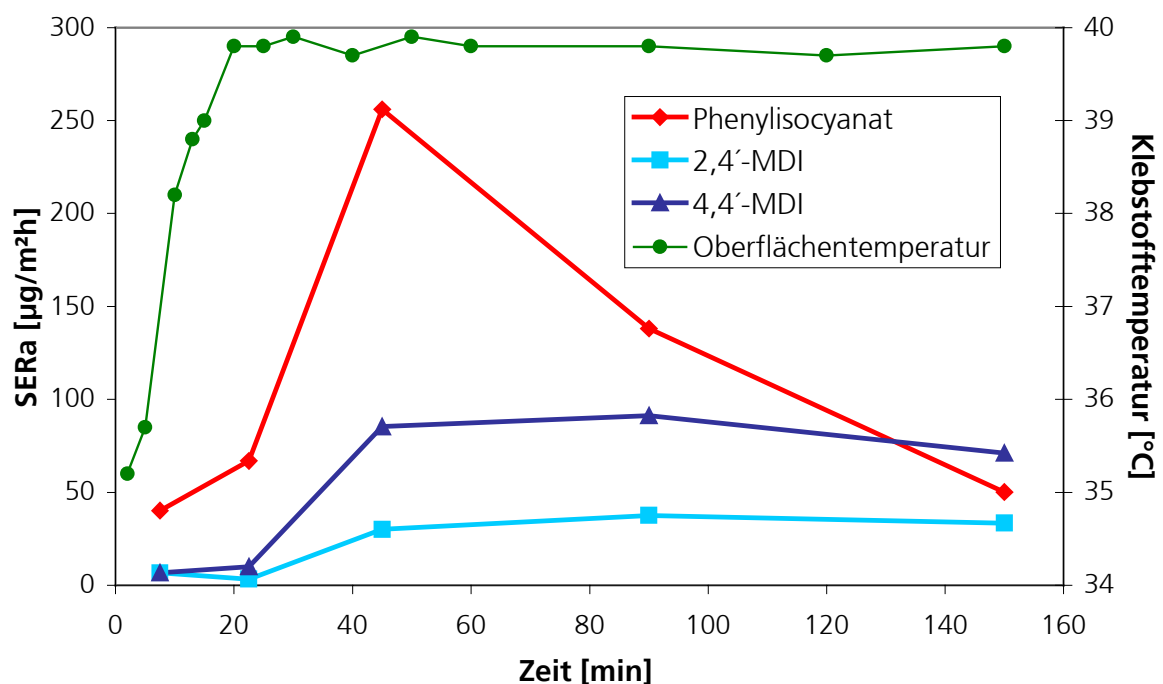


Abb. 34: Ausgasungs- und Temperaturverlauf aus Lösungsmittelrealklebstoff 12

Zusammenfassend sind folgende Punkte beachtenswert:

- Es zeigt sich ein qualitativ gleicher Verlauf der Ausgasung wie bei Klebstoff 11.

- Es tritt wie auch schon bei Klebstoff 11 das leichtflüchtige PhI als stärkste ausgasende Isocyanatkomponente auf.
- Die ermittelten Ausgasungsraten für PhI liegen um ca. den Faktor 50 unter denen des Klebstoffs 11.
- Insgesamt entsprechen die Werte der Isocyanatausgasung aus Klebstoff 12 mit $< 1000 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ denen der Dispersions- und 2 K-Realklebstoffe.

Zusammenfassend zeigen die beiden Klebstoffe vom Verlauf der Ausgasung eine ähnliche Charakteristik, die durch die Verdunstungskälte der Lösungsmittelverdampfung geprägt ist. Die auftretenden Ausgasungsraten liegen jedoch weit auseinander, da der Klebstoff 11 starke Emissionen des Nebenproduktes Phenylisocyanat aufweist.

4.6.5 Isocyanatausgasung aus Real-Reaktivschmelzklebstoffen

Zur Untersuchung der MDI-basierten Reaktivschmelzklebstoffe 13 bis 18 werden die in Kartuschen verpackten Klebstoffe 30 min in einem Ofen bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeschmolzen und anschließend eingewogen. Die Untersuchungen werden bei den vom Hersteller empfohlenen Anwendungstemperaturen von $130 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Der Klebstoff 14 wird bei $176 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Dieses System stellt ein Spezialsystem mit einer extrem hohen Anwendungstemperatur dar, welche über den üblichen Applikationstemperaturen von 110 bis $150 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt. Eine Übersicht über die Initial-Ausgasungsraten der ersten 20 min gibt **Abb. 35**.

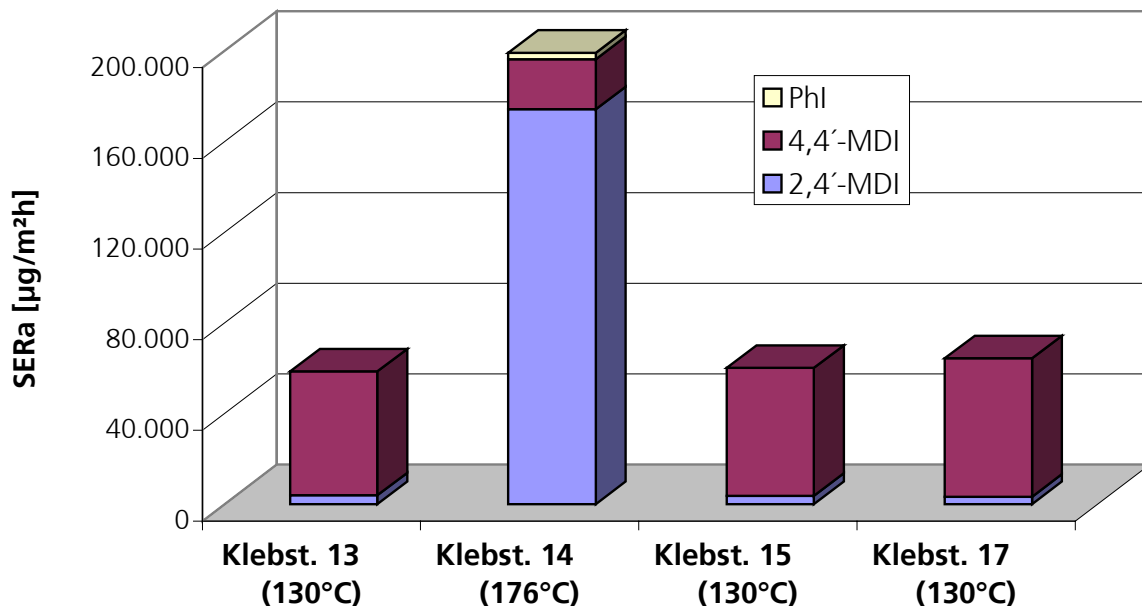


Abb. 35: Initialausgasungsraten (0-20 min) der Real-Reaktivschmelzklebstoffe

Folgende Punkte sind zu diskutieren:

- Die Experimente bei 130 °C zeigen ein einheitliches Bild mit Isocyanatausgasungsraten von 50.000 bis 60.000 µg/m²h.
- Die Ausgasungsraten liegen im Vergleich zu MDI-basierten raumtemperaturhärtenden Systemen um den Faktor 100 bis 500 höher. Eine Abschätzung aus den Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Ausgasungsrate (**Kap. 4.3.5**) unter Annahme von Proportionalität zwischen Monomergehalt und Ausgasungsrate ergibt einen Erwartungswert von 58.500 µg/m²h für 4,4'-MDI bei Annahme eines Monomergehalts von 2 % (Gehalt nach Sicherheitsdatenblatt Klebstoff 13 und 15). Diese Schätzung zeigt gute Übereinstimmung mit dem Experiment.
- Bei Klebstoff 14 treten wegen der erhöhten Anwendungstemperatur Ausgasungsraten bis 190.000 µg/m²h auf. Aus den Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Ausgasung ist ein höherer Wert zu erwarten, jedoch hat dieses System einen geringeren MDI-Monomergehalt von 0,1-1 % nach Sicherheitsdatenblatt. PENGENELLY et al. (1998) können bei der Untersuchung eines PUR-Schmelzklebstoff eine Erhöhung der MDI-Ausgasung bei Steigerung der Temperatur um 25 °C feststellen.
- Im Gegensatz zu den anderen drei Klebstoffen zeigt der Klebstoff 14 eine stärkere Ausgasung des 2,4'-MDI als des 4,4'-MDI. Der Klebstoff 14 stellt ein viskoseres und damit stärker ausreagiertes Polyaddukt mit kleinerem Monomergehalt dar, bei dem sich vermutlich das unreaktivere Isomer angereichert hat. Zudem könnte auch der 2,4'-MDI-Gehalt des zugrundeliegenden Rohstoffs einen Einfluss haben.
- Bei Klebstoff 14 können Ausgasungen von Phenylisocyanat nachgewiesen werden, die die anderen Schmelzklebstoffe nicht zeigen. Es ist davon auszugehen, dass das PhI im Rohstoff als Produktionsnebenprodukt vorhanden ist.

Die Klebstoffe 13, 15 und 17 zeigen in einem isothermen Ausgasungsexperiment bei 130 °C nach 2 h (50 ± 8 % rel. Luftfeuchtigkeit) Abnahmen der Ausgasung um weniger als 24 %. Zur Überprüfung der Temperaturstabilität der Reaktivschmelzklebstoffe mit einer Anwendungstemperatur von 130 °C wird der zeitliche Verlauf der Ausgasung aus Klebstoff 13 auch bei 150 °C untersucht (**Abb. 36**).

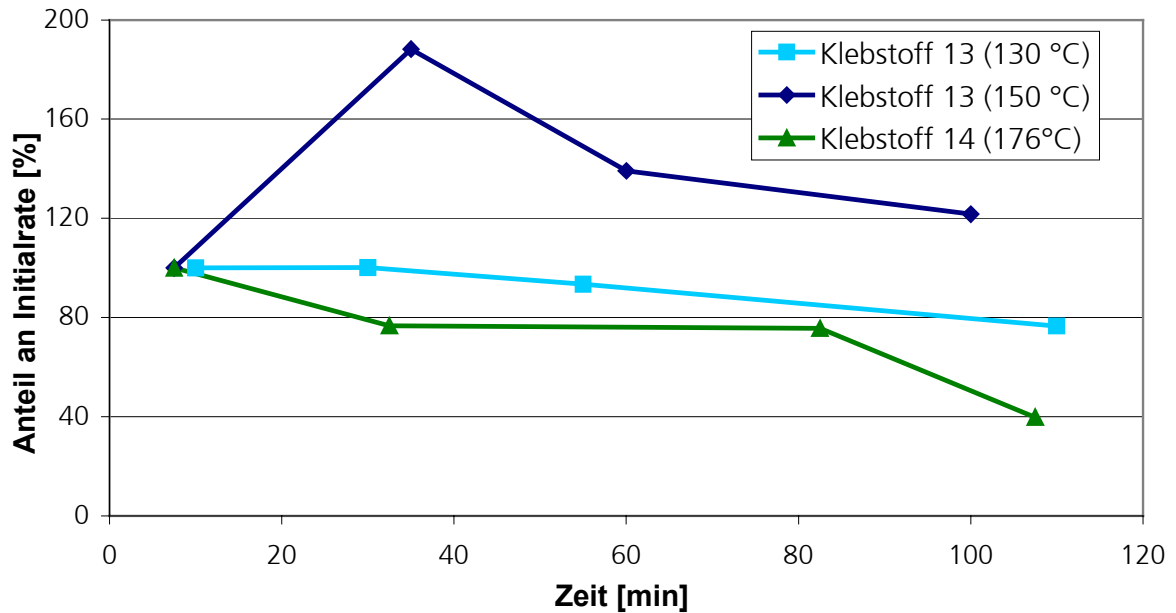


Abb. 36: Ausgasungsverlauf für Klebstoff 13 und 14 bei verschiedenen Temperaturen

Wie in **Abb. 36** zu sehen, zeigt der Verlauf der Ausgasung von Klebstoff 13 bei 150 °C eine anfängliche Steigerung der Ausgasungsrate über die Zeit, während die Ausgasung bei 130 °C über den Untersuchungszeitraum von 2 h konstant langsam abnimmt. Um zu überprüfen, ob der Ausgasungsverlauf durch Belegung der kalten Kammerwände mit MDI verfälscht wird, wird bei der Messung bei 150 °C der Abfall der Emissionen nach Entfernen des Klebstoffs aus der Kammer untersucht. Die Emission fällt nach Entfernen des Klebstoffs innerhalb von 30 min auf < 10 % des letzten Messwertes ab. Für detailliertere Studien des Ausgasungsverlaufs bei hohen Temperaturen wäre eine Heizung der gesamten Kammer ähnlich wie bei der 1-m³-Kammer von Vorteil, um eine Belegung von kalten Wänden zu verhindern.

Die ermittelte Steigerung der Ausgasungsrate bei 150 °C kann wahrscheinlich auf die beginnende Zersetzung der Urethanbindungen bei der erhöhten Temperatur zurückgeführt werden. Die Zersetzung von Urethanen auf der Basis von aromatischen Isocyanaten beginnt im Temperaturbereich von 120 °C bis 180 °C (OERTEL 1993). Die Spaltung der Urethanbindungen steht in Konkurrenz zu der Bildung von thermostabileren Harnstoffverknüpfungen durch Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit. Bei Verlängerung des Experiments fällt daher die Ausgasung wieder ab, da die Anzahl der Harnstoffbindungen dann überwiegen wird. Eventuell kann auch eine Filmbildung an der Oberfläche auftreten, die die Ausgasung zusätzlich vermindert.

Klebstoff 14 zeigt trotz seiner hohen Anwendungstemperatur ein Absinken der Ausgasung innerhalb des Untersuchungszeitraumes auf 40 % des Anfangswertes. Es könnte sein, dass dieses System bei höheren Temperaturen hergestellt wurde und somit hohe Anteile der

temperaturstabileren Isocyanurat-, Carbodiimid-, Harnstoff- und Biuretbindungen und nur wenig Urethanbindungen beinhaltet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Reaktivschmelzklebstoffe trotz geringer Monomergehalte und des Einsatzes des schwerflüchtigen MDI erhebliche Monomerausgasungen zeigen. Dies ist vorwiegend auf die hohe Anwendungstemperatur zurückzuführen. Zudem kann bei Überschreiten der Anwendungstemperatur in gewissem Ausmaß Rückspaltungen zum Monomer nicht ausgeschlossen werden.

4.6.6 Isocyanatausgasung aus heißhärtendem 1 K-Realklebstoff

Der hier untersuchte Realklebstoff 18 ist ebenso wie die feuchtigkeitshärtenden 1 K-Realklebstoffe 4 bis 6 ein Produkt mit thixotrop standfesten Eigenschaften. Es kann jedoch nach Herstellung der Klebung aufgeheizt werden, um eine beschleunigte Aushärtung zu bewirken. Es werden zwei Chargen bei 130 °C (empfohlene Aushärtungstemperatur 100-160 °C) bei 51 % rel. Luftfeuchtigkeit untersucht. Es können aus dem auf IPDI und MDI basierendem System IPDI- und Bul-Ausgasungen nachgewiesen werden. 4,4'-MDI ist mit der erstellten HPLC-Methode nicht neben IPDI quantifizierbar. Die Ergebnisse sind in **Abb. 37** dargestellt.

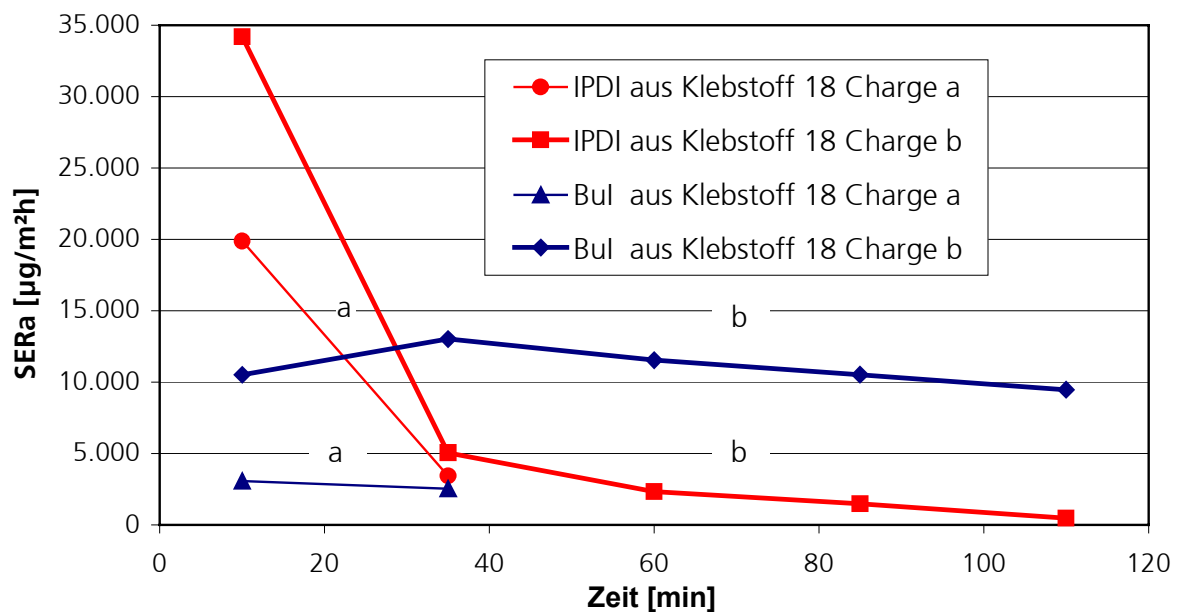


Abb. 37: Isocyanatausgasungen aus heißhärtendem 1 K-Realklebstoff bei 130 °C

Folgende Punkte sind in aus den erhaltenen Ergebnissen abzuleiten:

- Die Ausgasungen beider Chargen zeigen übereinstimmende Initialraten des IPDI mit 20.000 bzw. 34.000 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$, die in der ersten Phase der Aushärtung schnell auf Werte ≤ 5000 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ abfallen. Die im Vergleich zu den IPDI-basierten 1 K-Realklebstoffen schnellere Abnahme der Ausgasung kommt durch die höhere Aushärtungsgeschwindigkeit bei 130 °C zustande. Auch die 10- bis 20-fach höheren Absolutwerte sind auf die erhöhte Temperatur zurückzuführen.
- Die Ausgasung von Butylisocyanat ist bei beiden Chargen stark unterschiedlich. Da die Initialraten in der selben Größenordnung wie bei den raumtemperaturhärtenden 1 K-Systemen liegen (s. **Kap. 4.6.2**), ist von einem niedrigeren Bul-Gehalt der heißhärtenden Systeme auszugehen. Die Ausgasung von Butylisocyanat verläuft über die Zeit relativ konstant, d.h. bei der angewandten Temperatur von 130 °C könnte es der Fall sein, dass Butylisocyanat in dem vorliegenden Klebstoff immer neu abgespalten wird. Dies kann jedoch nicht ohne genauere Kenntnisse der Bildungsreaktion von Butylisocyanat geklärt werden.
- Bei Betrachtung der Gefährdung von Arbeitnehmern ist bei dem hier simulierten Prozess der Aushärtung zu bedenken, dass die Aufheizung erst im gefügten Zustand erfolgt, wodurch die Oberfläche des Klebstoffs drastisch verringert ist. Die Relevanz dieser Ergebnisse für die Praxis ist daher für jeden Einzelfall zu betrachten.

4.6.7 Zusammenfassung der Isocyanatausgasungen aus den Realklebstoffen

Für eine Übersicht über die Isocyanatausgasungen der Realklebstoffe werden in **Abb. 38** die aufgetretenen maximalen- und minimalen Initialausgasungsraten der jeweiligen Realklebstoffsysteme in logarithmischer Skalierung dargestellt.

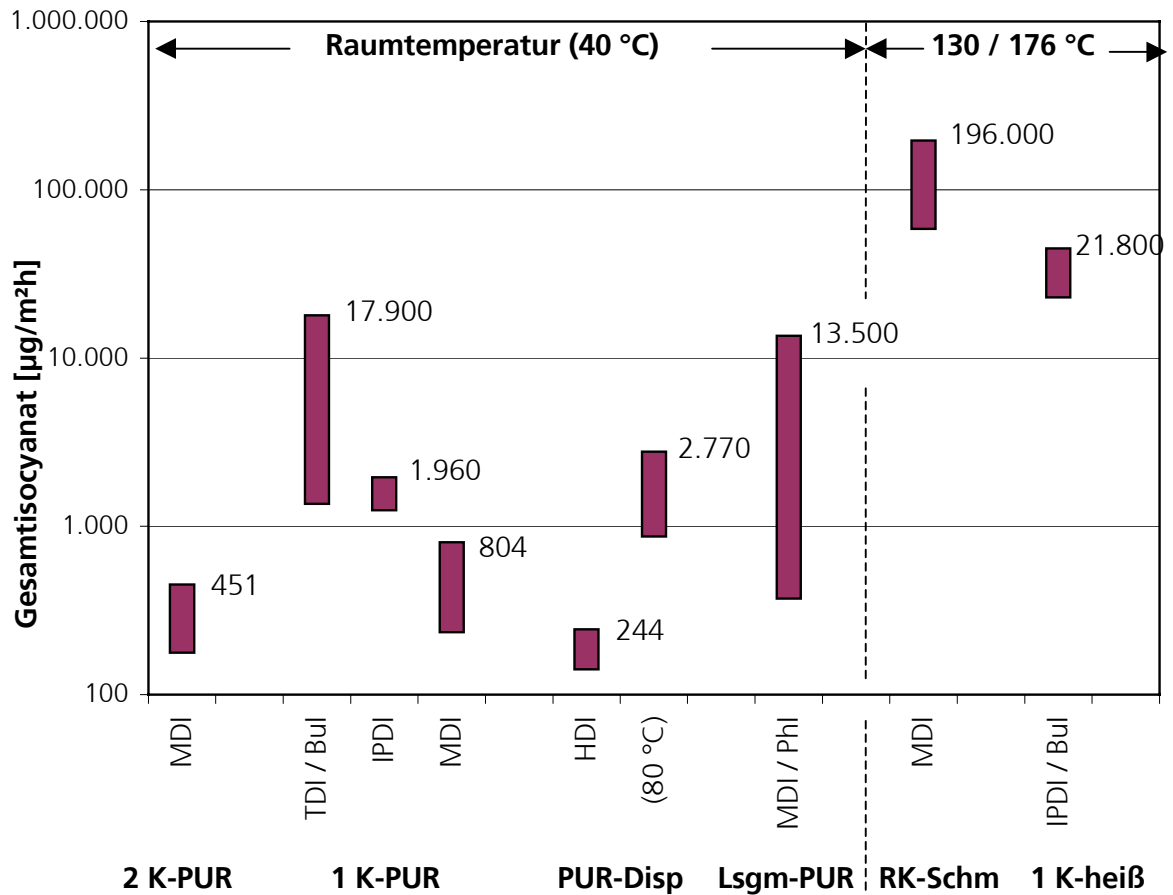


Abb. 38: Initial-Ausgasungsraten der Realklebstoffe im Vergleich

Es ist deutlich zu erkennen, dass die höchsten Ausgasungswerte bei den unter Wärme zu verarbeitenden Systemen auftreten unabhängig von dem geringen Monomergehalt und der geringen Flüchtigkeit des MDI. Die Temperatur ist damit einer der wesentlichen Parameter, der die Ausgasung beeinflusst. Bei heißhärtenden Systemen ist für die Praxisrelevanz der Ergebnisse abzuwägen, wie groß die Klebstoffoberfläche nach dem Fügeprozess ist, da erst nach dem Fügen erhitzt wird.

Unter den raumtemperaturhärtenden Systemen treten bei einzelnen Produkten der Lösungsmittel- und 1 K-Systeme Werte $> 10.000 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ auf. Diese sind ausschließlich auf flüchtige Isocyanat-Nebenprodukte (Phi und Bul) zurückzuführen, die trotz kleiner Gehalte im Klebstoff aufgrund ihrer Flüchtigkeit wesentlich zur Gesamtisocyanatausgasung beitragen.

Bei den Real-Dispersionen treten nur während des Aktivierungsprozesses (80 °C) Ausgasungen $> 1000 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ auf. Dieser Prozess erfolgt jedoch meist in geschlossenen Anlagen und muss daher für Arbeitnehmer nicht von Relevanz sein. Die geringe HDI-Ausgasung ist auf nur geringe Härterzusätze von wenigen Prozent, die wiederum Monomergehalte $< 1\%$ aufweisen,

zurückzuführen. Es ist zu bedenken, dass die Ausgasung mit Erhöhung des Härteranteils proportional ansteigt.

Die geringsten Isocyanatausgasungen treten bei den lösungsmittelfreien 2 K- und 1 K-Systemen auf Basis von MDI auf, was auf die geringe Flüchtigkeit dieses Isocyanats bei Raumtemperatur zurückzuführen ist.

4.7 UPSCALING DER AUSGASUNGSVERSUCHE

Um zu überprüfen, inwieweit die in der Laborprüfkammer erhaltenen spezifischen Ausgasungsraten eine Vorhersage von Luftkonzentrationen an einem Arbeitsplatz zulassen, werden Experimente in einem Raum und in der 1 m³-Kammer mit Rohstoffen als konstanten Emissionsquellen durchgeführt. Die dabei erhaltenen Raumluft- bzw. Kammerkonzentrationen sollen mit den aus den Ausgasungsraten berechneten Konzentrationen verglichen werden. Ziel ist die Erstellung eines Upscaling-Faktors, der eine schnelle und einfache Vorhersage von Raumluftkonzentrationen aus den in der Laborkammer bestimmten Ausgasungsraten zulässt. Die aus Kammermessungen erhaltenen Ausgasungsraten können als Eingangsparameter zur Modellierung von Raumluftkonzentrationen herangezogen werden (z.B. WOLKOFF 1996).

Eine direkte Übertragung von Luftkonzentrationen aus Messungen in kleinen Kammern auf Raumluftkonzentrationen stellt kein geeignetes Verfahren dar, da dort die Raumbeladung, also das Verhältnis von Substrat zu Kammervolumen, unrealistisch hoch ist (ASTM 1996, PEGENELLY et al. 1998) und die erhaltenen Luftkonzentrationen durch kammer-spezifische Daten beeinflusst sind.

Unter Annahme einer konstanten Ausgasungsquelle und stationären Konzentrationsverhältnissen in der Kammer ist die spezifische Ausgasungsrate mit der Luftkonzentration in einer vollständig durchmischten Kammer nach der Massenbilanzgleichung über den Luftwechsel und die Beladung verknüpft (Gl. 29, s.a. Gl. 14 **Kap. 2.4.2**).

$$SERa = \frac{N}{L} * c_{Kammer} \quad \text{Gl. 29}$$

N = Luftwechsel [h⁻¹]

L = Kammer- bzw. Raumbeladung [m²/m³]

c_{Kammer} = Kammer-Luftkonzentration [µg/m³]

RISHOLM-SUNDMAN (1999) zeigt entsprechend Gl. 29, dass sich für Formaldehydausgasungen aus verschiedenen Produkten die in einer Strömungszelle gemessenen Ausgasungsraten proportional zu den in einer 1 m³-Kammer ermittelten Kammerkonzentrationen verhalten.

In dieser Arbeit werden zur Simulation eines Klebarbeitsplatzes eine Messung in einem geschlossenen Raum und Experimente in einer 1 m³-Kammer durchgeführt.

4.7.1 Simulationsexperiment in einem geschlossenen Raum

Der Richtrohstoff 2 wird in einem Raum (320 x 200 x 230 cm³) bei 32 °C auf verschiedenen großen quadratischen Flächen ausgebreitet, um verschiedene Raumbeladungen zu erzielen. Die sich einstellenden MDI-Konzentrationen werden mittels aktiver Probenahme (1 L/min) im Abstand von 30 cm jeweils mittig über dem ausgebreiteten Rohstoff ermittelt. Die Ergebnisse sind in **Abb. 39** dargestellt.

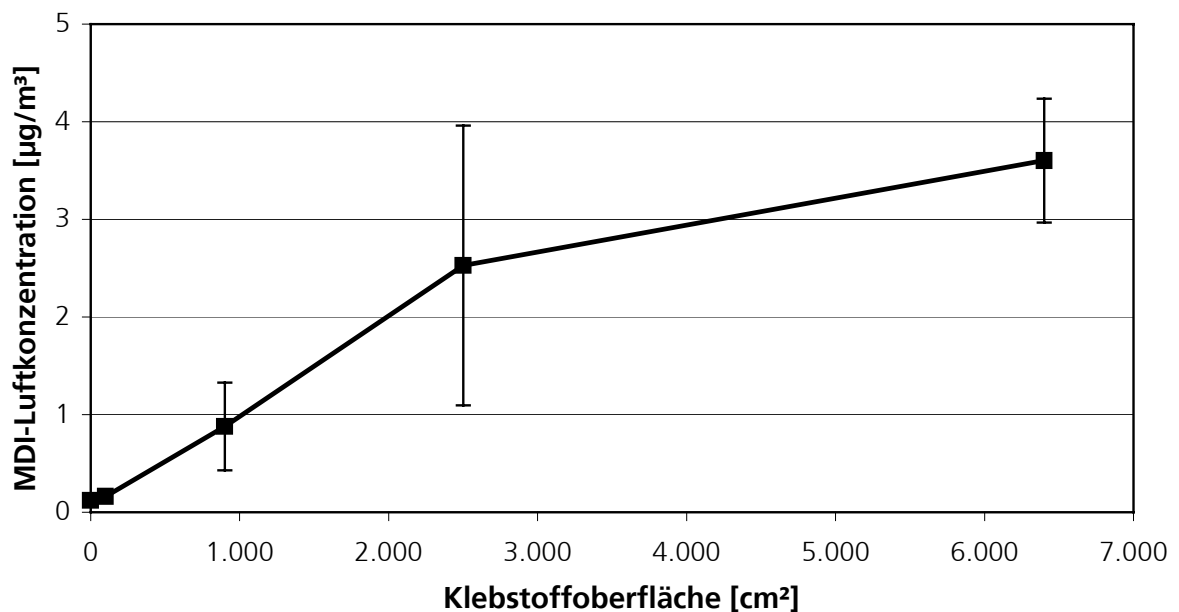


Abb. 39: Luftkonzentrationen von 4,4'-MDI über Richtrohstoff 2 in einem Raum (14,7 m³) bei verschiedenen Klebstoffoberflächen (32 °C)

Bei kleinen Oberflächen ist im Rahmen der Streuung der Messwerte ein linearer Anstieg der Luftkonzentration mit der Klebstoffoberfläche bzw. Beladung des Raumes zu erkennen. Bei größeren Oberflächen knickt der Anstieg zu kleineren Luftkonzentrationen hin ab. Alle ermittelten Konzentrationen liegen bei < 10 % des gültigen MAK-Wertes für MDI von 50 µg/m³.

Wie aus den Fehlerbalken in **Abb. 39** zu erkennen, zeigt sich in obigem Experiment eine schlechte Reproduzierbarkeit der Messwerte aufgrund der Eigendynamik des Raumes durch Temperaturgradienten, lokal unterschiedliche Luftaustauschrate und -feuchtigkeit. SPARKS et al. (1999b) beschreiben, dass in einer untersuchten Wohnung jeder Raum eine starke Eigendynamik besitzt. Messungen der Luftgeschwindigkeiten an verschiedenen Wänden

brachten Luftgeschwindigkeiten von 6 bis 40 cm/s hervor. Nach Guo (1993) sind daher Kammerexperimente Raummessungen vorzuziehen. Zusätzlich ist in dem speziellen Fall von Isocyanaten von starken Senkeneffekten auszugehen.

Um einen Einfluss vom Kriechen von Dämpfen bei dem benutzten Versuchsaufbau zu untersuchen, wird in einem Zusatzexperiment mit paralleler Probenahme 120 mm über und neben Richtrohstoff 3 die Luftkonzentration ermittelt. Es ergeben sich keine signifikanten Unterschiede der HDI-Konzentrationen im Rahmen der Standardabweichung (**Anh. Tab. 6**).

Aus den erhaltenen Ergebnissen kann abgeschätzt werden, dass bei Anwendung des Richtrohstoffs 2 trotz hoher Raumbeladungen nicht mit einer Luftkonzentrationen nahe des MAK-Werts für MDI zu rechnen ist.

Insgesamt sind die Messungen für eine Vorhersage von Raumluftkonzentrationen aus den in der Laborprüfkammer ermittelten Ausgasungsraten und ein Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse wegen der schlechten Reproduzierbarkeit und der nicht definierten Luftwechselrate in dem Messraum nur bedingt geeignet.

4.7.2 Simulationsexperimente in der 1m³-Kammer (HCE 100)

Um die Vorhersagbarkeit von Raumluftkonzentration aus den Ausgasungsraten überprüfen zu können, wird das in dem Versuchsraum aufgeführte Experiment mit gleichem Aufbau in eine 1m³-Kammer (HCE 100, s. MEYER et al. 1994) verlegt, um eine bessere Reproduzierbarkeit zu erhalten. Die Messungen erfolgen an Isocyanatrohstoffen als konstante Ausgasungsquellen und nach Äquilibrierung der Kammerkonzentration, so dass Gl. 29 Gültigkeit besitzt. In der Kubikmeterkammer sind die Luftwechselrate, Temperatur und Luftfeuchtigkeit definiert einzustellen. Der Umwälzlüfter der Kammer, der Luftgeschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 2 m/s erzeugt (Uhde 1998), kann ausgeschaltet werden, so dass sich natürliche Luftgeschwindigkeiten einstellen können, wie sie auch in der Laborkammer vorherrschen sollten. Die Versuche werden bei einem Luftwechsel von 2 h⁻¹ durchgeführt, da dieses einen in Produktionshallen geforderten Wert darstellt. Da die technischen Einbauten der Kammer einen solch hohen Luftwechsel nicht ermöglichen, wird der Luftwechsel künstlich über eine Druckluftzuleitung mit Strömungsmesser eingestellt. In Wohn- und Innenräumen werden üblicherweise Werte von < 0,5 h⁻¹ vorgefunden (Krooß et al. 1997).

Für das Experiment werden jeweils vier Filter in die Kammer eingebracht. Nach Schließen der Kammer und Abwarten einer Äquilibrierungsphase von 45 min wird mit dreien der Filter nacheinander für jeweils 60 min aktiv Probe genommen bei einem Volumenstrom von 1 L/min.

Das 4. Filter dient zur Ermittlung einer Passivsammlerate, die von den erhaltenen Messwerten abgezogen wird.

Inwieweit nach einer Äquilibrationsphase definierter Zeitdauer die stationäre Kammerkonzentration erreicht ist, kann aus der Massenbilanzgleichung (Gl. 12, **Kap. 2.4.2**) errechnet werden (Gl. 30).

$$y[\%] = (1 - e^{-Nt}) * 100 \quad \text{Gl. 30}$$

y = Anteil an stationärer Kammerkonzentration [%]

Bei den zur Berechnung herangezogenen Ausgasungsraten ist zu beachten, dass unter den in der 1 m³-Kammer herrschenden Bedingungen nicht mehr von einer Kammerkonzentration auszugehen ist, die gegenüber der Sättigungskonzentration bzw. Gaskonzentration an der Oberfläche $c_{\text{Grenzfl,g}}$ zu vernachlässigen ist. Daher müssen die aus der Laborkammer erhaltenen Ausgasungsraten (SERa) korrigiert werden. Die Differenz gegenüber der Ausgasungsrate unter Annahme vernachlässigbarer Kammerkonzentration ($SERa^{00}$) ist dabei mit Hilfe des Stoffübergangskoeffizienten und der Kammerkonzentration nach Gl. 31 zu beschreiben.

$$SERa = \beta * (c_{\text{Grenzfl,g}} - c_{\text{Kammer}}) \quad \wedge \quad SERa^{00} - SERa = \beta * c_{\text{Kammer}} \quad \text{Gl. 31}$$

$SERa^{00}$ = Ausgasungsrate bei $c_{\text{Kammer}} \approx 0$

SERa = Ausgasungsrate bei $c_{\text{Kammer}} > 0$

Das Kammerexperiment wird mit dem MDI-basierten Richtrohstoff 2 und Richtrohstoff 3 (Charge b) durchgeführt, der auf HDI basiert. Die erhaltenen Messwerte sind in **Tab. 23** dargestellt.

Tab. 23: Gemessene und aus der Ausgasungsrate vorhergesagte Kammerkonzentrationen im Vergleich für die Richtrohstoffe 2 und 3 in der 1 m³-Kammer bei einem Luftwechsel von N=2,0 h⁻¹ und einer Klebstoffoberfläche von 1800 cm² (Beladung L=0,18 m²/m³), 40 °C

Zeit [min]	Richtrohstoff 2		Richtrohstoff 3, Charge b
	2,4'-MDI [µg/m ³]	4,4'-MDI [µg/m ³]	HDI [µg/m ³]
45 bis 105 (Messung 1)	6,9	2,20	78
105 bis 165 (Messung2)	8,9	3,87	175
165 bis 225 (Messung 3)	9,1	3,60	168
Mittelwert der Messung 2 und 3	9,0	3,74	172
SERa ⁰⁰ (Laborkammer)	824 µg/m ² h	267 µg/m ² h	3320 µg/m ² h
SERa (korrigiert, Gl. 31)	816 µg/m ² h	264 µg/m ² h	3.040 µg/m ² h
Vorhersage der Kammerkonzentration aus SERa (Gl. 29)	73,8	23,8	273

Aus den Werten in **Tab. 23** sind folgende Tendenzen zu erkennen:

- In beiden Versuchen ist die erste gemessene Luftkonzentration (45 bis 105 min) deutlich niedriger als die im zweiten und dritten Zeitabschnitt gemessenen. Die Kammer ist während dieser frühen Messung noch nicht vollständig äquilibriert. Am Start dieser Messung (45 min) sollte bei dem eingestellten Luftwechsel von 2 h⁻¹ nach Gl. 30 erst 77 % der zu erwartenden stationären Kammerkonzentration erreicht sein. Der zweite und dritte Wert werden in einem Zeitintervall bestimmt, in dem die stationäre Kammerkonzentration zu > 97 % erreicht ist. Diese Werte zeigen gute Übereinstimmung (Abweichung ≤ 7,5 %). MEYER et al. (1994) geben für eine baugleiche Kammer eine Reproduzierbarkeit von ±10 % bei Untersuchung verschiedener VOC an.
- Die gemessenen Kammerkonzentrationen liegen im Falle des HDI-Rohstoffs 3b 5-fach über-, bei Richtrohstoff 2 4-fach unter dem MAK-Wert von 35 bzw. 50 µg/m³. Hierbei ist jedoch zu bedenken, dass der HDI-Rohstoff 3b dem eigentlichen Klebstoff nur zu wenigen Prozent beigemischt wird. Zusätzlich ist die Beladung der Kammer mit L = 0,18 m²/m³ höher als an potenziellen Arbeitsplätzen.
- Die erhaltenen Kammerkonzentrationen liegen für beide Rohstoffe weit unter den nach **Kap. 4.3.4** zu erwartenden Sättigungskonzentration bei 40 °C von 2024 µg/m³ für HDI-Rohstoff 3b bzw. 314 µg/m³ für 4,4'-MDI aus Richtrohstoff 2. Die Korrekturen der Ausgasungsrate fallen daher entsprechend gering aus.

- Die gemessenen Kammerkonzentrationen sind alle niedriger als die aus der Ausgasungsrate vorhergesagten Werte. Dabei zeigt der Wert für HDI die geringste Abweichung von den vorhergesagten Wert, während die beiden Isomeren des MDI in beiden Experimenten deutlich zu niedrige Kammerkonzentrationen ergeben. Dies ist vermutlich auf die unterschiedlichen Dampfdrücke und damit unterschiedlich starke Kondensations- bzw. Adsorptionsneigung zurückzuführen. Verstärkend zu diesem Effekt kommen die unterschiedlichen Reaktivitäten der Isocyanate in der Reihenfolge HDI \ll 2,4'-MDI $<$ 4,4'-MDI und damit unterschiedliche Geschwindigkeit der Abreaktion an den Wänden hinzu. KELLY et al. (1999) ermitteln für TDI-Messungen in einer 9 L-Glaskammer eine Geschwindigkeitskonstante der Abreaktion für TDI von $0,7 \text{ h}^{-1}$ und können so das Senkenverhalten in Abhängigkeit der Kammerkonzentration quantitativ beschreiben. Nach WOLKOFF (1996) und ROACHE et al. (1996) ist das Senken- wie auch Emissionsverhalten bei Veränderung der Luftgeschwindigkeit substrat- und substanzabhängig unterschiedlich.

Die Abreaktion von Isocyanaten mit Luftfeuchtigkeit in der Gasphase sollte in Kammerversuchen gering sein im Vergleich zu den adsorptiven Verlusten. So können HOLDREN et al. (1984) bei der Untersuchung des Einflusses der Luftfeuchtigkeit auf die Halbwertszeit von TDI in Luft in einer $17,3 \text{ m}^3$ großen teflonausgekleideten Kammer mit großem Volumen zu Oberflächenverhältnis keinen Abbau von TDI durch Gasphasenreaktion mit Wasser nachweisen. Im Experiment auftretende Verluste werden auf die ausgeprägte Neigung des TDI zur Adsorption an Wänden zurückgeführt. Eine von GILBERT (1987) in einem statischen Experiment ermittelte TDI-Halbwertszeit von drei Stunden (siehe auch BRENNER 1987) scheint daher stark durch adsorptive Effekte beeinflusst zu sein. Auch bei Untersuchungen von BECKER et al. (1988) zum Abbau von Isocyanaten in der Atmosphäre durch Reaktion mit OH-Radikalen sind die adsorptiven Effekte des TDI im Kammerexperiment bestimmend.

Die Erhöhung der Luftfeuchtigkeit kann aber auf Kammermessungen einen indirekten Einfluss durch die verstärkte Belegung von Oberflächen mit Wasser haben. Dadurch können sich Adsorptions-/ Desorptionsgleichgewichte innerhalb der Kammer je nach Substanzart und ihrer Polarität verschieben und zu einem veränderten Verhalten der Messkammer unter dynamischen Bedingungen führen (WOLKOFF 1996, UHDE 1998, JORGENSEN 1999).

Insgesamt zeigt sich, dass mit der 1 m^3 -Kammer Luftkonzentrationen reproduzierbar gemessen werden können. Die erhaltenen Luftkonzentrationen weichen im Falle des HDI bis zu 60 % von den erwarteten Konzentrationen ab, geben aber die zu erwartende Größenordnung richtig

wieder. Bei MDI führt die ausgeprägte Adsorptionsneigung und höhere Reaktivität zu Kammerkonzentrationen, die deutlich niedriger als die erwarteten ausfallen. Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass eine für HDI ermittelte Ausgasungsrate eine höhere Luftkonzentration bewirken wird als eine gleich hohe Rate für MDI.

Detailliertere Kenntnisse des Senkenverhaltens der Kammer und auch des Kleb- bzw. Rohstoffs selbst wären hier notwendig. MEYER (1995) und UHDE (1998) stellen bei Experimenten zum Senkenverhalten von VOC an einem Teppich bzw. einer Gipskartonplatte fest, dass diese Materialien das Senkenverhalten wesentlich beeinflussen. LITTLE UND HODGSON (1996) ermitteln das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von VOC an verschiedenen Materialien mit Hilfe thermogravimetrischer Methoden.

Die erhaltenen Simulationsergebnisse sollten für Arbeitsplätze unter Verwendung der vorliegenden Luftwechsel und Klebstoffoberflächen eine „worst case“-Abschätzung für HDI-Konzentrationen ermöglichen. WOLKOFF (1996) gibt eine Umrechnung von Ausgasungsraten, die in einer Strömungskammer, der Field and Emission Cell (FLEC), ermittelt wurden, in potenzielle Luftkonzentrationen in dem Danish Standard Room an. Dabei wird der Upscaling-Faktor aus den entsprechenden Vorkommen (Oberflächen) der Produkte und der Raumgröße errechnet. Ein solcher einfacher Ansatz sollte wie oben erwähnt besonders bei MDI zu hohe Werte liefern. Eine Abschätzung, inwieweit die Vorhersagen für „worst case“-Luftkonzentrationen geeignet sind, kann erst durch systematische Untersuchungen an Arbeitsplätzen festgestellt werden.

4.8 ARBEITSPLATZMESSUNGEN

Für eine allgemeine Übersicht zu Isocyanatkonzentrationen an realen Arbeitsplätzen werden Isocyanat-Luftkonzentrationen in Betrieben bestimmt, die PUR-Klebstoffe verarbeiten.

4.8.1 Arbeitsplatzmessung bei Verarbeitung eines 2 K-PUR-Klebstoffs

In einem spanplattenverarbeitenden Betrieb wird ein MDI-basiertes 2 K-System in kontinuierlichem Auftrag zur Zargenherstellung für Holztüren verwendet.

In dem automatisierten Klebprozess werden die Rohstoffe kontinuierlich vorvermischt und der gemischte Klebstoff durch zwei Düsen auf Spanplattenteile, die auf einem Förderband bewegt werden, in einer Breite von jeweils ca. 5 mm aufgetragen. Die Fügeteile werden auf eine Oberflächentemperatur von ca. 77 °C vortemperiert, der Klebstoff besitzt unmittelbar beim Auftrag eine Temperatur von 40 °C. Das Klebstoffsystem ist durch Katalysatoren (zinnorganische Verbindungen) so eingestellt, dass vier Sekunden nach Auftrag gefügt werden kann und bereits nach 18 Sekunden eine ausreichende Anfangsfestigkeit besteht.

Die Messungen erfolgen als Dreifachbestimmung und werden an zwei Stellen entlang des Förderbandes (1 m (Ort A) bzw. 3 m Abstand (Ort B) zum Auftragsort) jeweils 10 cm über dem frisch aufgetragenen Klebstoff vorgenommen. Zur Bestimmung der Hintergrundkonzentration wird an einem entfernteren Ort in der Produktionshalle gemessen. Die Messzeit beträgt jeweils 60 min bei einem Probefolumenstrom von 1 L/min. Die Bestimmungsgrenze ergibt sich zu $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

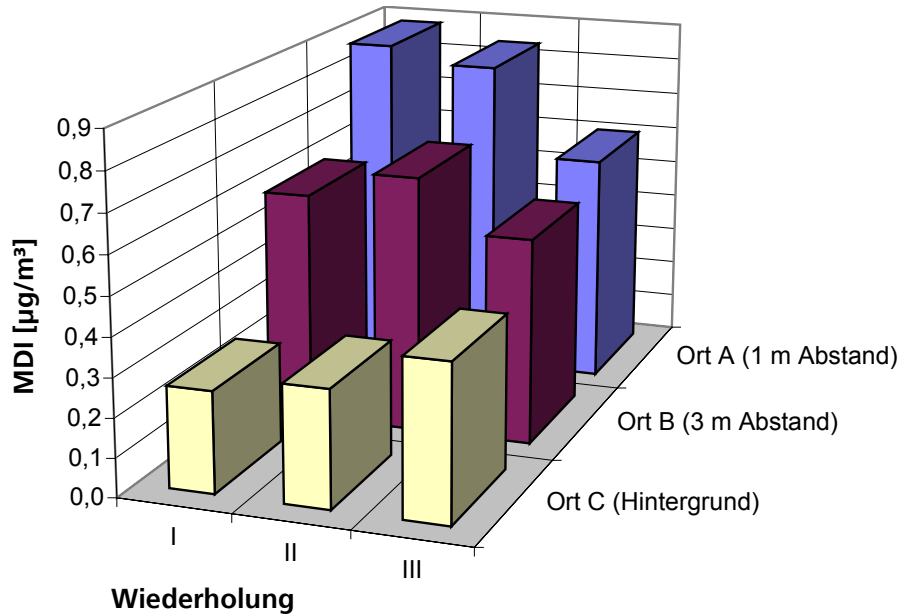


Abb. 40: MDI-Konzentrationen am Fließband einer spanplattenverarbeitenden Fabrik, Raumtemperatur: $24 \text{ }^\circ\text{C}$, Luftfeuchte: $43 \text{ } \%$ rel., MAK (MDI): $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Wie in **Abb. 40** zu sehen, weichen die gemessenen Konzentrationen am Fließband nur geringfügig von denen des Hintergrundes ab. Alle Werte sind um mehr als den Faktor 50 niedriger als der MAK-Wert für MDI von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Die geringen Konzentrationen sind wahrscheinlich auf die Einstellung des Klebstoffsystems zum schnellen Aushärten zurückzuführen, so dass nach Austreten des Klebstoffs aus der Mischdüse die Monomerkonzentration schon stark abgesunken ist. Zudem besitzt MDI einen geringen Dampfdruck.

Insgesamt bestätigt die Arbeitsplatzmessung den in den Kammeruntersuchungen ermittelten Trend, wonach MDI-basierte 2 K-Systeme nur ein geringes Ausgasungspotenzial besitzen.

4.8.2 Arbeitsplatzmessung bei Verarbeitung eines PUR-Lösungsmittelklebstoffs

An dem hier untersuchten Arbeitsplatz werden PUR-Lösungsmittelklebstoffe auf Basis von MDI und TDI per Sprühauftrag auf vorgeformte Holzfaserverplatten aufgetragen. Die 2 m hohen

Spritzkabinen (Breite: 6 m, Tiefe 1 m) sind nach vorne bis auf eine Höhe von 50 cm vollständig offen und besitzen eine Absaugung (8600 m³/h) an ihrer Rückwand. Der Auftrag erfolgt manuell durch den Arbeitnehmer mit einer Sprühpistole. Nach dem Sprühprozess werden die eingesprühten Platten in ein frei in der Produktionshalle verlaufendes Förderband eingehängt und von der Sprühkabine abtransportiert. Die Zeit des Transports wird für die Ablüftung des Klebstoffs verwendet. Der Kaschierprozess findet nach vollständiger Ablüftung unter Erwärmung des Klebstoffs in einer Heizpresse an anderer Stelle in der Halle maschinell statt.

Es werden Messungen oberhalb des Förderbandes (Ort I), an zwei verschiedenen Spritzkabinen in Kopfhöhe des Arbeitnehmers (Ort II und III) sowie im Hallenhintergrund (Ort IV) vorgenommen. Es können keine Aerosoltropfen auf den Filtern beobachtet werden.

In **Tab. 24** sind die erhaltenen Isocyanatkonzentrationen für die jeweiligen Probenahmeorte dargestellt.

Tab. 24: Luftkonzentrationen an einem PUR-Lösungsmittelklebstoff-Sprühstand

Probenahmeort	TDI [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	MDI [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	PhI [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Ort I: Ablüftung ¹⁾	4,8	2,2	0,8
Ort II: Spritzkabine A ¹⁾	3,7	1,8	0,5
Ort III: Spritzkabine B ¹⁾	4,7	2,5	0,8
Ort IV: Hallenhintergrund ²⁾	3,7	2,2	0,4
MAK	70	50	

¹⁾Werte aus Dreifachbestimmung

²⁾Werte aus Doppelbestimmung

Es ergeben sich Isocyanatkonzentrationen, die < 10 % des MAK-Wertes für beide Diisocyanate sind. Folgende Punkte sind zu diskutieren:

- Die räumliche Verteilung der Isocyanate in der Luft ist relativ gleichförmig und im Hintergrund der Halle (Abstand zu den Sprühprozessen > 4 m) kaum erniedrigt. Es ist zu vermuten, dass sich durch die große Oberfläche während des Versprühens und durch die Kontinuität des Arbeitsvorgangs eine konstante Isocyanatkonzentration in der Luft einstellt.
- Der eingesetzte MDI-basierte Klebstoff ist identisch mit Klebstoff 12. Die Messungen in der Laborkammer (**Kap. 4.6**) ergeben entgegen den hier ermittelten Luftkonzentrationen für PhI höhere Ausgasungsraten als für MDI. Im Sprühprozess wird durch die dabei entstehende große Oberfläche eventuell nahezu alles im Klebstoff enthaltene PhI freigesetzt. Da dies in der Sprühkammer geschieht, wird das leichtflüchtige PhI vermutlich effektiver abgesaugt als MDI, welches auch im anschließenden Trocknungsprozess noch freigesetzt wird.

- Es zeigen sich relativ niedrige Luftkonzentrationen trotz Anwendung eines Sprühprozesses. Gründe hierfür können zum einen eine effektive Absaugung sein, zum anderen der Einsatz eines relativ emissionsarmen Klebstoffs (Klebstoff 12, **Kap. 4.6.4**) mit niedrigem Monomergehalt.

Insgesamt zeigt der untersuchte Arbeitsplatz jedoch eine komplexe Belastung der Arbeitnehmer durch eine Mischung von Isocyanaten und Lösungsmitteln. Synergieeffekte für unterschiedliche Diisocyanat- und Lösungsmittelbelastungen sind von ABKAR-KHANZADEH UND RIVAS (1996) nachgewiesen worden. Es bietet sich daher hier eine umfassendere Betrachtung der Arbeitsbedingungen an, wie sie z.B. von SCHIMBERG UND SILLANPÄÄ (1999) für einen Sprüh-Klebarbeitsplatz in der Polstermöbelindustrie vorgeschlagen werden. Die untersuchte Produktion wird in Zukunft im Zuge der Einführung eines neuen Produktes auf Dispersionsklebstoffe umgerüstet. SCHIMBERG UND SILLANPÄÄ (1999) weisen an einem Arbeitsplatz nach, dass bei Ersatz von Lösungsmittelklebstoffen durch Dispersionsklebstoffe die Belastung durch organische Luftinhaltsstoffe sinkt, die Staubfracht der Luft jedoch ansteigt.

4.8.3 Arbeitsplatzmessung bei Verarbeitung eines PUR-Reaktivschmelzklebstoffs

Messung an einer Umfüllanlage

Für die Umfüllung eines Reaktivschmelzklebstoffes (Klebstoff 15) wird dieser kurzzeitig aufgeschmolzen. Bei diesem Umschmelzvorgang wird die Isocyanatkonzentration in einem Abstand von 4 cm zum Umfüllstrahl bestimmt. Bei dem Prozess besitzt der Klebstoff eine Temperatur von ca. 145 °C. Für zwei Messungen wird die am Abfüllstrahl angebrachte Platzabsaugung abgestellt. Bei der Messung mit Absaugung wird der Luftfilter gegenüber vom Absaugrohr angebracht. Die Messung erfolgen über 30 min mit einem Probenahmestrom von 1 L/min.

Tab. 25: Isocyanatkonzentrationen an einer Umfüllanlage für Reaktivschmelzklebstoff

Probenahmeort	2,4'-MDI [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	4,4'-MDI [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Σ MDI [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Hintergrund Halle	0,24	0,32	0,56
Abfüllstrahl ohne Absaugung I	17,4	375	392
Abfüllstrahl ohne Absaugung II	11,3	339	350
Abfüllstrahl mit Absaugung	0,65	6,16	6,81
<i>SERa aus Kammermessung</i>	<i>3.290 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$</i>	<i>49.100 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$</i>	<i>52.400 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$</i>

Die Ergebnisse zeigen, dass in unmittelbarer Nähe des Abfüllprozesses ohne eine Absaugvorrichtung Luftkonzentrationen über dem MAK-Wert von 50 µg/m³ entstehen. Mit Absaugung stellen sich Konzentrationen ein, die 13,6 % des MAK-Wertes betragen. Im Hintergrund der Halle lassen sich nur geringe MDI-Konzentrationen nachweisen.

In diesen Arbeitsplatzmessungen bestätigt sich der in den Kammerversuchen aufgezeigte Trend, dass Reaktivschmelzklebstoffe im heißen Zustand eine starke Quelle für Monomerausgasungen darstellen. Bei Anwendung eines Reaktivschmelzklebstoffs ist eine gute Ortsabsaugung nötig, um eine Überschreitung des MAK-Wertes sicher ausschließen zu können.

Messung in einem diskontinuierlichen Produktionsprozess

In dem untersuchten Arbeitsprozess werden Türinnenverkleidungen für Pkw aus Kunststoff von der Innenseite mit einer ca. 50 cm langen Klebraupe (Breite ca. 5 mm) eines MDI-basierten Reaktiv-Schmelzklebstoffs (Klebstoff 16) versehen. Der Klebstoff wird vom Arbeitnehmer mit einer Heizpistole (ca. 145 °C) aufgetragen, die bei Nichtbenutzung seitlich am Arbeitsplatz aufgehängt ist. Zusätzlich werden in dem Arbeitsprozess Plastikverankerungen für die spätere Montage angebracht. Die Taktzeit beträgt ca. 30 s, wovon der Klebprozess etwa 7 s einnimmt. Eine Platzabsaugung ist nicht vorhanden. In dem Auftragsystem wird der Klebstoff in geschmolzenem Zustand bei 120 °C verschlossen gelagert und über flexible, geheizte Schläuche der Klebpistole zugeführt.

Die Messungen erfolgen jeweils in Dreifachbestimmung. Die Bestimmungsgrenze ergibt sich zu 0,25 µg/m³ für 4,4'-MDI. Die Probenahme erfolgt an drei Orten A, B und C, die in **Tab. 26** zusammen mit den Ergebnissen näher erläutert sind.

Tab. 26: Ergebnisse der Arbeitsplatzmessung bei Verarbeitung eines Reaktivschmelzklebstoffs

Messung	I	II	III
	4,4'-MDI [µg/m ³]	4,4'-MDI [µg/m ³]	4,4'-MDI [µg/m ³]
Ort A: (14 cm Abstand zum Pistolenhalter)	1,1	1,5	1,4
Ort B: (20 cm Abstand zur Klebung)	3,9	6,7	12
Ort C: (Hintergrundkonzentration)	n.q.	n.q.	n.n.
Probenahmedauer	90 min	60 min	60 min
Zeitpunkt der Messung	Schicht a	Schicht a und b	Schicht b

n.q.: nicht quantifizierbar (<0,25 µg/m³)

n.n.: nicht nachgewiesen

MAK-Wert MDI: 50 µg/m³

- 2,4'-MDI kann an keinem der Probenahmeorte nachgewiesen werden.
- Im Hallenhintergrund treten MDI-Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze auf.
- Die Werte in der Nähe der Klebpistole weisen geringe Schwankungen auf mit Luftkonzentrationen < 4 % des MAK-Wertes.
- Die Ergebnisse am Klebarbeitsplatz zeigen eine Steigerung der Luftkonzentrationen mit der Zeit. Dies könnte auf zufällige Unterschiede der Luftzirkulation zwischen den Messungen zurückzuführen sein. Während der Messung II wird ein Schichtwechsel vollzogen. Die Steigerung könnte daher auch mit individuellen Unterschieden der Klebstoffhandhabung der Arbeitnehmerinnen von Schicht a und b zusammenhängen. KEHL (1990) weist darauf hin, dass individuelle Unterschiede in der Arbeitsweise das Ergebnis einer Arbeitsplatzmessung stark beeinflussen können.

Insgesamt sind die gemessenen Konzentrationen wesentlich höher als im Falle des 2 K-Systems und zeigen Werte bis zu 24 % des MAK-Wertes. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise wäre mit höheren Konzentrationen zu rechnen, da sich damit die pro Zeiteinheit aufgetragene Klebstoffmenge und –oberfläche erhöhen würde.

4.8.4 Zusammenfassung der Arbeitsplatzmessungen

Insgesamt zeigt sich auch bei den Arbeitsplatzmessungen der Trend mit hohen Isocyanatluftkonzentrationen bei den heißangewandten Reaktivschmelzklebstoffen und geringen Konzentrationen bei den bei Raumtemperatur zu verarbeitenden Lösungsmittel- und 2 K-Systemen. Bei der Sprühapplikation von Lösungsmittelklebstoffen konnten keine wesentlich erhöhten Isocyanatkonzentrationen festgestellt werden, doch sind hier höhere Hintergrundwerte vorhanden, d.h. es liegt eine weiträumigere Verteilung der Isocyanate in der Produktionshalle vor. Zusätzlich ist die Belastung der Arbeitnehmers durch das breitere Spektrum von organischen Substanzen in der Luft zu beachten.

KEHL (1990) findet bei Untersuchungen verschiedener Betriebe, die Polyurethane einsetzen, ähnliche Trends: So treten bei Einsatz eines MDI-basierten Klebstoffs bei Bodenverlegearbeiten Luftkonzentrationen weit unter dem MAK-Wert auf. Bei Sprühprozessen von PUR-Lacken können HDI-Spitzenbelastungen bis 150 µg/m³ nachgewiesen werden. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass bei Installation funktionsfähiger Ablüftungsanlagen keine Überschreitung des MAK-Wertes zu befürchten ist. Bei Messungen in einer Polyurethan-Gießerei, bei denen TDI-basierte Polymere auf Temperaturen > 60 °C aufgeheizt werden, können Konzentrationen ermittelt werden, die den in der Schweiz gültigen MAK-Wert für TDI von 40 µg/m³ oft um ein Vielfaches übersteigen.

4.9 ÜBERSICHT ÜBER VOC-AUSGASUNGEN AUS DEN REALKLEBSTOFFSYSTEMEN

Um ein Gesamtbild der Ausgasungen aus den Realklebstoffen zu erhalten, werden zusätzlich zu den Isocyanatausgasungen auch die Ausgasungen von VOC aus diesen Klebstoffen untersucht. Dazu wird für eine qualitative Übersicht eine dynamische Headspaceuntersuchung der einzelnen Klebstoffkomponenten bei 80 °C durchgeführt. Quantitative Messungen der Ausgasungsrate unpolarer organischer Verbindungen werden analog den Isocyanaten in der Ausgasungskammer bei der jeweiligen Anwendungstemperatur des Klebstoffs mit Probenahme über Aktivkohleröhrchen und anschließender Lösungsmittel-elution mit Kohlenstoffdisulfid (CS₂) durchgeführt.

Aus einer am IFAM im Rahmen dieser Arbeiten durchgeführten Diplomarbeit (SCHAEFER 1999) sind in **Tab. 27** die Standardabweichungen und Wiederfindungen bei Aktivkohleprobenahme in der Laborkammer für ausgewählte Substanzen dargestellt. Die Kammerwiederfindung wird analog zu den Wiederfindungsversuchen mit HDI (**Kap. 4.2**) durchgeführt.

Tab. 27: Wiederfindung und Standardabweichung für ausgewählte Substanzen bei Aktivkohleprobenahme nach SCHAEFER (1999)

Substanz	rel. Standardabweichung bei GC-Injektion ¹⁾ [%]	Wiederfindung bei Kammerinjektion ²⁾ [%]	rel. Standardabweichung bei Kammerinjektion ²⁾ [%]
Butanal	4,0	15	8,6
1,2-Dichlorethan	7,3	89	2,4
Triethylamin	6,2	16	16
<i>n</i> -Heptan	2,3	86	9,8
N-Methylmorpholin	2,6	41	10
Chlorbenzol	3,1	66	12
Ethylbenzol	3,5	74	7,0
Propylencarbonat	8,0	21	7,1

¹⁾ Werte aus 3-fach Bestimmung mit 10 µg/mL, interner Standard Isooctan

²⁾ Werte aus 5-fach Bestimmung, 250 µg absolut entspr. 50 µg/mL, Einspritzstandard Isooctan

Die Wiederfindungen polarer Substanzen lassen mit < 50 % keine quantitative Bestimmung zu. Die hohen Verluste sind dabei hauptsächlich auf eine irreversible Festlegung bzw. Abreaktion auf der Aktivkohle zurückzuführen (AUGUSTIN et al. 1998). Zusätzlich adsorbieren diese bevorzugt an Kammerwänden. Die Emission von polaren Substanzen wird daher nur qualitativ über die Headspace-Analyse eingestuft. Unpolare organische Substanzen können bei Wiederfindungen > 66% quantitativ erfasst werden. Die Vorgehensweise zur Identifikation und Quantifizierung ist in **Kap. 3.3.3** näher beschrieben. Die ermittelten Ausgasungsraten sind hier wegen der höheren Werte statt in [µg/m²h] in [mg/m²h] angegeben. Die Ergebnisse der Untersuchungen zu den unpolaren und leichtflüchtigen Substanzen sind in **Tab. 28**, die der polaren und reaktiven Verbindungen in **Tab. 29** zusammenfassend dargestellt.

Tab. 28: Ausgasung leichtflüchtiger und unpolarer VOC aus Realklebstoffen in [mg/m²h]

Klebstoffsystem	2 K-PUR-Klebstoffe		feuchtigkeithärtende 1 K-PUR-Klebstoffe				PUR-Dispersionens-klebstoffe				Lösungsmittel-PUR-Klebstoffe		Reaktivschmelz-klebstoffe		1 K-heißhärtend
	30	40	10	10	10	30	30	30	30	30	10	10 / 5	10	10	
Zeit	30	40	10	10	10	30	30	30	30	30	10	10 / 5	10	10	10
Temperatur	40	40	40	40	40	40	80	40	80	40	40	40	130	176	130
Klebstoff N°	1	2	4a	5a	6a	7	8	8	9	9	11	12	13	14	18a
Alkane C ₆ H _n -C ₁₀ H _m	0,92	0,24	713	3.160	16.400	H+	n.n.	n.n.	0,56	0,51	20.600	203	0,07	<0,01	146
Alkane > C ₁₁ H _n	n.n.	<0,1	986	4.530	21.500	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,01	<0,01	8,9
Benzol	4,9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,42	0,38	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Toluol	0,48	0,08	50	69	264	n.n.	0,62	1,5	0,22	0,61	1.340	4.921	n.n.	n.n.	56
o-/p-Xylol	n.n.	0,38	31.200	14.900	69.500	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	38.300
Alkylbenzole	n.n.	<0,1	4.960	3.030	16.500	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	141	4,3	9.820
Chlorbenzol	0,23	n.n.	6,4	n.n.	n.n.	0,31	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3.580	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Aceton	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	H+	n.n.	n.n.	H+	H+	H+++.	142.000	H++	H++	n.n.
2-Butanon	2,9	n.n.	n.n.	n.n.	927	8,0	6,3	4,0	10	H+	H+++	154.000	1,2	1,9	n.n.
Tetrahydrofuran	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,38	0,23	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Ethylacetat	H+	n.n.	66	n.n.	5.790	H+	9,6	3,8	0,53	3,4	H+++	232.000	0,05	1,81	19,57
Längerkettige Ester	H+	n.n.	n.n.	n.n.	H++	H+	H+	H+	H+	H+	H+++	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Propylencarbonat	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	H++	H+++	n.n.	n.n.	H++	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

H+/++/+++ Identifikation in Headspace mit relativer Mengenabschätzung n.n.: nicht nachgewiesen

Tab. 29: Ausgasung polarer und reaktiver VOC aus Realklebstoffen [mg/m²h]

Klebstoffsystem	2 K-PUR-Klebstoffe		feuchtigkeithärtende 1 K-PUR-Klebstoffe			PUR-Dispersionensklebstoffe			Lösungsmittel-PUR-Klebstoffe	Reaktivschmelzklebstoffe		1 K-heißhärtend			
	30	30	10	10	30	30	30	30		10	10		10		
Zeit	30	30	10	10	30	30	30	30	10	10	10	10			
Temperatur	40	40	40	40	40	80	40	80	40	40	130	130			
Klebstoff N°	1	2	4a	5a	6a	7	8	8	9	9	11	12	13	14	18a
Alkanale	n.n.	H++	n.n.	n.n.	n.n.	H+	n.n.	n.n.	H+	H+	H+++	H++	n.n.	n.n.	n.n.
Cyclopentanon	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	3,5	1,5	13	15	n.n.	n.n.	0,51	<0,5	n.n.
Cyclohexanon	0,50	<0,5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,5	<0,5	n.n.
Polyetherpolyole	H+	H++	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	H+	H+	n.n.	n.n.	n.n.	H+++	H++	H++	n.n.
1,4-Dioxan	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	5,0	0,57	0,30	n.n.	n.n.	4,3	0,71	n.n.
Alkyl-Dioxane	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	35	24	n.n.
Methyl-/Ethylmorpholin			n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	H+	H+	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Trimethoxy-(3-oxiranylmethoxy)-propylsilan			H+	H+	H+	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
n-Butylisocyanat	n.n.	n.n.	H+	H+	H+	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	H+
Di-tert.-Butylhydroxytoluol (BHT)	H++	n.n.	H+	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	H+	H++	n.n.
Weitere Verbindungen	2,2,4-Trimethyl-1,3-dioxalan: H++		1-Methyl-2-pyrrolidin: H+				N-Methyl-2-pyrrolidinon: H+	1-Methyl-2-pyrrolidin: H+ und	1,6-Dioxacyclododekan-7,12-dione: H+	1,6-Dioxacyclododekan-7,12-dione: H+		(1-Methylethoxy)methyloxiran: H++ 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon: H++	Benzaldehyd: H+ 1,6-Dioxacyclododekan-7,12-dione: H+	Cumol: H+	

H+/++/+++ Identifikation in Headspace mit relativer Mengenabschätzung n.n.: nicht nachgewiesen

Die als Alternative zu betrachtende Anreicherung auf Tenax und anschließende Thermodesorption zeigt schon bei Direktdotierung der Adsorptionsröhrchen eine schlechte Reproduzierbarkeit, was auf konstruktive Gegebenheiten des vorhandenen Thermodesorptionssystems zurückzuführen ist (SCHAEFER 1999).

4.9.1 VOC-Ausgasung aus 2 K-Realklebstoffen

Für die Zweikomponenten-Realklebstoffe 1 und 2 zeigen sich geringe Emissionen sowohl in der Headspace- als auch in der Analytik mittels Aktivkohle. Die auftretenden Polyether- und Polyesterverbindungen sind Fragmente des Polyether- bzw. Polyesterpolyols. Die dieser Gruppe zugehörigen Verbindungen 2-Ethoxyethanol und 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol sind als geruchsneutrale Verbindungen ohne irritative Effekte beschrieben (NIELSEN et al. 1998a). Stolz et al. (1999) berichten hingegen von irritativen Effekten der Augen und des Atemtrakts bei Einatmen hoher Konzentrationen von Glykolderivaten.

Insgesamt lassen sich die beiden Klebstoffe als emissionsarm und geruchsneutral beschreiben.

4.9.2 VOC-Ausgasung aus feuchtigkeitshärtenden 1 K-Realklebstoffen

Die 1 K-Realklebstoffe 4 bis 7 werden unter Raumluft (relative Luftfeuchtigkeit 42 bis 57 %) untersucht, um eine Aushärtung des Klebstoffs zu ermöglichen. Die Ergebnisse sind als Übersicht über die 1 K-Realklebstoffe in **Abb. 41** in logarithmischer Skalierung dargestellt.

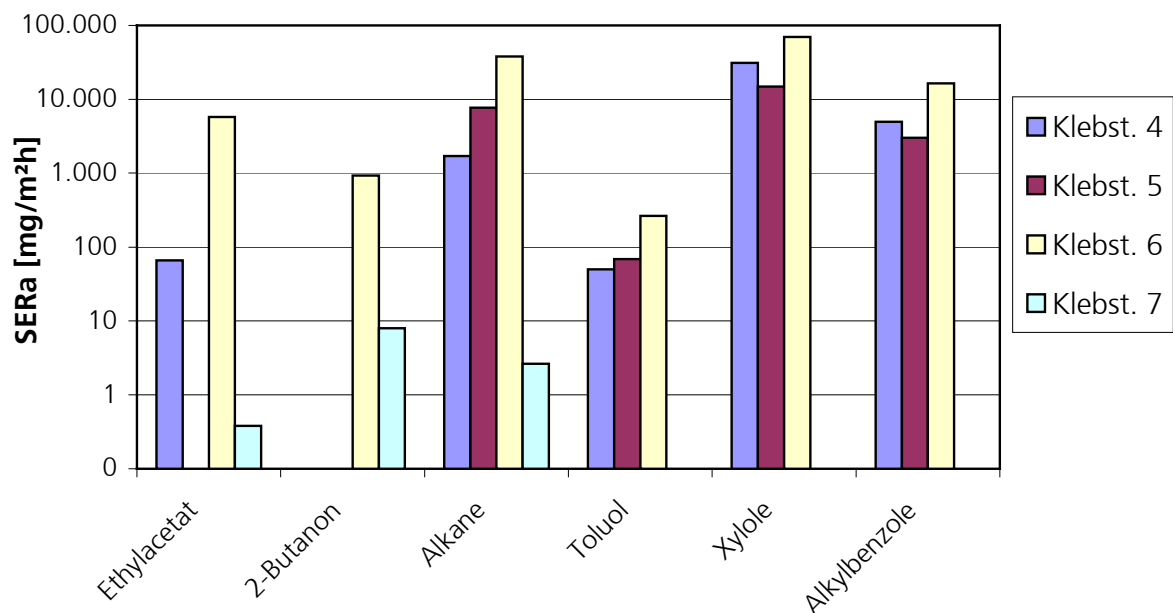


Abb. 41: Darstellung der VOC-Ausgasung aus 1 K-Realklebstoffen

Es zeigen sich bei den Klebstoffen 4 bis 6 erhebliche VOC-Ausgasungen, die hauptsächlich durch Xylole und Ethylbenzol geprägt sind. Die Xylole werden hier als Lösungsmittel eingesetzt und sind als technische Produkte meist mit Alkylbenzolen – besonders Ethylbenzol – verunreinigt. SALTHAMMER (1997) kann bei einer Untersuchung von 44 lackierten Möbelstücken in allen PUR-basierten Lacksystemen Ausgasungen von Toluol, Xylolen und Ethylbenzol feststellen. Die MAK-Werte liegen bei 440 mg/m³ für Xylole und 190 mg/m³ für Toluol. Im Klebstoff 6 werden zusätzlich zu den Xylolen Ethylacetat und Methylethylketon (MEK) als Lösungsmittel eingesetzt und daher in entsprechenden Mengen detektiert.

Die nachgewiesenen Alkane sind wahrscheinlich auf Zusatz eines Öles oder Wachses zur Einstellung der Viskosität (LUNDGREN et al. 1999) oder aber als Antiozonantien (SOLLINGER 1995) eingesetzt, wie es auch bei PVC üblich ist.

Im Falle des Klebstoffs 7 treten vergleichsweise geringe VOC-Ausgasungen auf. Klebstoff 7 ist ein viskos fließfähiges Produkt zur Überbrückung von Klebfugen geringerer Breite und anwendungstechnologisch nicht mit den thixotrop-standfesten Klebstoffen 4 bis 6 zu vergleichen, die eine Überbrückung großer Spaltbreiten ermöglichen und damit auch Dichtungs- und Dämpfungseigenschaften besitzen.

Aus einigen Klebstoffen treten geringe Mengen Aldehyde aus. Das Auftreten von Aldehydausgasungen ist für PVC-Teppichböden in LUNDGREN et al. (1999) und WOLKOFF (1996) beschrieben und wird auf Oxidation von Klebstoffkomponenten durch Luftsauerstoff (sogenannte sekundäre Emissionen) zurückgeführt.

Die Identifizierung von Butylisocyanat in den Klebstoffen 4 und 6 bestätigt die Ergebnisse der Isocyanatanalyse. Als flüchtiges Isocyanat ist es in der Gaschromatographie im Gegensatz zu den Diisocyanaten nachweisbar.

Das in der Headspaceanalyse der Klebstoff 4 bis 6 identifizierte Trimethoxy-(3-oxiranylmethoxy)-propylsilan ist ein üblicher Silan-Haftvermittler (HABENICHT 1997). Es ist als stark reizend für Augen und Haut beschrieben. Oxiranenthaltende Verbindungen sind grundsätzlich in der Lage, im Körper Addukte mit DNA zu bilden. Das dieser Verbindung ähnliche 1-n-Butoxy-2,3-epoxypropan ist nach TRGS 905 als mutagen (m2) eingestuft.

N-Methyl-2-pyrrolidinon ist wahrscheinlich ein Lösungsmittelrest aus einem Edukt. WOLKOFF (1996) und LUNDGREN et al. (1999) können Ausgasungen dieser Substanz (MAK-Wert: 80 mg/m³) aus PVC-basierten Teppichprodukten nachweisen.

Der Verlauf der Ausgasung aus Klebstoff 5 über die Zeit ist in **Abb. 42** für Einzelkomponenten dargestellt.

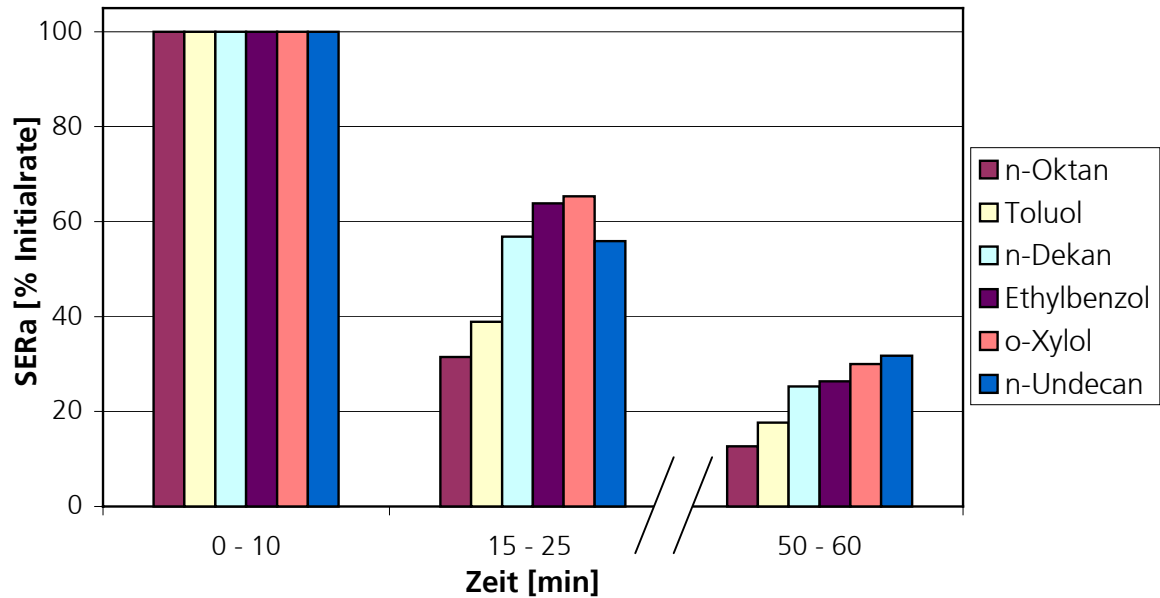


Abb. 42: Ausgasungsverlauf einzelner Komponenten aus Klebstoff 5

Es zeigt sich eine längeranhaltende Emission der schwerer flüchtigen Substanzen. Im Gegensatz zu der Isocyanatausgasung ist die Verarmung des Klebstoffs nur durch die Verdampfung selbst bestimmt (s. **Kap. 4.5**).

Zusammenfassend ist aus den Klebstoffen 4 bis 6 ein breiteres Spektrum von ausgasenden organischen Verbindungen zu verzeichnen. Zusätzlich treten je eine reaktive Isocyanat- und Oxiranverbindung aus. Die aus Klebstoff 7 austretenden VOC-Emissionen sind dagegen deutlich geringer. Der Anwendungsbereich dieses Klebstoffs ist jedoch nicht mit den Klebstoffen 4 bis 6 zu vergleichen.

4.9.3 VOC-Ausgasung aus Real-PUR-Dispersionsklebstoffen

Bei der Untersuchung der Dispersionsklebstoffe wird analog zur Isocyanatuntersuchung die Ausgasung während der Ablüftphase (40 °C) und der Aktivierungsphase (80 °C) untersucht. Die Ergebnisse sind für beide Temperaturen in **Tab. 28 und 29** angegeben.

Es zeigen sich relativ geringe Ausgasungsraten. Es treten hauptsächlich polare Lösungsmittel wie Ethylacetat, Propylencarbonat und 2-Butanon (MEK) auf. Propylencarbonat ist ein häufig in technischen Produkten eingesetztes, schwerflüchtiges Lösungsmittel. Die in Klebstoff 8 auftretenden Polyetherpolyole werden auch als Lösungsvermittler in wasserbasierten Lacken eingesetzt. Ausgasungen dieser Verbindungen aus verschiedenen Produkten sind in SALTHAMMER (1997), KROOß et al. (1998) und STOLZ et al. (1999) beschrieben.

Zusätzlich tritt aus Klebstoff 8 1,4-Dioxan aus, welches als kanzerogen eingestuft ist (TRGS 900, 1999). Es entsteht als zyklisches Nebenprodukt bei der Herstellung des Polyetherpolyols. Ein zyklisches Nebenprodukt der Polyester-synthese stellt das 1,6-Dioxacyclododekan-7,12-dion dar, welches ein zyklischer Ester der Hexandisäure und des Butandiols ist. Die in Klebstoff 8 auftretenden N-Ethyl- und N-Methylmorpholin (MAK-Wert Ethylmorpholin: 23 mg/m³) sind gängige Katalysatoren in der PUR-Synthese (BG CHEMIE 1997). Das Auftreten von Cyclopentanon (MAK: 690 mg/m³) kann hier nicht geklärt werden. Das in Klebstoff 8 auftretende Methyl-pyrrolidin und Methyl-pyrrolidinon sind Nebenprodukte des Polyvinylpyrrolidinon, das bei Dispersionsklebstoffen häufig als Verdickungsmittel eingesetzt wird (OERTEL 1993).

Für ausgewählte Substanzen ist der Verlauf der Ausgasung in **Abb. 43** dargestellt.

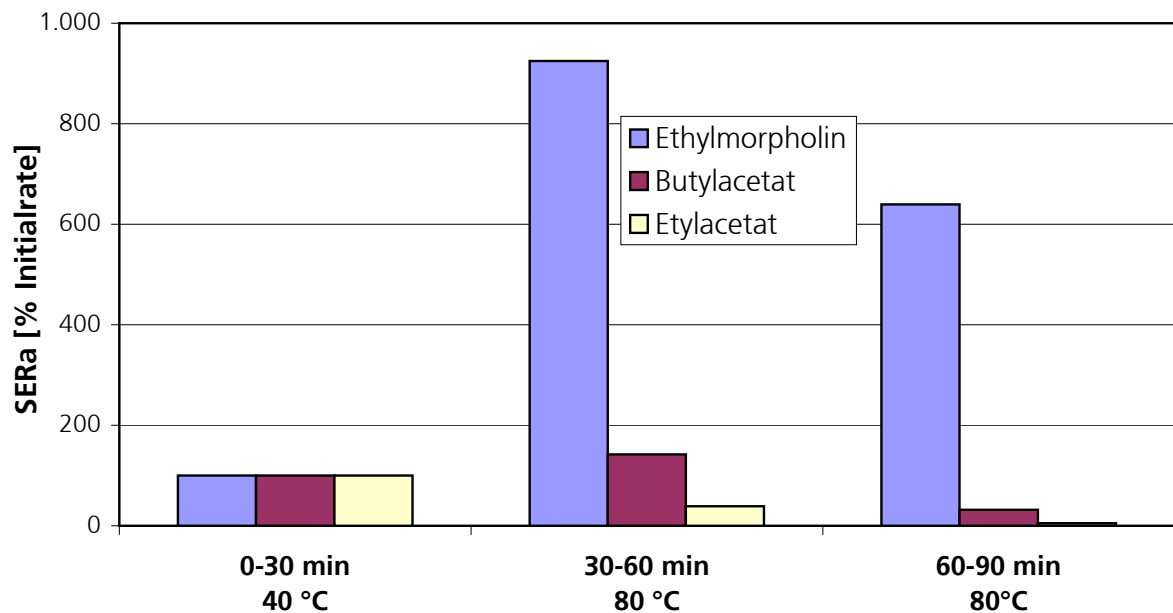


Abb. 43: Ausgasungsverlauf ausgewählter Substanzen aus Realdispersionsklebstoff 8

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Ausgasungsverläufe in zwei Typen unterteilen lassen, solche mit einem höheren Wert der Ausgasung in der Aktivierungsphase und solche mit kontinuierlichem Abfall der Ausgasung. Letzterer tritt bei flüchtigen Verbindungen auf, deren Konzentration während der Ablüftungsphase schon so stark abgenommen hat, dass trotz der Aufheizung auf 80 °C kein Anstieg der Ausgasung mehr auftritt.

4.9.4 VOC-Ausgasung aus Lösungsmittel-Realklebstoffen

Die in diesem System eingesetzten Lösungsmittel sind Gemische aus Ethylacetat, Aceton und 2-Butanon. Zusätzlich enthält der in Klebstoff 11 eingesetzte Härter zu 3 % Chlorbenzol nach

Angaben des Sicherheitsdatenblattes. Chlorbenzol (MAK: 46 mg/m³) ist vom toxikologischen Potenzial gegenüber Ethylacetat (MAK: 1400 mg/m³) sehr viel höher einzuschätzen.

Es treten neben den Lösungsmitteln erhebliche Mengen von Alkanen, Toluol und einer Reihe von Aldehyden auf, die wahrscheinlich als Nebenprodukte im Lösungsmittel vorhanden sind.

Der Verlauf der Lösungsmittlemissionen ist für den Klebstoff 12 in **Abb. 44** dargestellt.

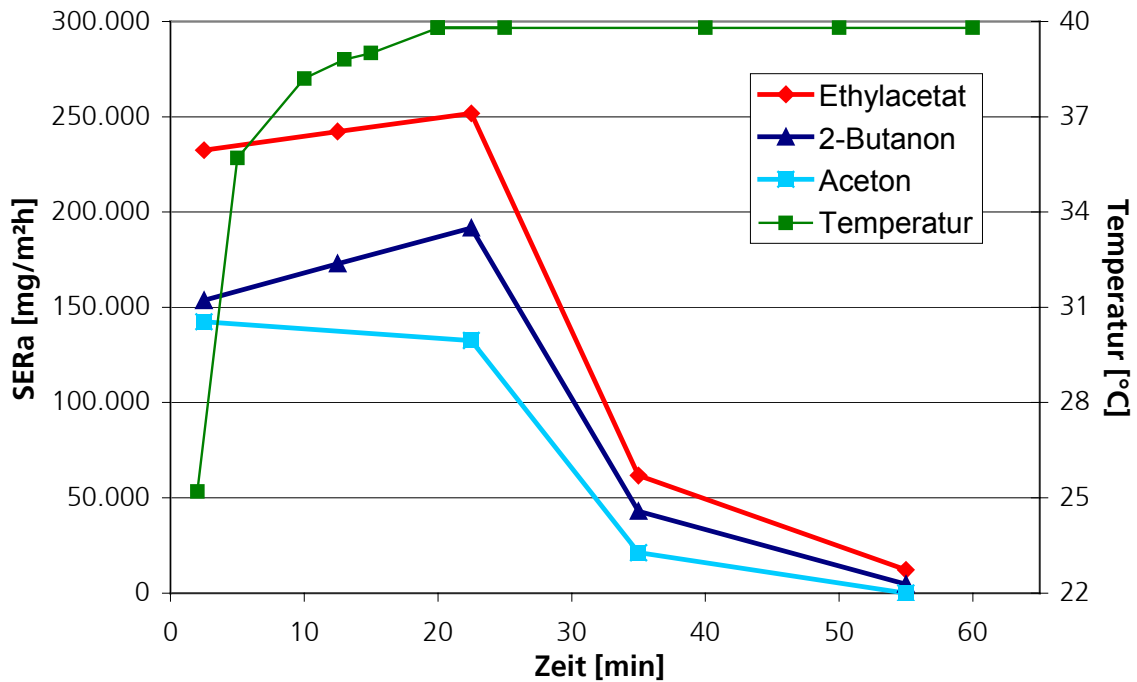


Abb. 44: Verlauf der Lösungsmittlemission und Klebstofftemperatur für Klebstoff 12

Die Emission verläuft, wie schon bei der Isocyanatausgasung beobachtet (**Kap. 4.6**), durch das Auftreten der Verdunstungskälte verzögert ab. Dabei ergibt sich in den ersten 25 min für die beiden schwerer flüchtigen Lösungsmittel ein Anstieg der Ausgasung, während das leichterflüchtige Aceton einen kontinuierlichen Abfall der Ausgasungsrate zeigt. Nach 55 min ist Aceton nicht mehr nachzuweisen.

Zusammenfassend sind die Ausgasungen aus den untersuchten Lösungsmittelklebstoffen nicht nur aufgrund der Freisetzung der eingesetzten Lösungsmittel als toxikologisch bedeutsam zu betrachten. Vielmehr treten auch komplexe Chemikaliengemische aufgrund von Begleitstoffen der Lösungsmittel auf. Zusätzlich ist der Einsatz von Chlorbenzol in Klebstoff 11 als kritisch zu betrachten.

4.9.5 VOC-Ausgasung aus Real-Reaktivschmelzklebstoffen

Die Reaktivschmelzklebstoffe werden bei den empfohlenen Anwendungstemperaturen auf Ausgasungen von VOC untersucht. Die Ergebnisse sind in **Tab. 28 und 29** dargestellt.

Es zeigen sich trotz hoher Temperatur relativ geringe Ausgasungsraten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Schmelzklebstoffe keine Lösungsmittel enthalten und deshalb nur Lösungsmittelreste von Vorprodukten in geringen Mengen emittieren. Weiterhin sind Polyether- und Polyestervorprodukte und ihre cyclischen Nebenprodukte zu detektieren, die Bausteine der Polyole sind. Das detektierte BHT ist ein häufig eingesetztes Antioxidanz, welches durch seine sterische Hinderung der OH-Gruppe nur mit Peroxiden und nicht mit Isocyanaten reagieren kann. Butylhydroxytoluol (BHT) wird in einer Vielzahl von Ausgasungsuntersuchungen verschiedener Kunststoffprodukte beschrieben (z.B. LUNDGREN et al. 1999, SPARKS et al. 1999a). NIELSEN et al. (1998) sehen aufgrund des niedrigen Dampfdrucks keine Gefährdung durch Dämpfe von BHT.

Hervorzuheben sind die Ausgasungsraten des 1,4-Dioxans. Die alkylierten Dioxane sind wahrscheinlich zyklische Reaktionsnebenprodukte von Gemischen der Propyl- und Ethyl-Glycole. Die toxikologische Einstufung für diese alkylierten Verbindungen sollte analog dem 1,4-Dioxan erfolgen, welches nachgewiesenermaßen kanzerogen ist (TRGS 900, 1999).

4.9.6 VOC-Ausgasung aus heißhärtendem 1 K-Realklebstoff

Das heißhärtende System wird im Bereich seiner empfohlenen Aushärtungstemperatur bei 130 °C untersucht.

Es zeigt sich ein sehr ähnliches Bild der Ausgasungen wie bei den raumtemperaturhärtenden 1 K-Systemen. Diese sind auch von den verarbeitungsspezifischen Eigenschaften dem heißhärtenden Klebstoff 18 sehr ähnlich.

Die auftretenden Alkylbenzolausgasungen sind trotz erhöhter Temperatur in der gleichen Größenordnung wie bei den raumtemperaturhärtenden Systemen, was für einen geringeren Gehalt dieser Verbindungen spricht.

4.9.7 Zusammenfassung der VOC-Ausgasungen aus den Realklebstoffen

Die höchsten Ausgasungen aus den Realklebstoffen sind durch Lösungsmittel wie Ethylacetat, 2-Butanon, Xylol, Ethylbenzol und Propylenglykol hervorgerufen, die toxikologisch weniger bedenklich sind als z.B. die Isocyanate (MAK (Xylol): 440 mg/m³; MAK (MDI): 0,05 mg/m³).

Der Abfall der Ausgasungen während des Aushärtungsprozesses ist bei den VOC sehr viel langsamer als bei den Monomeren, da letztere durch die Reaktion verbraucht werden und so

der Substanzgehalt schnell zurückgeht. AKBAR-KHANZADEH (1996) weist in einer Studie auf synergistische Effekte beim gleichzeitigen Auftreten von HDI- und Lösungsmittlemissionen hin, weshalb Emissionen einzelner Substanzen nicht isoliert betrachtet werden sollten.

Im Falle von polaren Verbindungen ist hauptsächlich auf die toxikologische Relevanz des 1,4-Dioxans und seiner alkylierten Derivate im Falle der Schmelz- und der Dispersionsklebstoffe hinzuweisen, da 1,4-Dioxan als nachweislich kanzerogen eingestuft ist. Die nachgewiesenen (Poly-)glykole sollten aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit und Toxizität (NIELSEN et al. 1998a) nicht maßgeblich zu einer Gefährdung beitragen. Gleiches gilt für BHT (NIELSEN et al. 1998b).

Als reaktive Verbindungen können hauptsächlich Butylisocyanat und Trimethoxy-(3-oxiranylmethoxy)propylsilan in den Ausgasungen der feuchtigkeitshärtenden und heißhärtenden 1 K-Systeme nachgewiesen werden. Der Silanhaftvermittler stellt durch seine Oxirangruppe eine reaktive Verbindung dar, die toxikologisch näher betrachtet werden sollte.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Polyurethanklebstoffe werden in einer Vielzahl von industriellen Fertigungen aufgrund ihres breiten Anwendungs- und Eigenschaftsspektrums eingesetzt. Dabei treten je nach Art des Klebstoffs und den Anwendungs- und Ablüftungsbedingungen Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen auf, denen der Arbeitnehmer am Klebarbeitsplatz ausgesetzt ist. Die Ausgasungen der reaktiven Monomere (Diisocyanate) bzw. ihrer Produktionsnebenprodukte stehen aufgrund ihres hohen toxikologischen Gefährdungspotenzials dabei im Vordergrund.

In dieser Arbeit wird daher das Emissionsverhalten gängiger PUR-Klebstoffe qualitativ und quantitativ in Hinsicht auf Luftkonzentrationen untersucht, die an einem Klebarbeitsplatz entstehen können.

Zur Bestimmung von Ausgasungen wird eine Ausgasungskammer mit einem Volumen von 2,2 L entwickelt. Für die Analytik von Emissionen gängiger in Klebstoffen vorkommender Diisocyanate wird ein Verfahren mit Umsetzung mit dem Derivatisierungsreagenz 1-(2-Pyridyl)piperazin und anschließender HPLC-Trennung mit Fluoreszenz- und UV-Detektion entwickelt. Die Quantifizierungsgrenze ergibt sich zu 0,5 bis 2,5 ng/mL.

Für grundlegende Untersuchungen des Ausgasungsverhalten kann durch Ermittlung der spezifischen Ausgasungsrate (SERa [$\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$]) bei Variation des Aussendrucks geschlossen werden, dass die Geschwindigkeit der Ausgasung von Diisocyanaten aus frischen Klebstoffen einer Gasphasenkontrolle unterliegt. Für einen MDI- und HDI-Rohstoff werden die entsprechenden Stoffübergangskoeffizienten nach dem Filmmodell ermittelt.

Über Experimente bei Variation der Temperatur und des Monomeregehalts lässt sich der Einfluss wichtiger Anwendungs- und Rohstoffparameter detailliert beschreiben. Dabei wird der Temperatureinfluss über die Ermittlung der Verdampfungsenthalpie und der Einfluss des Monomeregehalts mit dem Henry'schen (HDI) bzw. Raoult'schen Gesetz (MDI) beschrieben. Die Ergebnisse zeigen Möglichkeiten auf, die substratspezifische Ausgasungsrate bei Kenntnis des Monomeregehalts für eine bestimmte Verarbeitungstemperatur vorherzusagen. Damit kann erstmalig ein Einfluss der Klebstoffformulierung auf die Ausgasungsrate systematisch beschrieben werden.

Bei Untersuchungen zum Abklingverhalten der Ausgasung über einem aushärtenden Klebstoff zeigt sich, dass die Abnahme der Ausgasung ausschließlich auf die Abnahme des Monomeregehalts im Klebstoff durch Abreaktion hervorgerufen wird. Mit zunehmender Vernetzung des Klebstoffs tritt ein Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts von

der Gasphasenlimitierung zur internen Diffusion auf. Der Zeitpunkt des Mechanismuswechsels für die Emission von MDI aus dem untersuchten Klebstoff kann durch zusätzliche rheometrische Untersuchungen einer Viskosität von ca. 100 Pa*s zugeordnet werden.

Für einen Überblick über marktgängige PUR-Klebstoffe werden die Isocyanat- und VOC-Ausgasungsraten aus einer Auswahl unterschiedlicher PUR-Klebstoffsysteme untersucht. Dabei zeigt sich für die Isocyanatmissionen, dass die heißangewandten Klebstoffe trotz niedriger Monomeregehalte das höchste Ausgasungspotenzial besitzen. Die Temperatur ist hier als der wichtigste Parameter anzusehen. Zusätzlich können Ausgasungen der Reaktionsnebenprodukte Phenyl- und Butylisocyanat aus einigen Klebstoffen bei 40 °C in größeren Mengen ermittelt werden. Die Butylisocyanatausgasungen sind in neueren Chargen erheblich reduziert. Die niedrigsten Emissionen zeigen die bei Raumtemperatur härtenden 2 K- und 1 K-Klebstoffsysteme auf Basis von MDI.

Bei den Screeninguntersuchungen auf flüchtige organische Verbindungen mittels Aktivkohleprobenahme und GC-MS-Analyse zeigen sich neben Ausgasungen der Lösungsmittel auch toxikologisch relevantere Verbindungen wie 1,4-Dioxan oder Oxirane. Für eine Beurteilung der Gefährdung ist besonders bei Einsatz von lösungsmittelhaltigen Klebstoffen eine Gesamterfassung der Emissionen notwendig, um eventuelle synergistische Effekte zu berücksichtigen.

Bei einem Upscaling der Ausgasungsversuche in einer 1 m³-Kammer unter definierten Bedingungen zeigen sich für HDI Luftkonzentrationen, die in der Größenordnung mit den aus der Ausgasungsrate errechneten übereinstimmen. Für MDI ergeben sich deutlich geringere Luftkonzentrationen als errechnet. Dies ist wahrscheinlich auf die starke und irreversible Adsorptionsneigung dieses schwerflüchtigen Diisocyanats zurückzuführen. Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass eine hohe in der Prüfkammer gemessene HDI-Ausgasungsrate eines Kleb- bzw. Rohstoffs für potenzielle Luftkonzentrationen an einem Arbeitsplatz eine höhere Relevanz hat als für MDI, da MDI durch Adsorption schneller aus der Luft wieder entfernt wird.

Die Ergebnisse von Arbeitsplätzen zeigen ein mit den Untersuchungen der Realklebstoffe übereinstimmendes Bild mit höheren Luftkonzentrationen bei Anwendung von Reaktivschmelzklebstoffen und geringen Werten bei raumtemperaturhärtenden 2 K-Systemen.

Für weitere Untersuchungen sollten bei den Versuchen zum definierten Upscaling Modelle entwickelt werden, die eine Vorhersage des Verlustes von Isocyanaten ermöglichen. Diese Ergebnisse sollten im Sinne einer Praxisrelevanz Arbeitsplatzmessungen unter Abschätzung der wichtigen Parameter wie Luftwechsel und Klebstoffoberfläche gegenübergestellt werden.

6 LITERATUR

- ANDERSSON K., GUDEHN A., LEVIN J. O. UND NILSSON C. A. (1983): A Comparative Study of Solvent and Solvent-Free Sampling Methods for Airborne 4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate (MDI) Generated in Polyurethane Production, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 44 (11), 802-808
- AKBAR-KHANZADEH F. UND RIVAS R.D. (1996): Exposure to Isocyanates and Organic Solvents, and Pulmonary-Function Changes in Workers in a Polyurethane Molding Process, *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 38 (12), 1205-1212
- ASTM (1998): Method D 5116: Standard Guide for Small-Scale Environmental Chamber Determinations of Organic Emissions From Indoor Materials/Products, *American Society for Testing and Materials*
- AUGUSTIN R., BITTNER H.G. UND KLINGENBERGER H. (1998): Emission aus Bodenbelagsklebstoffen, *Vortrag auf der Incom 1998*
- BAERNS M., HOFMANN H. UND RENKEN A. (1992): *Chemische Reaktionstechnik*, Bd. 1, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart
- BAGON D. A., WARWICK C. J. UND BROWN R. H. (1984): Evaluation of Total Isocyanate-in-Air Method Using 1-(2-Methoxyphenyl)piperazine and HPLC, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45 (1), 39-43
- BAUR X. (1987): Kritische Anmerkungen zur Diagnostik des Diisocyanat-Asthras, *Arbeitsm. Soz. Präventivm.* 22, 291-293
- BAYER AG (1999): Persönliche Mitteilungen von Dr. Stepansky (Bayer AG) vom 17.3.1999
- BAYER AG (2000): Persönliche Mitteilungen von Dr. Stepansky (Bayer AG) vom 27.1.2000 aus einem internen Papier der Bayer AG, Leverkusen
- BECKER K. H., BASTIAN V. UND KLEIN T. (1988): The Reactions of OH Radicals with Toluene Diisocyanate, Toluenediamine and Methylenedianiline under Simulated Atmospheric Conditions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 45, 195 - 205
- BERNSTEIN J.A. (1996): Overview of diisocyanate occupational asthma, *Toxicology* 111, 181-189
- BG CHEMIE (1997): *Polyurethan-Herstellung und Verarbeitung / Isocyanate*, Merkblatt M 044 der Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie, Heidelberg
- BISHOP R. W., AYERS T. A. UND ESPOSITO G. G. (1983): A Gas Chromatographic Procedure for the Determination of Airborne MDI and TDI, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 44 (3), 151-155
- BRENNER, K. S. (1987): Bestimmung von Isocyanaten am Arbeitsplatz – Stand der Technik, *Proceedings of the Polyurethanes World Congress 1987*, Aachen, 156-161
- BROWN R. H., ELLWOOD P. A., GROVES J. A. UND ROBERTSON S. M. (1987): New Methods for the Determination of Airborne Isocyanates, *Cellular Polymers* 6, 1-8
- BROWN S. K. (1999): Chamber Assessment of Formaldehyde and VOC Emissions from Wood-Based Panels, *Indoor Air* 9, 209-215
- CLAUSEN A. (1993): Emission of Volatile and Semivolatile Organic Compounds from Waterborne Paints – The Effect of the Film Thickness, *Proceedings of Indoor Air* 2 (1993), 567-572

- DALENE M. (1987): Determination of free and derivatized amines and isocyanates with emphasis on trace analysis of air pollutants in polyurethane manufacturing, *Dissertation Lund University*, Schweden
- DOKKA T. H., JORGENSEN R. B., BJORSETH O. UND MALVIK B. (1999): Comparison of Field Experiments in a refurbished Bedroom with small Chamber Experiments, *Proceedings of Indoor Air 1999* Edinburgh, Scotland, Vol. 5, 93-98
- D'ERIL G. M., N. CAPPUCCIA, M. COLLI UND V. MOLINA, (1995): Gas chromatography of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate in the workplace atmosphere. *J-Chromatogr-A*. 718 (1), 141-146,
- DESCHAMPS F., PREVOST A., LAVAUDS F. UND KOCHMANN S. (1998): Mechanisms of Occupational Asthma Induced by Isocyanates, *Ann. Occup. Hyg.* 42 (1), 33-36
- ELLWOOD P. A., HARDY H. L. UND WALKER R. F. (1981): Determination of Atmospheric Isocyanate Concentrations by High-performance Thin-layer Chromatography Using 1-(2-Pyridyl)piperazine Reagent, *Analyst* 106, 85-93
- EICKELER E. (1990a): Aspects of quality assurance in the determination of 2,4-toluene diisocyanate by HPLC, *Fresenius J. Anal. Chem.* 336, 129-131
- EICKELER E. (1990b): Isocyanate: Eigenschaften und Meßverfahren, *Drägerheft* 346, 8-12
- FERSTANDIG L. L. UND SCHERRER R. A. (1959): Mechanism of Isocyanate Reactions with Ethanol, *Am. Soc.* 81, 4838
- GILBERT D. S. (1987): Fate of TDI and MDI in Air, Soil and Water, *Proceedings of the Polyurethanes World Congress 1987*, Aachen, 166-172
- GOLDBERG P. A., WALKER R. F., ELLWOOD P. A. UND HARDY H. L. (1981): Determination of Trace Atmospheric Isocyanate Concentrations by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography using 1-(2-Pyridyl)piperazine Reagent, *Journal of Chromatography* 212, 93-104
- GRAMMER L. C., SHAUGHNESSY M. A. UND DAVIS R. A. (1993): Exposure to TMXDI (meta) Aliphatic Isocyanate and TMI (meta) Unsaturated Aliphatic Isocyanate, *Journal of Occ. Med.* 35 (3), 287-290
- GUO Z. (1993): On Validation of Source and Sink Models: Problems and Possible Solutions, Modeling of Indoor Air Quality and Exposure, ASTM STP 1205, Niren L. Nadga, Ed., *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, 131-144
- GUO Z., TICHENOR B. A., KREBS K. A. UND ROACHE N. F. (1996): Considerations on Revisions of Emissions Testing Protocols, Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects, ASTM STP 1287, Tichenor B. A., *American Society for Testing and Materials*, 225 – 236
- GUO Z., CHANG J. C. S., SPARKS L. E. UND FORTMANN R. C. (1999): Estimation of the rate of VOC emissions from solvent-based indoor coating materials based on product formulation, *Atmospheric Environment* 33, 1205-1215
- HABENICHT G. (1997): *Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York
- HANUS F., MERZ W., OLDEWEME J. UND RANDT C. (1988): Method for Determining Airborne Diisocyanate, *Mikrochim. Acta III*, 197-206

- HARDY H. L. UND WALKER R. F. (1979): Novel Reagent for the Determination of Atmospheric Isocyanate Monomer Concentrations, *Analyst* 104, 890-891
- HENSCHLER D. (1972): *Toluylendiisocyanate. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe*. Begründung von MAK-Werten, 1. Lieferung, Verlag Chemie Weinheim
- HEIMBACH F., JAEGER K. UND SPORENBERG W. (1996): Fate and Biological Effects of Polymeric MDI (4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate and Homologs) in Small Artificial Ponds, *Toxicology and Environmental Safety* 33, 143-153
- HOLDREN M. W., SPICER C. W. UND RIGGIN R.M. (1984): Gas Phase Reaction of Toluene Diisocyanate with Water Vapor, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45 (9), 626-633
- HUFFMAN L. J., JUDY D. J., FRAZER D., SHAPIRO R. E., CASTRANOVA V., BILLIE M. UND DEDHIA H. V. (1997): Inhalation of Toluene Diisocyanate Is Associated with Increased Production of Nitric Oxide by Rat Bronchoalveolar Lavage Cells, *Toxicology and Applied Pharmacology* 145, 61-67
- IVK (2000): Information aus der Webseite des Industrieverbandes Klebstoffe e.V. unter <http://www.klebstoffe.com/>
- JØRGENSEN R. B., BJØRSETH O. UND MALVIK B. (1999): Chamber Testing of Adsorption of Volatile Organic Compounds (VOCs) on Material Surfaces, *Indoor Air* 9, 2-9
- KASEMSUKSAKUL L., SEKIKAWA Y., KASIMURA H., YAGASAKI K. UND SHIMADA M. (1992): Rapid Method for Isocyanate Prepolymer Examination, *Kanzei Chuo Bunsekishoho* 31, 127-134
- KAROL M. H. UND KRAMARIK J. A. (1996): Phenyl isocyanate is a potent chemical sensitizer, *Toxicology Letters* 89, 139-146
- KAROLEY W. J. (1998): Stability Studies of Diphenylmethane Diisocyanate (MDI) on Glass Fiber Filters, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 59, 645-647
- KEHL S. K. (1990): Erfassung und Beurteilung der Belastung durch Isocyanate am Arbeitsplatz und im Wohnbereich, *Dissertation Eidgenössische Technische Hochschule Zürich*
- KELLER J. (1985): Messen von Diisocyanat-Konzentrationen am Arbeitsplatz, *Zbl. Arbeitsmed.* 35, 74-79
- KELLER J., DUNLAP D. UND SANDRIDGE R. L. (1974): Determination of Isocyanates in the working atmosphere by thin-layer chromatography, *Anal. Chem.* 46 (12), 1845-1846
- KELLY T.H., MYERS J. D. UND HOLDREN W. (1999): Testing of Household Products and Materials for Emission of Toluene Diisocyanate, *Indoor Air* 9, 117-124
- KEY-SCHWARTZ R. J. (1995): Analytical problems encountered with NIOSH method 5521 for total isocyanates, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 56 (5), 474-479
- KEY-SCHWARTZ R. J. UND TUCKER S. P. (1999): An Approach to Area Sampling and Analysis for Total Isocyanates in Workplace Air, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 60, 200-207
- KROOB J., SIEMERS U., STOLZ P., WEIS N. UND CLAUSNITZER K. D. (1997): Luftwechselraten in Wohn- und Arbeitsräumen, *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* 57, 357-362
- KROOB J., WEIS N., KÖHLER M. UND STOLZ P. (1998): Das Problem der Glykolverbindungen als Lösemittel-Ersatzstoffe, in: *Restauratorenaschenbuch 1998*, Callweg Verlag, 176-188

- LEBEDEV B. V., EVSTROPOV A. A., SADIKOV G. B. UND LARINA L. F. (1977): Thermodynamics of di(4-isocyanatophenyl)methane, *Russ. J. Phys. Chem.* 51, 762-763
- LITTLE J. C. UND HODGSON A. T. (1996): A Strategy for Characterizing Homogeneous, Diffusion Controlled, Indoor Sources and Sinks, in: *Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects*, ASTM STP 1287, Tichenor B. A., *American Society for Testing and Materials*, 294 - 304
- LIND P., DALENE M., SKARPING G. UND HAGMAR L. (1996): Toxicokinetics of 2,4- and 2,6-toluenediamine in hydrolysed urine and plasma after occupational exposure to 2,4- and 2,6-toluene diisocyanate, *Occupational and Environmental Medicine* 53, 94-99
- LIND P., DALENE M., LINDSTRÖM V., GRUBB A. UND SKARPING G. (1997): Albumin Adducts in Plasma From Workers Exposed to Toluene Diisocyanate, *Analyst* 122, 151-154
- LIND, P. (1997): Biomarkers of aromatic isocyanates in exposed workers, *Doctoral Dissertation Lund University, Sweden*
- LUNDGREN B., JONSSON B. UND EK-OLAUSSON B. (1999): Materials Emission of Chemicals - PVC Flooring Materials, *Indoor Air* 9, 202-208
- MEYER U. (1995): Entwicklung und Anwendung von Messmethoden zur Charakterisierung des Ausdünstens niedermolekularer Substanzen aus Kunststoffen, *Dissertation Universität Stuttgart*
- MEYER U., MÖHLE K., EYERER P. UND MARESCHE L. (1994): Entwicklung, Bau und Inbetriebnahme einer 1-m³-Bauteilmeßkammer zur Bestimmung von Emissionen aus Endprodukten, *Staub-Reinhaltung der Luft* 54, 137-142
- NIOSH (1989): Methode 5521: Isocyanates, *National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH manual of Analytical Methods*, 3rd Ed., 2, P.M. Eller, Cincinnati
- NIELSEN G.D., HANSEN L.F., NEXO B.A. UND POULSEN O.M. (1998a): Indoor Air Guideline Levels for 2-ethoxyethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)ethanol and 1-methoxy-2-propanol, *Indoor Air Suppl.* 5, 37-54
- NIELSEN G.D., HANSEN L.F., NEXO B.A. UND POULSEN O.M. (1998b): Indoor Air Guideline Levels for Phenol and Butylated Hydroxytoluene (BHT), *Indoor Air Suppl.* 5, 25-36
- OERTEL G. (1993): *Polyurethane Handbook*, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag München
- OSHA (1989): Method no 42: 1,6-Hexamethylene Diisocyanate (HDI), Toluene-2,6-Diisocyanate (2,6-TDI), Toluene-2,4-Diisocyanate (2,4-TDI) und Methode no 47: Methylene Bisphenyl Isocyanate (MDI), *Occupational Safety and Health Association*
- PENGELLY I., GROVES J. UND NORTHAGE C. (1998): An Investigation into the Composition of Products Evolved During Heating of Hot Melt Adhesives, *Ann. Occup. Hyg.* 42, 37-44
- RISHOLM-SUNDMAN M. R. (1999): Determination of Formaldehyde Emission with Field and Laboratory Emission Cell (FLEC) – Recovery and Correlation to the Chamber Method, *Indoor Air* 9, 268-272
- ROACHE N. F., GUO Z., FORTMANN R. UND TICHENOR B. A. (1996): Comparing the Field and Laboratory Emission Cell (FLEC) with Traditional Emissions Testing Chambers, *Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects*, ASTM STP 1287, Tichenor B. A., *American Society for Testing and Materials*, 98-111

- RUDZINSKI W. E., DAHLQUIST B., SVEDJA S. A., RICHARDSON A. UND THOMAS T. (1995): Sampling and Analysis of Isocyanates in Spray-Painting Operations, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 56, 284-289
- RUDZINSKI W. E., SCUTCLIFFE R., DAHLQUIST B. UND SCHWARTZ R. K. (1997): Evaluation of Tryptamine in an Impinger and on XAD-2 for the Determination of Hexamethylene-based Isocyanates in Spray-painting Operations, *Analyst* 122, 605-608
- SALTHAMMER T., WISMACH C. UND MIERTZSCH H. (1997): Absorption and fluorescence of 1-(2-pyridyl)-piperazine and four diisocyanate derivatives in solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 107, 159-164
- SALTHAMMER T. (1997): Emission of Volatile Organic Compounds from Furniture Coatings, *Indoor Air* 7, 189-197
- SALTHAMMER T. (1999): *Organic Indoor Air Pollutants*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim
- SCHAEFER O. (1999): Analytische Erfassung von Polyurethanklebstoffemissionen, *Diplomarbeit FH-Nürnberg*, 70 Seiten
- SCHIMBERG R. W. UND SILLANPÄÄ J. E. (1999): Sprühkleben in der Polstermöbelherstellung: Vorstellung eines ganzheitlichen Ansatzes zur Entwicklung der Arbeitsbedingungen, *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* 59 (10), 381-386
- SCHLÜNDER, E. U. (1996): *Einführung in die Stoffübertragung*, Vieweg Verlag, Braunschweig-Wiesbaden
- SCHMIDTKE F. (1990): Hochleistungsflüssigkeitschromatographische Bestimmung von Aldehyden, Ketonen und Isocyanaten in Innen- und Außenluft, *Dissertation Technische Universität Berlin*
- SCHMIDTKE F. UND SEIFERT B. (1990): A highly sensitive high-performance liquid chromatographic procedure for the determination of isocyanates in air, *Fresenius J. Anal. Chem.* 336, 647-654
- SCHREYER M., DOMKE W. D. UND STINI S. (1989): HPLC Determination of the Isomeric Ratios of Diphenylmethane Diisocyanate in Modified Isocyanates, *Journal of Chromatographics* 27, 262-266
- SCHULZ M., SALTHAMMER T. (1998): Sensitive determination of airborne diisocyanates by HPLC: 4,4'-Diphenylmethanediisocyanate (MDI), *Fresenius J. Anal. Chem.* 362, 289-293
- SEPAI O., SCHÜTZE D., HEINRICH U., HOYMANN H.G., HENSCHLER D. UND SABBIONI G. (1995): Hemoglobin adducts and urine metabolites of 4,4'-methylenedianiline after 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate exposure of rats, *Chemico-Biological Interactions* 97, 185-198
- SKARPING G. UND DALENE M. (1995): Determination of 4,4'-methylenediphenyldianiline (MDA) and identification of isomers in technical-grade MDA in hydrolysed plasma and urine from workers exposed to methylene diphenyldiisocyanate by gas chromatography-mass spectrometry, *J-Chromatogr-B-Biomed-Appl.* 663 (2), 209-216
- SKARPING G., DALENE M., SVENSSON B-G., LITTORIN M., AKESSON B., WELINDER H. UND SKERFVING S. (1996): Biomarkers of exposure, antibodies, and respiratory symptoms in workers heating polyurethane glue, *Occupational and Environmental Medicine* 53, 180-187
- SOLLINGER S. (1992): Methoden und Verfahren zur Charakterisierung der Emissionen aus Innenraummaterialien, *Dissertation Universität Hannover*

- SPANNE M., TINNERBERG H., DALENE M. UND SKARPING G. (1996): Determination of complex mixtures of airborne isocyanates and amines. Part 1. Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection of Monomeric and Polymeric Isocyanates as Their Dibutylamine Derivatives, *Analyst* 121, 1095-1099
- SPARKS L. E., GUO Z., CHANG J. C. UND TICHENOR B. A. (1999a): Volatile Organic Emissions from Latex Paint – Part1. Chamber Experiments and Source Model Development, *Indoor Air* 9, 10-17
- SPARKS L. E., GUO Z., CHANG J. C. UND TICHENOR B. A. (1999b): Volatile Organic Emissions from Latex Paint – Part2. Test House Studies and Indoor Air Quality (IAQ) Modeling, *Indoor Air* 9, 18-25
- STOLZ P., WEIS N. UND KROOSS J. (1999): Nomenclature and Occurrence of Glycols and their Derivatives in Indoor Air, in: SALTHAMMER T. (1999): *Organic Indoor Air Pollutants*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 117-125
- STREICHER R. P., KENNEDY E. R. UND LORBERAU C. D. (1994): Strategies for the Simultaneous Collection of Vapours and Aerosols with Emphasis on Isocyanate Sampling, *Analyst* 119 (1), 89-97
- STREICHER R. P., ARNOLD J. E., COOPER C. V. UND FISCHBACH T. J. (1995): Investigation of the ability of MDHS method 25 to determine urethane-bound isocyanate groups, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 56 (5), 437-442
- STREICHER R. P., ARNOLD J. E., ERNST M. K. UND COOPER C. V. (1996): Development of a novel derivatization reagent for the sampling and analysis of total isocyanate group in air and comparison of its performance with that of several established reagents, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 57 (10), 905-913
- THOMPSON C.M., TAYLOR S.G. UND MC GEE W.M. (1990): Gel Permeation Chromatographic Analysis of Polyurethane Prepolymer Synthesis Kinetics I. The Effect of Catalyst, *Journal of Polymer Science A* 28, 333-344
- THOMPSON C.M., TAYLOR S.G. UND MC GEE W.M. (1994): Gel Permeation Chromatographic Analysis of Polyurethane Prepolymer Synthesis Kinetics II. The Effect of Stoichiometry and Type of Diisocyanate, *Journal of Polymer Science A* 32, 113-120
- Tichenor B. A. (1996): Overview of Source/Sink Characterization Methods, in: Tichenor B. A., *Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects*, ASTM STP 1287, *American Society of Testing and Materials*, 9-19
- TIESLER A. UND EBEN A. (1985): HDI, 2,4 und 2,6 TDI, Methode Nr. 2, *DFG Methodensammlung Luftanalysen*, 6. Lfg. 1988
- TINNERBERG H., SPANNE M., DALENE M. UND SKARPING G. (1996): Determination of complex mixtures of airborne isocyanates and amines. Part 2. Toluylene Diisocyanate and Aminoisocyanate and Toluenediamine After Thermal Degredation of a Toluene Diisocyanate-Polyurethane, *Analyst* 121, 1101-1106
- TINNERBERG H., SPANNE M., DALENE M. UND SKARPING G. (1997a): Determination of complex mixtures of airborne isocyanates and amines. Part 3. Methylenediphenyl diisocyanate, methylenediphenylamino isocyanate and methylenediphenyldiamine and structural analogues after thermal degradation of polyurethane, *Analyst* 122 (3), 275-278

- TINNERBERG H., KARLSSON D., DALENE M. UND SKARPING G. (1997b): Determination of Toluene Diisocyanate in Air using Di-N-Butylamine and 9-N-Methylaminomethyl-Anthracene as Derivatisation Reagents, *J. Liq. Chrom. and Rel. Technol.* 20 (14), 2207-2219
- TRGS 900 (1999): *Technische Richtlinie für Gefahrstoffe 900*, Hrsg.: Kühn and Birett, Ecomed-Verlag, München
- UHDE E. (1998): Vergleich von Emissionsprüfkammern: Untersuchungen unter dynamischen Bedingungen, *Dissertation Technische Universität Braunschweig*
- ULRICH H. (1996): *Chemistry and Technology of Isocyanates*, Wiley Verlag Chichester
- VOCK E. H. UND LUTZ W. K. (1997): Distribution and DNA adduct formation of radiolabeled methylenediphenyl-4,4'-diisocyanate (MDI) in the rat after topical treatment, *Toxicology Letters* 92, 93-100
- VOGEL J. UND KELLER J. (1987): Bestimmung von TDI in der Atmosphäre am Arbeitsplatz mit Hilfe einer isomeren-unabhängigen colometrischen Methode. *Proceedings of the Polyurethanes World Congress 1987*, Aachen, 162-165
- VU-DUC T. UND HUYNH C. K. (1997): Should the threshold values for the diisocyanates monomers in Switzerland be completed with an official norm on polyisocyanates?, *Schweiz. Med. Wochenschr.* 127, 2000-2007
- WALKER R. F. UND PINCHES M. A. (1979): Spectrophotometric Determination of Aliphatic Isocyanates in the Occupational Atmosphere, *Analyst* 104, 928-936
- WANEK R. (1996): Humidity and Isocyanate Readings, Letter to the Editor: *AIHA Journal* 57, 665-669
- WANG L. (1998): Air Sampling Methods for Diisocyanates: Dynamic Evaluation of SUPELCO ORBA-80 Coated Filters, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 59, 490-494
- WARWICK C. J., BAGON D. A. UND PURNELL C. J. (1981): Application of Electrochemical Detection to the Measurement of free Monomeric Aromatic and Aliphatic Isocyanates in Air by HPLC, *Analyst* 106, 676-685
- WEDLER G. (1987): *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 3. Auflage, VCH-Verlag Weinheim-New York
- WEIS N. (1994): Toxikologie und Nachweis monomerer Isocyanate in der Innenraumluft, *Dissertation an der Universität Kiel*, Verlag Shaker, Aachen
- WOLKOFF P. (1996): Characterization of Emissions from Building Products: Long-Term Chemical Evaluation. The Impact of Air Velocity, Temperature, Humidity, Oxygen, and Batch/Repeatability in the FLEC, *Proceedings of the 7th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, 21-26 July 1996, Nagoya, Japan
- WU W. S., STOYANOFF R. E. UND GAIND V. S. (1991): Application of Tryptamine as a Derivatising Agent for Airborne Isocyanate Determination: Part 4.* Evaluation of Major HPLC Methods Regarding Airborne Isocyanate Determination With Specific Investigation of the Competitive Rate of Derivatisation, *Analyst* 116, 21-25
- WU W. S., SZKLAR R. S. UND SMITH R. (1997): Application of Tryptamine as a Derivatising Agent for Airborne Isocyanate Determination: Part 7. Selection of Impinger Solvents and the Evaluation Against Dimethyl Sulfoxide Used in US NIOSH Regulatory Method 5522, *Analyst* 122, 321-323

- YAMAGUCHI T. (1980): Mutagenicity of the isothiocyanates, isocyanates and thioureas on *Salmonella typhimurium*, *Agric. Biol. Chem.* 44, 3017-3018
- YANG X., CHEN Q. UND ZHANG J. S. (1998): Impact of Early Stage Incomplete Mixing on Estimating VOC Emissions in Small Test Chambers, *Indoor Air* 8, 180-189
- YANG X. UND CHEN Q. (1999): A Model for numerical simulation of VOC Sorption by Building Materials, *Proceedings of Indoor Air 1999 Edinburgh, Scotland*, Vol. 4, 797-802
- ZALYKIN A. A. UND STREPIKHEEV YU. A. (1966): Certain physicochemical constants of 4,4'-diaminodiphenylmethane and diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, *J. Appl. Chem. USSR* 39, 2448
- ZHANG Y., HAGHIGHAT F. UND FAZIO P. (1996a): Modelling of Material Emission Processes, *Proceedings of the 7th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, 1996, Nagoya, Japan
- ZHANG J. S., SHAW C. Y., KANABUS-KAMINSKA J. M., MACDONALD R. A., MAGEE R. J. UND WEICHERT H. J. (1996b): Study of Air Velocity and Turbulence Effects on Organic Compound Emissions From Building Materials/Furnishings Using a New Small Test Chamber, Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects, ASTM STP 1287, Tichenor B. A., *American Society for Testing and Materials*, 184-199
- ZHANG J. S. UND HAGHIGHAT F. (1996): A Small Air Velocity-Controlled Test Chamber for Emission Studies, Characterizing Sources of Indoor Air Pollution and Related Sink Effects, ASTM STP 1287, Tichenor B. A., *American Society for Testing and Materials*, 23 – 33

ANHANG

Anh. Tab. 1: Experimente zu Wiederfindung und Durchbruch in der Laborkammer

Probe	Dotierung [µg]	Experiment	Material	Gefunden [µg]	Wiederfindung [%]	Durchbruch [%]
496171 Lue 8	200	HDI Verdampf	Glas	56	28	49
496171 Lue 9		Durchbr 8		54	55	
496171 Lue 14	200	HDI Verdampf	Glas	61	30	45
496171 Lue 15		Durchbr 14		49	55	
496171 Lue 16	50	HDI Verdampf	Glas	38	76	2,8
496171 Lue 17		Durchbr 16		1,0	78	
496171 Lue 18	50	HDI Verdampf	Alu	39	78	5,0
496171 Lue 19		Durchbr18		2,0	82	
496171 Lue 21	50	HDI Verdampf Luftfeuchte > 60 % rel.	Glas	45	89	
496171 Lue 23	50	HDI Verdampf	Teflon	43	85	
496171 Lue 85	51	HDI Verdampf	Glas	48	94	
496171 Lue 87	51	HDI Verdampf	Glas	44	86	
496171 Lue 25	50	HDI Verdampf Filter waager	Glas	22	43	
496171 Lue 567	5	MDI-Verdampf	Glas	3,2	67	
496171 Lue 568	5	MDI-Verdampf	Glas	3,9	82	
496171 Lue 569	5	MDI-Verdampf	Glas	3,7	79	
496171 Lue 570	5	MDI-Wdf direkt		5,2	105	
496171 Lue 571	5	MDI-Wdf direkt		5,1	104	
496171 Lue 30	50	MDI Wdf direkt		51	102	
496171 Lue 17.11	200	HDI Wdf direkt		199	100	
496171 Lue 18.11	200	HDI Wdf direkt		209	104	
496171 Lue 19.11	50	HDI Wdf direkt		53	105	
496171 Lue 25.11	50	HDI Wdf direkt		48	97	

Fett: Gesamtwiederfindung des Experiments

Kammer: Wiederfindungsversuch durch Dotierung in Kammer und anschließender Aufheizung

Direkt: Wiederfindungsversuch durch direkte Dotierung des Filters

Anh. Tab. 2: Einfluss der Einwaage des Klebstoffs bzw. der Filmdicke auf die Ausgasungsrate

Probe	Einwaage [g]	HDI [µg/m²h]	Abw. vom Mittel [%]	Temperatur [°C]
496171 Lue 46	10	5730	-3,4	60
496171 Lue 47	15	5730	-3,5	60
496171 Lue 48	20	6350	6,9	60

Anh. Tab. 3: Messungen bei offener und geschlossener Probenahmekartusche im Vergleich

Probe	Kartusche	2,4'-MDI [µg/m ² h]	Mittelwert [µg/m ² h]	StdAbw [%]	Verlust
496171Lue 496	offen	825	880	9,8	77 ± 104 µg/m ² h entsprechend
496171Lue 497	offen	872			
496171Lue 498	offen	1000			
496171Lue 499	offen	817			
496171Lue 500	geschl.	813	803	1,9	8,8 %
496171Lue 501	geschl.	792			

Anh. Tab. 4: Reproduzierbarkeit bei der Ermittlung von Ausgasungsraten in der Laborkammer

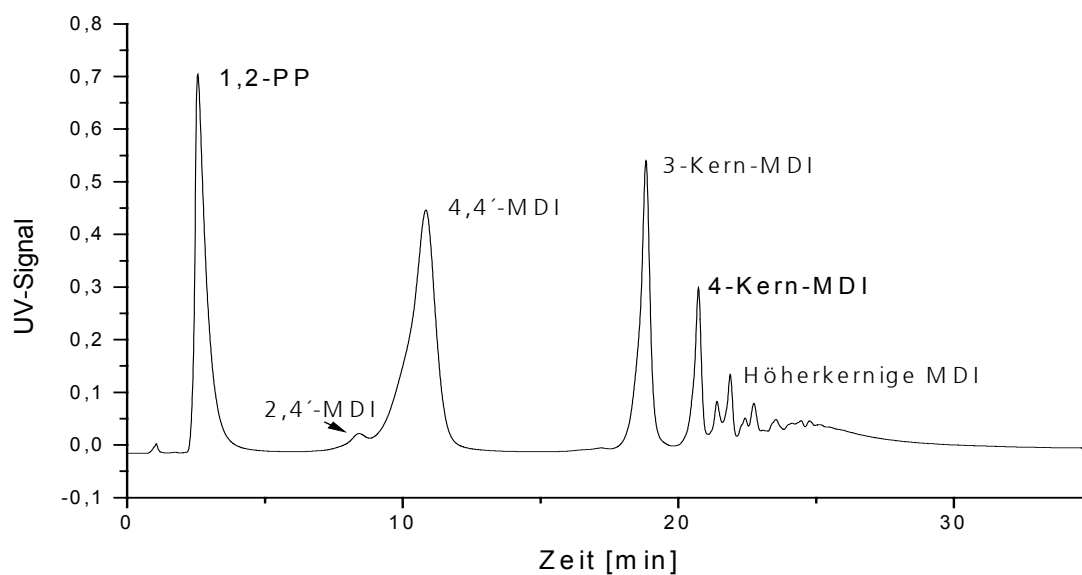
	Probe 496171 Lue-	2,4'-MDI [µg/m ² h]	4,4'-MDI [µg/m ² h]	Probe 496171 Lue -	2,4'-MDI [µg/m ² h]	4,4'-MDI [µg/m ² h]	Probe 496171 Lue -	HDI [µg/m ² h]
	393	666	161	496	825	261	503	3630
	394	638	166	497	872	259	504	3720
	395	611	162	499	817	266	505	3720
				500	813	283		
				501	792	266		
Mittelwert		638	163		824	267		3690
Standardabw.		27,6	2,6		29,6	9,3		50,7
rel. Standardabw.		4,3 %	1,6 %		3,6 %	3,5 %		1,4 %

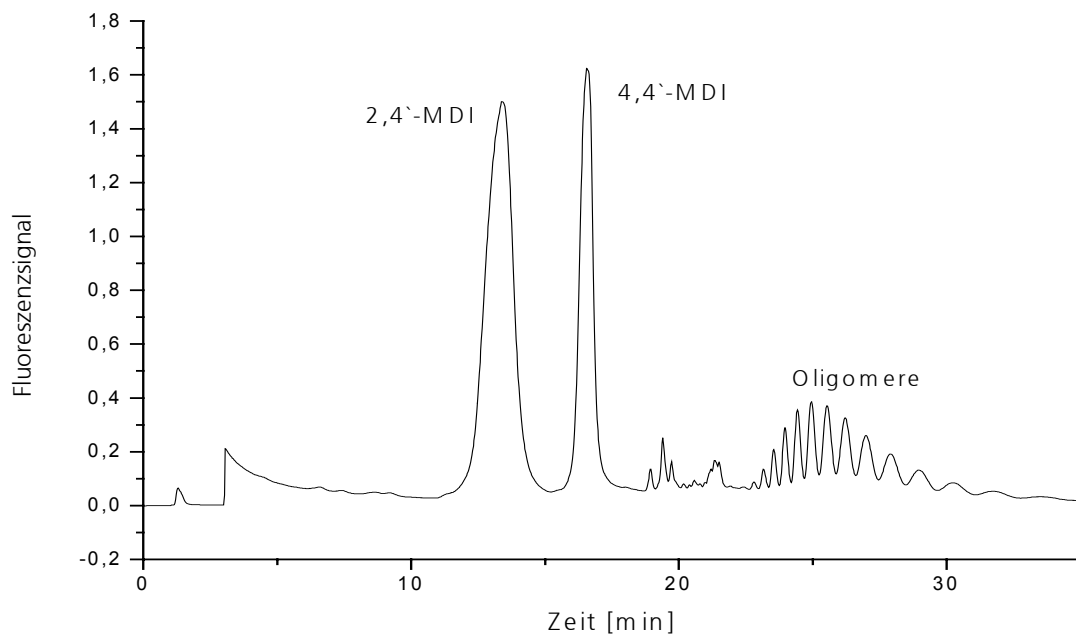
Anh. Tab. 5: Ausgasung von HDI aus verschiedenen Rohstoffen

Probe	HDI-Gehalt [mg/g]	Rohstoff	SERa [µg/m ² h]
496171 Lue 562	24,4	Richtrohstoff 1	31.200
496171 Lue 564	24,4	Richtrohstoff 2	29.800
496171 Lue 565	24,4	Rohstoff 7	40.700
Standardabweichung [%]			17
Theorie nach Henry	2,5	Richtrohstoff 3	831
496171 Lue 230	2,5	Richtrohstoff 1	1060
Abweichung [%]			27

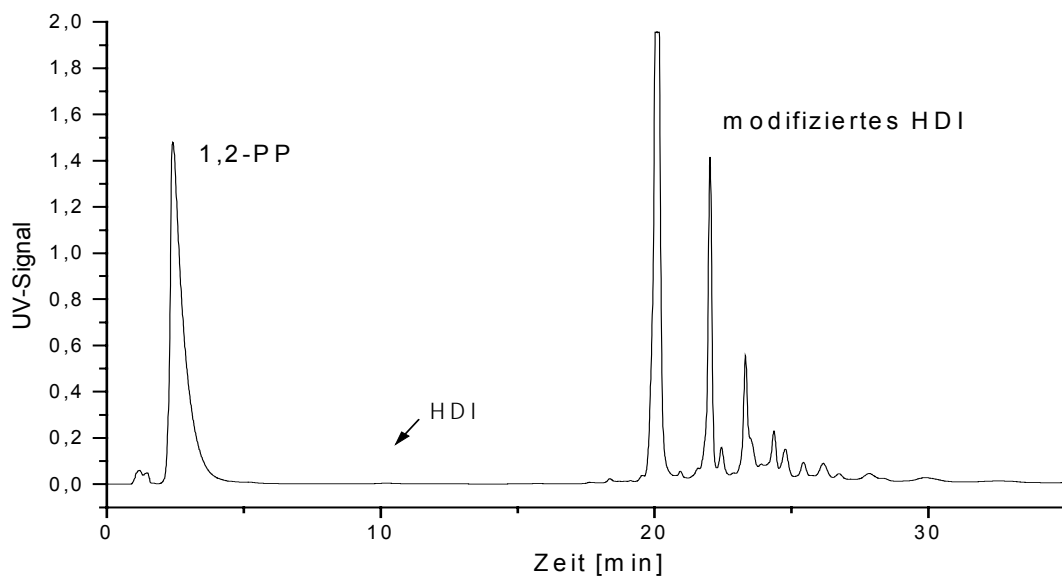
Anh. Tab. 6: Messungen mit Filterposition neben und über Richtrohstoff3

Probe	HDI [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Position	Differenz
496171 Lue 488	0,75	seitlich	0,078 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
496171 Lue 489	0,67	über	10,4 %
496171 Lue 490	0,63	seitlich	0,009 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
496171 Lue 491	0,62	über	1,4 %
496171 Lue 494	0,93	seitlich	0,030 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
496171 Lue 495	0,90	über	3,2 %

**Anh. Abb. 1:** Chromatogramm von derivatisiertem Richtrezepturrohstoff 1



Anh. Abb. 2: Chromatogramm von derivatisiertem Richtrezepturrohstoff 2

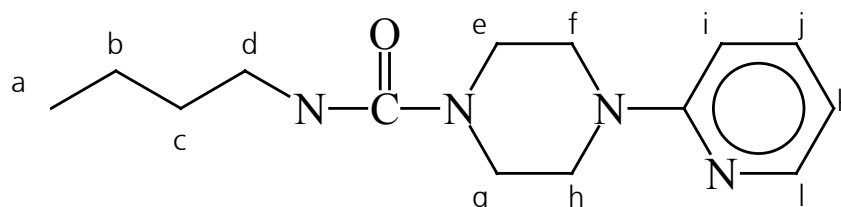
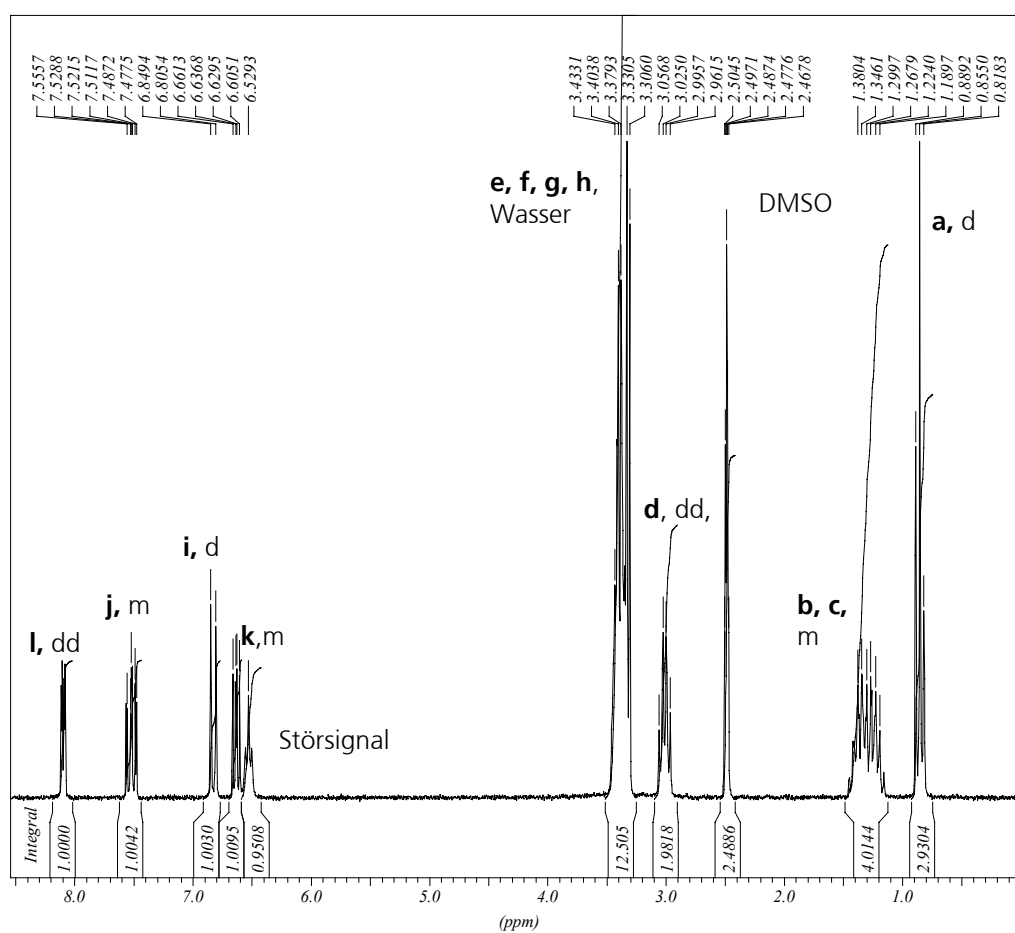


Anh. Abb. 3: Chromatogramm von derivatisiertem Richtrezepturrohstoff 3

Anh. Tab. 7: Ergebnisse der Elementaranalyse des 1-(2-Pyridyl)piperazinderivats von Butylisocyanat [1-(4-(2-pyridyl)-1-piperazin-carbonyl)butan] in [Gew. %]

Element	Messung 1*	Messung 2*	Messung 3*	Mittelwert	Soll	Abweichung
H	8,49	8,59	8,56	8,55	8,39	-1,8 %
C	64,11	64,09	64,11	64,10	64,04	-0,1 %
N	21,24	21,23	21,24	21,24	21,35	0,5 %
O					6,1	

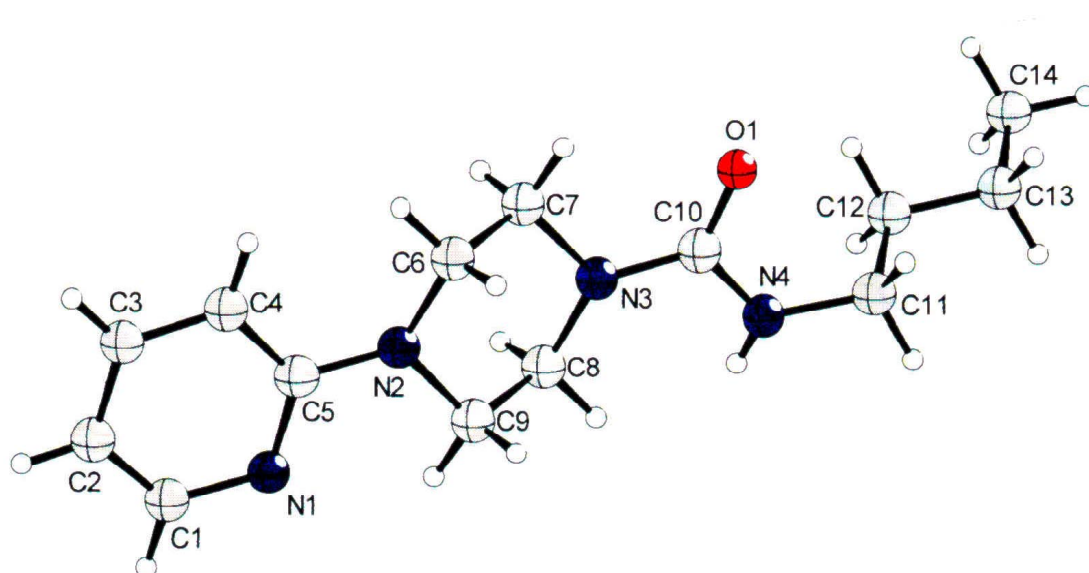
*Messung des analytischen Labors der Universität Zürich, 12.5.99



Anh. Abb. 4: ^1H -NMR-Spektrum und Zuordnung der Signale des 1-(4-(2-pyridyl)-1-piperazin-carbonyl)butan), Messung bei 200 MHz (d=Dublett, dd=Doppeldublett, m=Multipllett)

Anh. Tab. 8: Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von 1-(4-(2-pyridyl)-1-piperazin-carbonyl)butan)

Summenformel	C ₁₄ H ₂₂ N ₄ O
Molmasse	262.36 g/mol
Temperatur	173 K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	Pbca
Zelldimensionen	a = 1000.8 pm α = 90° b = 916.2(2) pm β = 90° c = 3126.6(8) pm γ = 90°
Zellvolumen	2.8669(13) nm ³
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0616, wR2 = 0.1381
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1120, wR2 = 0.1659



Anh. Ber. 1: Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Hexamethylen-diisocyanat (HDI) in Luft

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten von HDI in Luft erfolgt auf Grundlage der kinetischen Gastheorie nach Anh. Gl. 1.

$$D = \frac{N_{HDI} * \lambda_{M,Luft} * \bar{v}_{Luft} + N_{Luft} * \lambda_{M,HDI} * \bar{v}_{HDI}}{N_{HDI} + N_{Luft}} \quad \text{Anh. Gl. 1}$$

N_i	= Teilchenzahldichte [m^{-3}]
$\lambda_{M,i} = \frac{1}{\sqrt{2 * N_i * \sigma}}$	= Mittlere freie Weglänge nach Maxwell
σ	= Stoßquerschnitt beider Komponenten
$\bar{v}_i = \sqrt{\frac{8RT}{\pi * M_i}}$	= Mittlere Geschwindigkeit
M_i	= Molekularmasse [g/mol]

Für die Berechnung des Stoßquerschnittes wird die Konformation von HDI mit einem Kraftfeldprogramm (Insight II 4.0.0, Discover 3) berechnet und die Form als Ellipsoid genähert. Stickstoff bzw. Sauerstoff werden dabei als kugelförmig angenommen.

Es wird für eine Temperatur von 25 °C und Normaldruck (1013 hPa) folgender Diffusionskoeffizient von HDI in Luft errechnet:

$$D_{HDI, Luft} = 0,16 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Der erhaltene Diffusionskoeffizient ist in der gleichen Größenordnung mit Werten für die Diffusion von Wasserstoff ($0,07 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) und Jod ($0,085 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) in Luft (1 bar, 30 °C) (WEDLER 1987).

Lebenslauf

Martin Wirts

- Geboren:** 07. August 1969 in Hannover
- Schule:** Aug. 1976 - Juli 1989 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife am 27. Mai 1989 in Hannover
- Zivildienst:** Juli 1989 - Sept. 1990 DRK Kurheim für Mütter behinderter Kinder, Neustadt a. Rbg.-Mardorf
- Studium:**
- Okt. 1990 - Sept. 1992 Chemiegrundstudium, Universität Hannover
 - 25. Sept. 1992 Vordiplom Chemie
 - Okt. 1992 - Juli 1993 Chemiestudium, Edinburgh University, Schottland
 - Okt. 1993 - Sept. 1996 Hauptstudium, TU-Braunschweig
 - Sept. 1996 - März 1997 Diplomarbeit am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik, Thema: „Bildung von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und -furanen bei der gemeinsamen Verbrennung von PVC und ausgewählten nicht chlorhaltigen Kunststoffen“
 - 27. März 1997 Diplom der Chemie, TU-Braunschweig
- Promotion:** Aug. 1997 – Juli 2000 Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung IFAM, Bremen zu dem Thema „Emission von Isocyanaten bei der Verarbeitung von Polyurethan-klebstoffen“