

Methoden zur Bestimmung der Emissionen aus Materialien für den Fahrzeuginnenraum

Haiko Schulz

FILK - Forschungsinstitut für Leder- und Kunststoffbahnen

Fachbereich Materialcharakterisierung

Emissionen aus Innenraummaterialien



Flüchtige organische und anorganische Verbindungen, die bei der Verwendung von Materialien im Innenraum freigesetzt werden.

Einteilung nach Flüchtigkeit

VVOC	(< 0 bis 50-100°C)
VOC	(50-100 bis 250-260°C)
SVOC	(250-260 bis 380-500°C)
POM	(> 380°C)

Einteilung nach Wirkung

Geruch
Toxikologie
Fogging

Fragestellung - Vorhersage

Welche und wieviel Emissionen
sind bei der
Verwendung eines Materials bzw. eines Bauteils im
Innenraum (Wohnung, Büro, Auto) zu
erwarten?

Fragestellung - Qualitätskontrolle

Wie läßt sich die Qualität von Innenraummaterialien
bezüglich ihrer Emissionen schnell
und zuverlässig kontrollieren ?

Fragestellung - Bewertung

Welche Aussagen lassen sich aus den Ergebnissen der
Emissionsuntersuchung ableiten ?

Quellen

für flüchtige Substanzen im Fahrzeuginnenraum

Innenraumausstattung

Baugruppen, Geräte, Verbundmaterialien, **Materialien**, Hilfsmittel

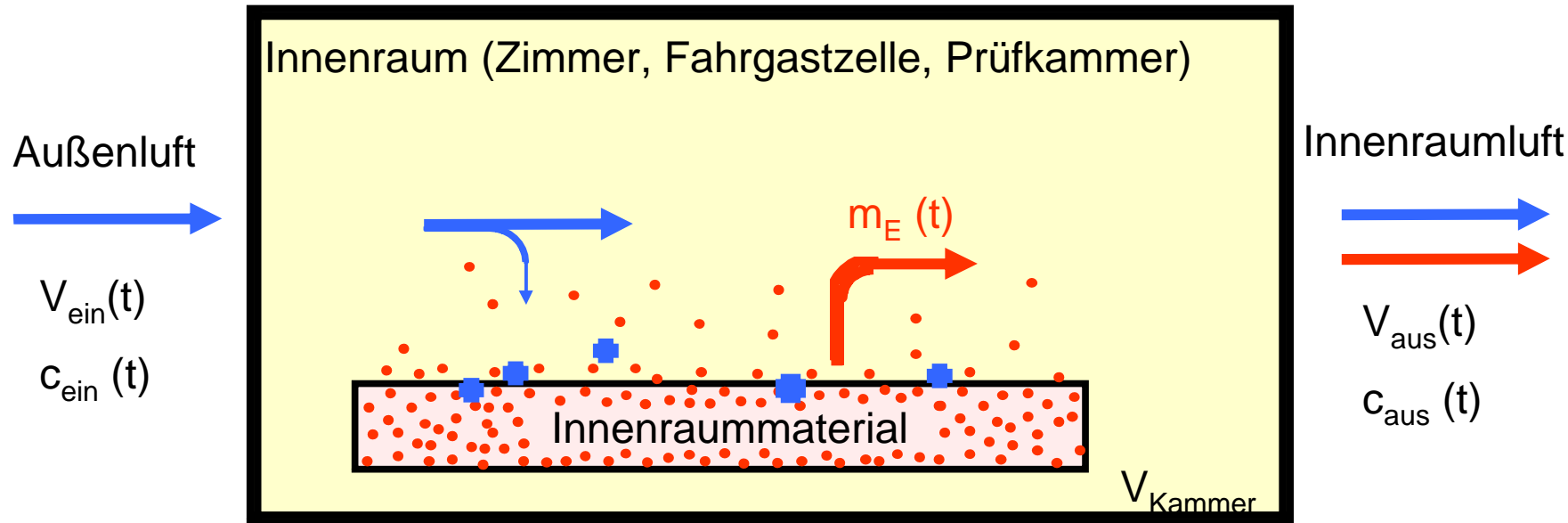
Außenluft

sehr hohe Luftwechselraten

Individuelle Nutzung

Exhalation, Schweiß, Darmgase, Speisen, Getränke, Kosmetika, Rauchen,
„Luftverbesserer“

Emissionen - Theorie



Beeinflussung des Emissionsverhalten des Innenraummaterials durch:

- è Material selbst
- è Eigenschaften der flüchtigen Verbindungen (Flüchtigkeit, Polarität)
- è Luftwechsel, Luftgeschwindigkeit, Luftfeuchtigkeit
- è Raumbeladung, Bauteilgeometrie, Anordnung im Raum
- è Senken (andere Materialien im Raum, Staub)

Untersuchung von Emissionen aus Innenraummaterialien

statische Verfahren

statische Headspace

Flaschenmethode

„elektronische Nasen“

dynamische Verfahren

Thermodesorption

Entgasungsrohr

Emissionskammer

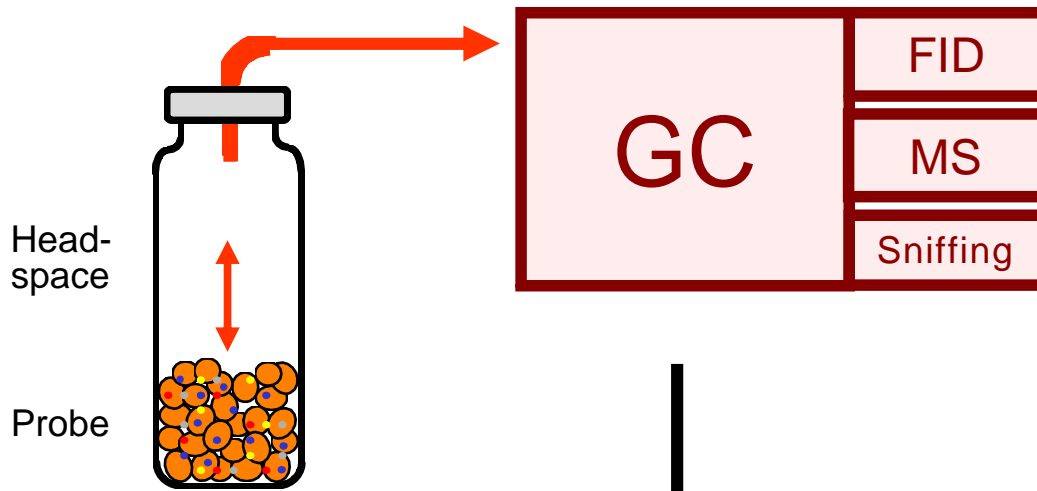
FLEC

spezielle Verfahren

Fogging

Geruchsprüfung

Statische Headspace



Emissionspotential in $\mu\text{g/g}$

(TVOC, Gesamtkohlenstoffemission in $\mu\text{g C/g}$)

- Å einfach
- Å schnell
- Å direktes Überführen in den Analysator
- Å automatisierbar
- keine Vergleichbarkeit mit Emissionskammer
- geringe Empfindlichkeit, deshalb hohe Temperaturen
- kleine Proben

Standardisierte Verfahren:

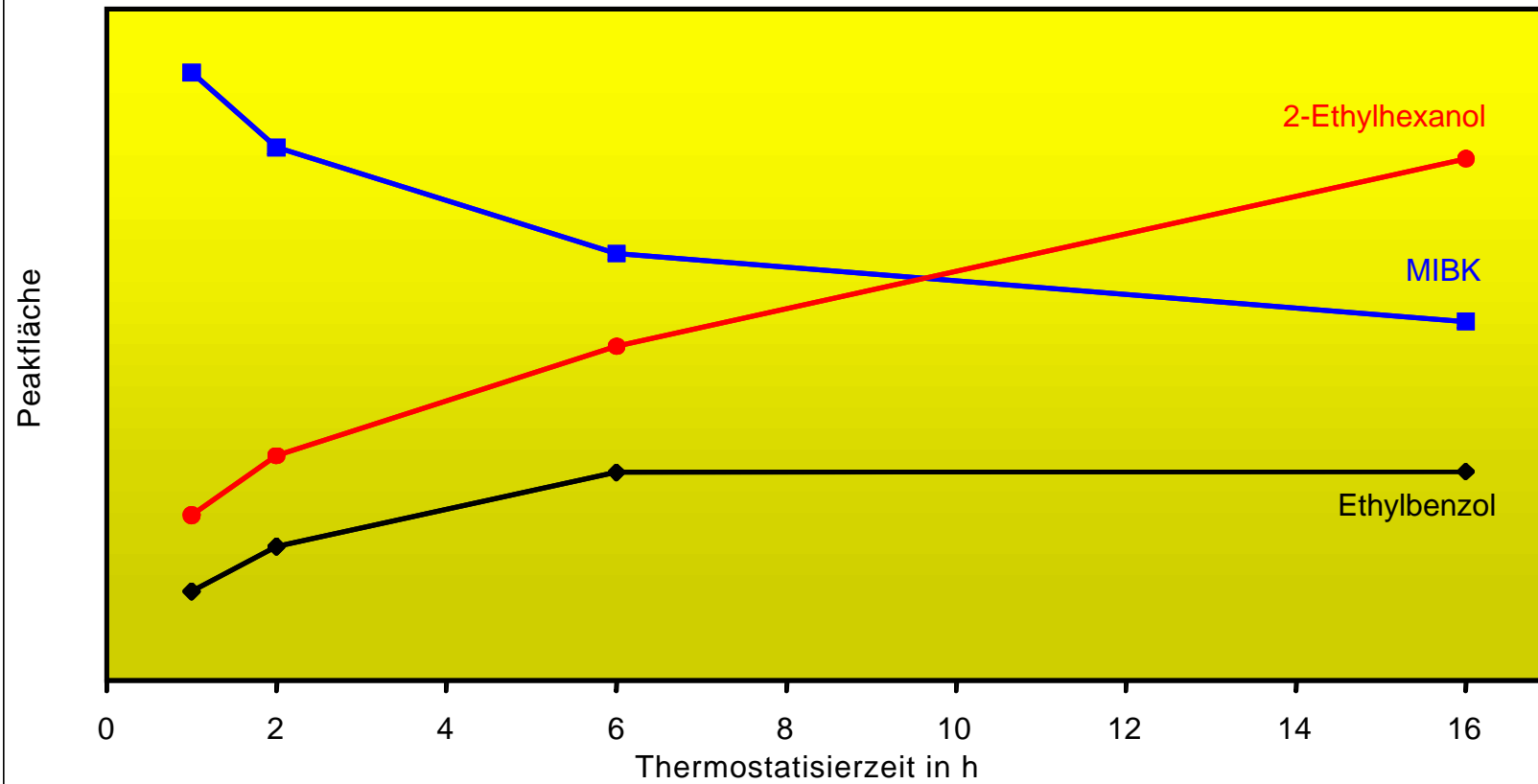
VDA 277 (PV 3341, STD 1027,2714), Opel – in-House method

Statische Headspace

Optimierung der Thermostatisierzeit

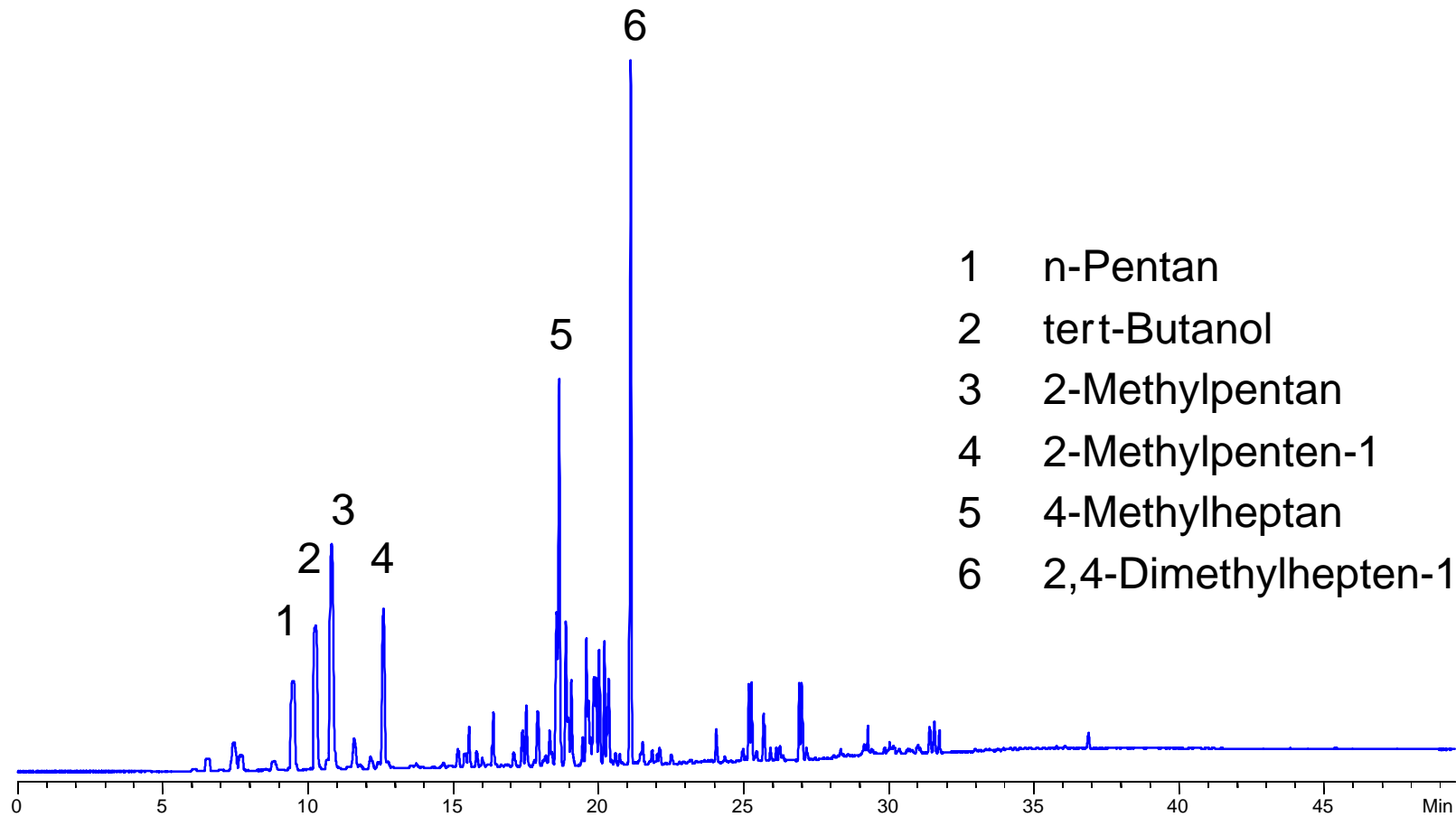


lackierte PVC-Folie bei 100 °C

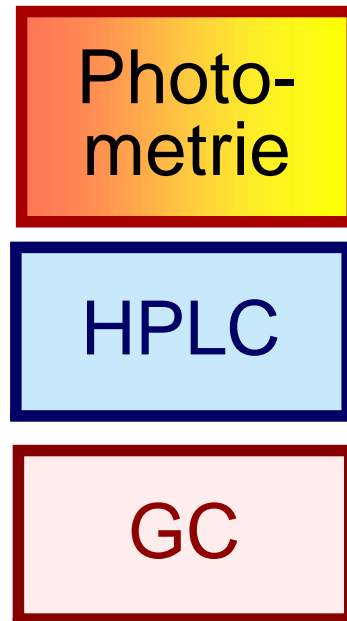
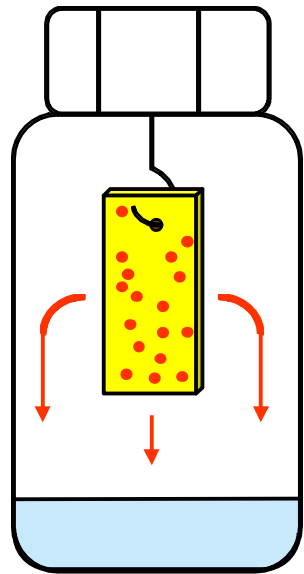


Statische Headspace – VDA 277

Beispiel - Polyolefinschaum



Flaschenmethode



- Å einfach
- Å billig
- Å besonders für Aldehyde geeignet
- ∂ bedingte Vergleichbarkeit mit Emissionskammer
- geringes Substanzspektrum
- nicht automatisierbar

Emissionspotential in mg/kg

(Formaldehydemission in mg/kg oder mg/m²)

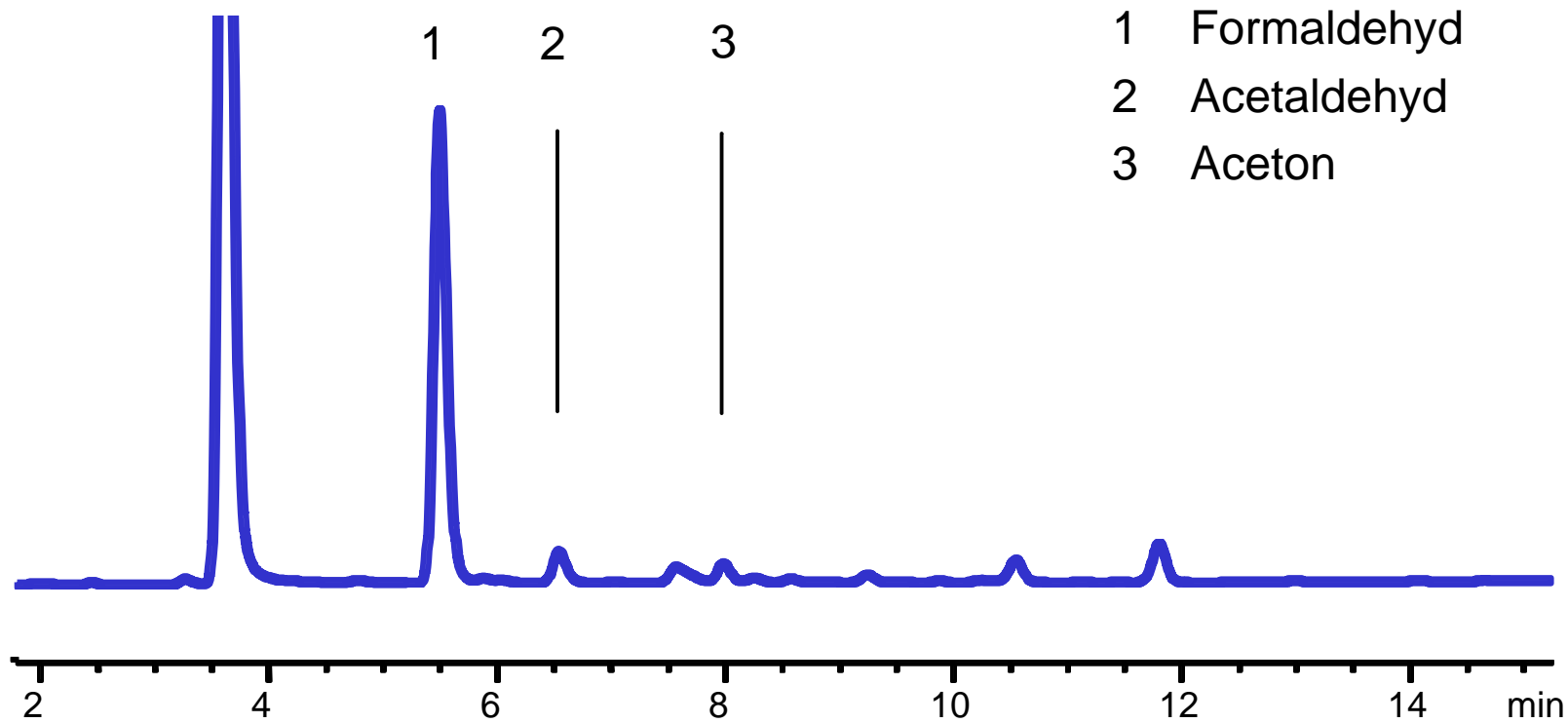
Standardisierte Verfahren: VDA 275, PV 3925, PA-C 325, GME 60271, GME 60282, STD 1027,2713

Flaschenmethode - VDA 275

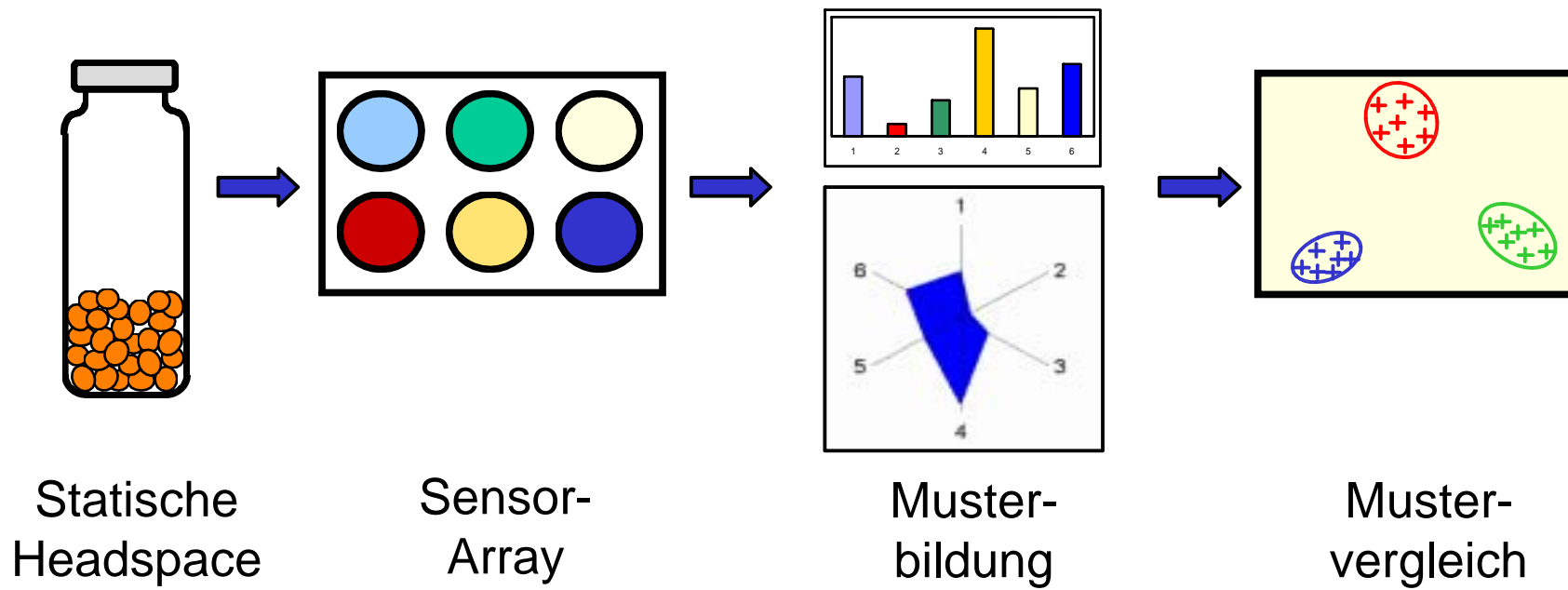
statt Photometrie - Derivatisierung mit DNPH, HPLC



Beispiel - Holz-Zierteil

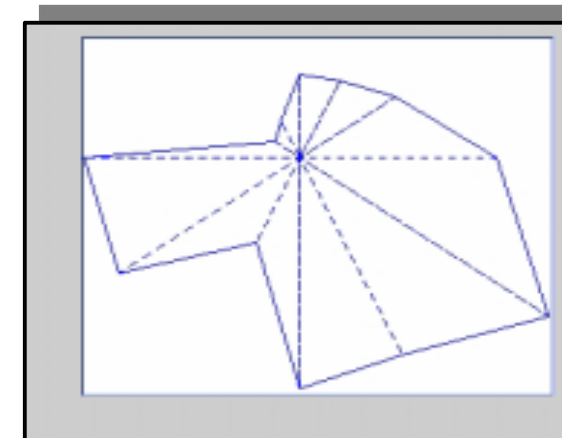
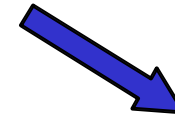
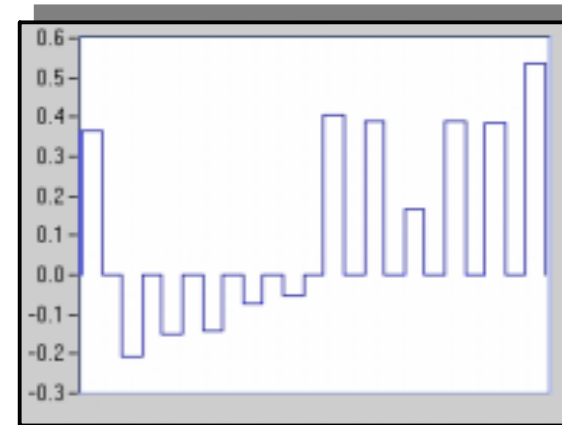
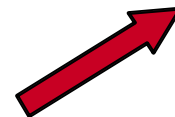
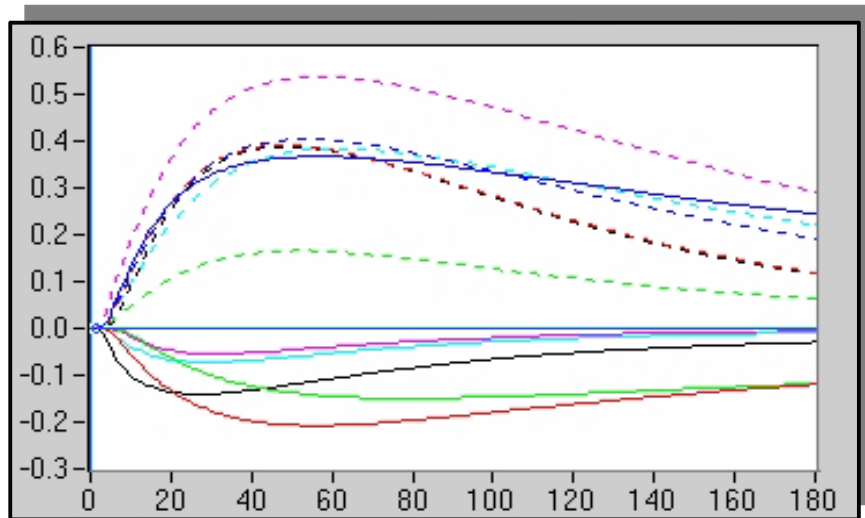


Prinzip von Sensorsystemen



Sensorsignale

(Sensorarray mit 12 Metalloxidsensoren)

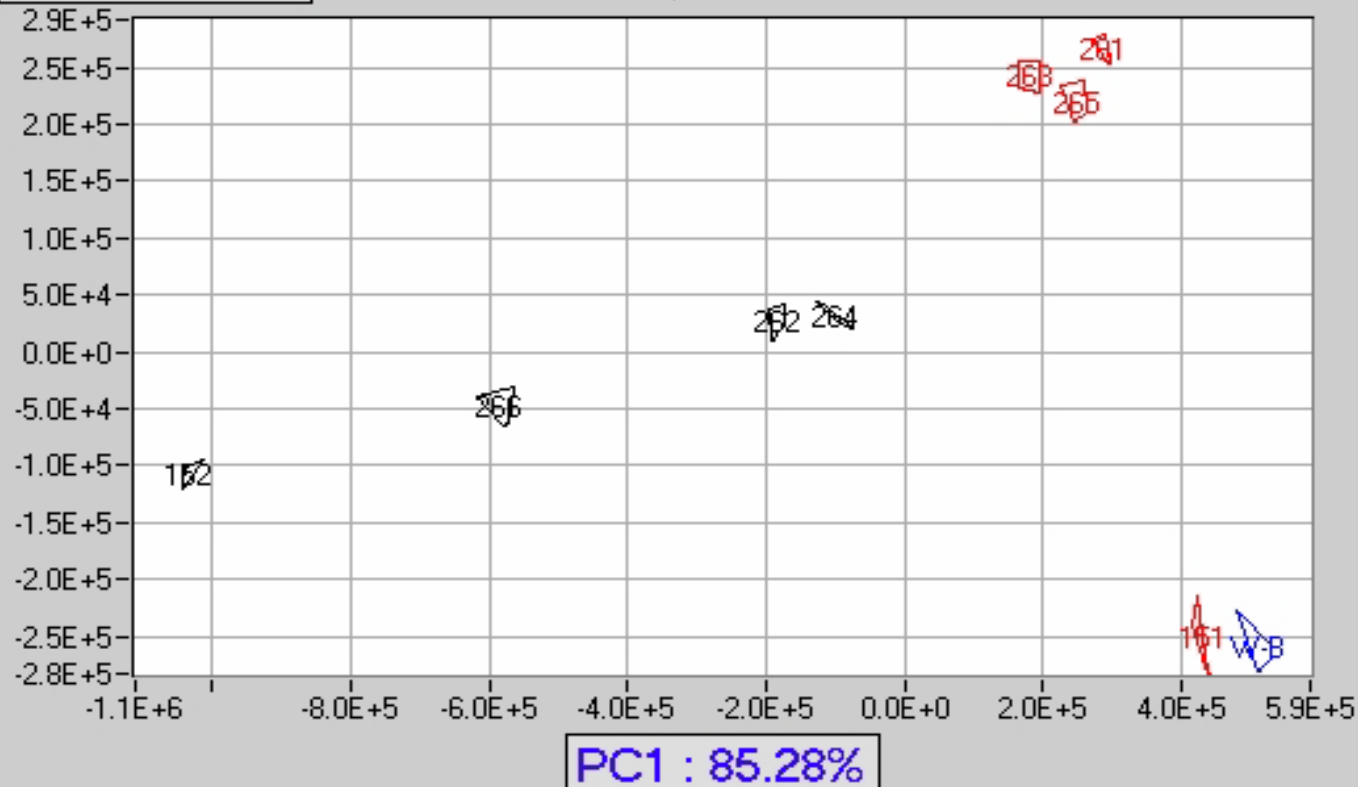


8 Leder und ein Wet-Blue Einfluß von Fettung und Nachgerbung



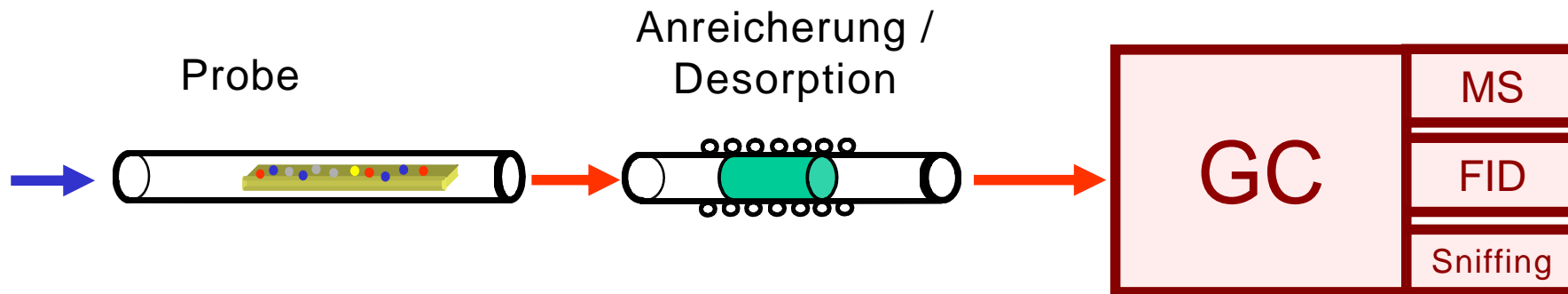
PC2 : 13.88%

Sensorarray mit 12 Metalloxidsensoren



W-B	Wet-blue	151	---- / 2M	152	FM / 2M
261	---- / 2M+6S	263	---- / 8S	265	---- / 3M+3S
262	FM / 2M+6S	264	FM / 8S	266	FM / 3M+3S

Thermodesorption / dynamische Headspace



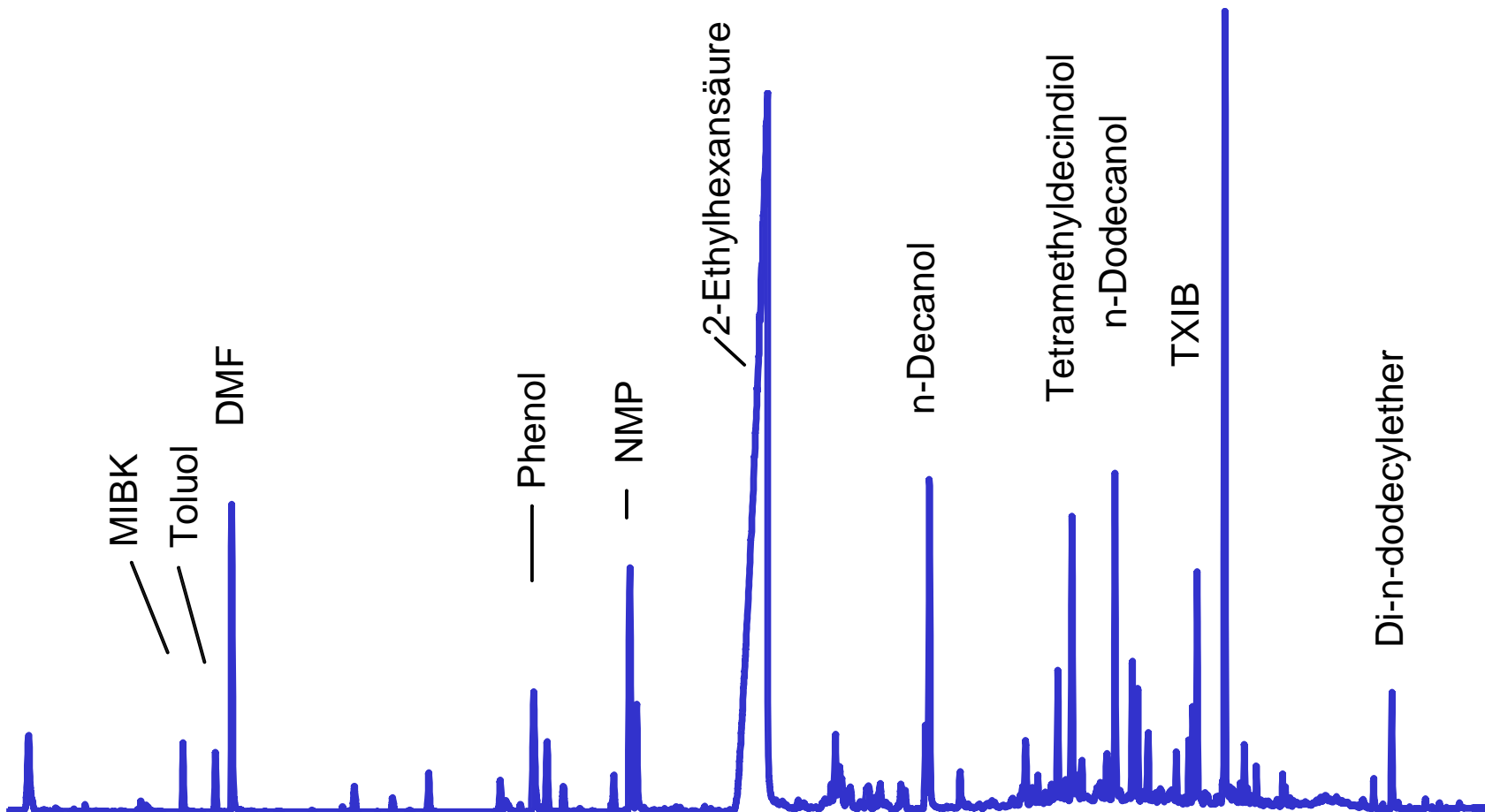
- Å schnell, automatisierbar
- Å hohe Empfindlichkeit, niedrige Temperaturen möglich
- ∂ bedingte Vergleichbarkeit mit Emissionskammer
- sehr kleine Proben
- nicht für alle Substanzen geeignet

Emissionspotential in $\mu\text{g/g}$
(VOC-Wert und Fog-Wert in ppm)

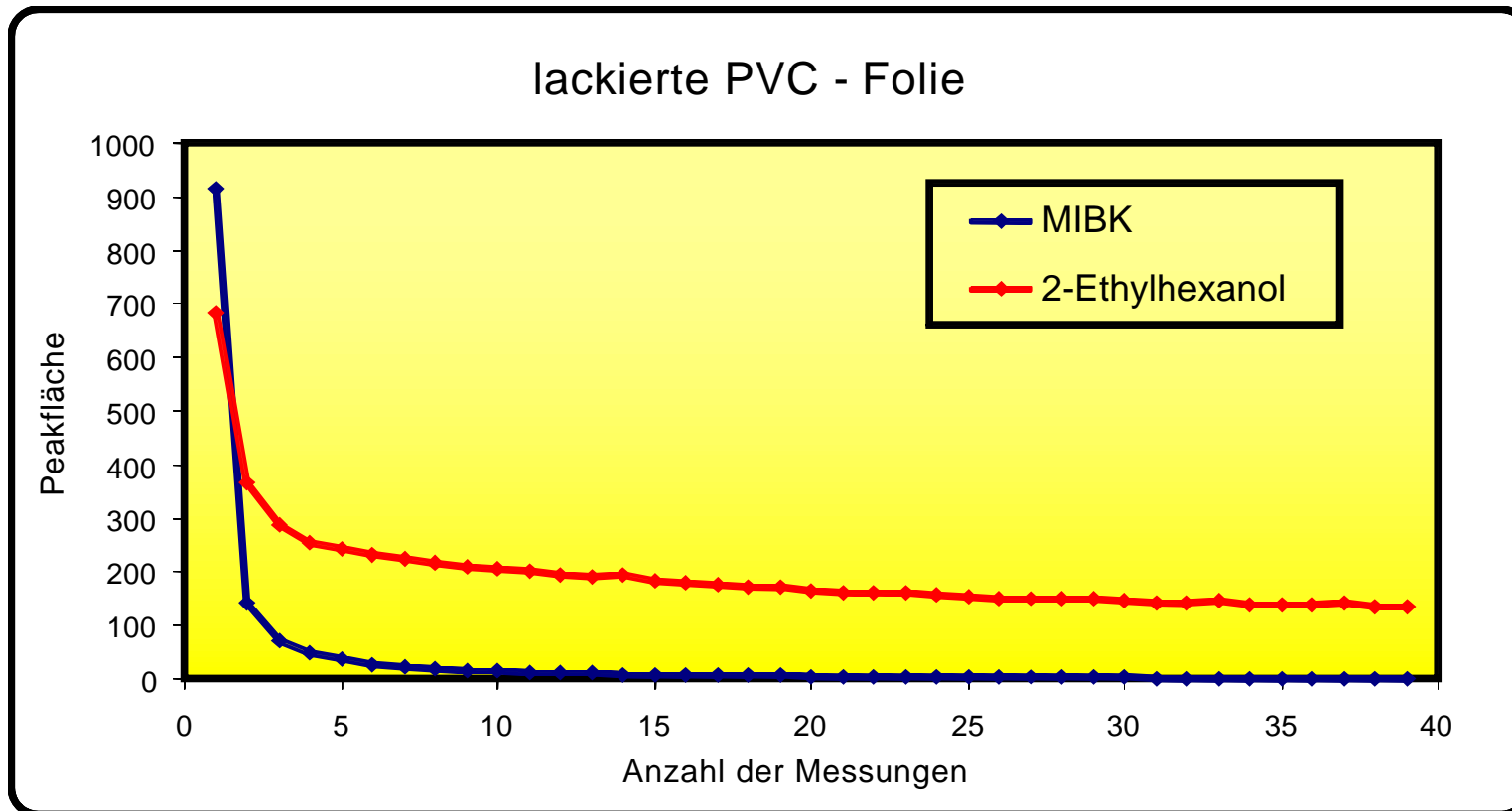
Standardisierte Verfahren: VDA 278 (PB VWL 709)

Thermodesorption – VDA 278

Beispiel – schaumkaschiertes PVC-Kunstleder

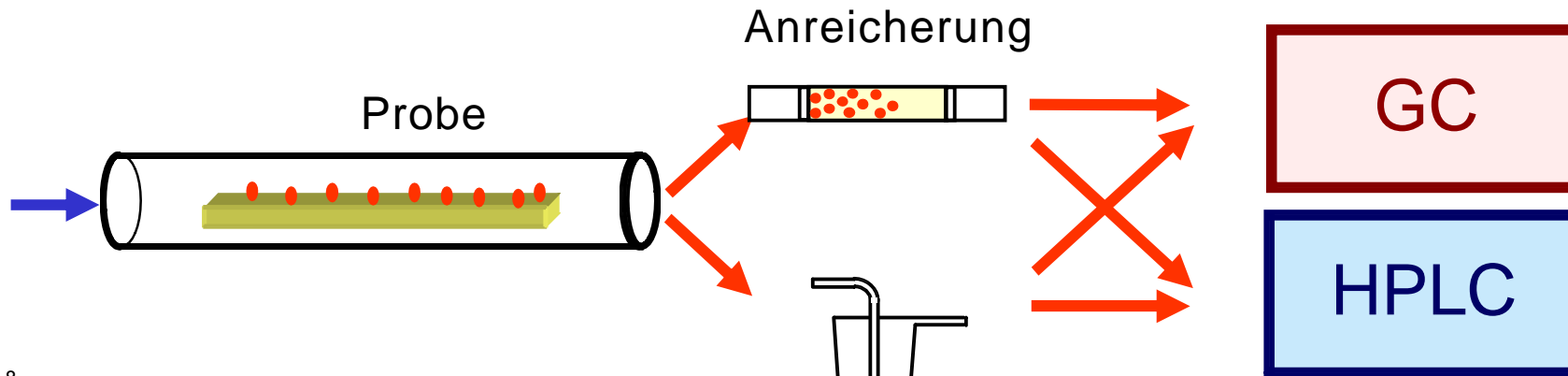


Mehrfachmessung mit Thermosdesorption



Meßzyklus 90 min : 30 min Spülen der Probe mit Trägergas bei 80 °C
60 min Pause bei Raumtemperatur

Entgasungsrohr



- Å niedrige Temperaturen
- Å Messung bei definierter Luftfeuchte
- Å auf gewünschte Substanzen optimierbar

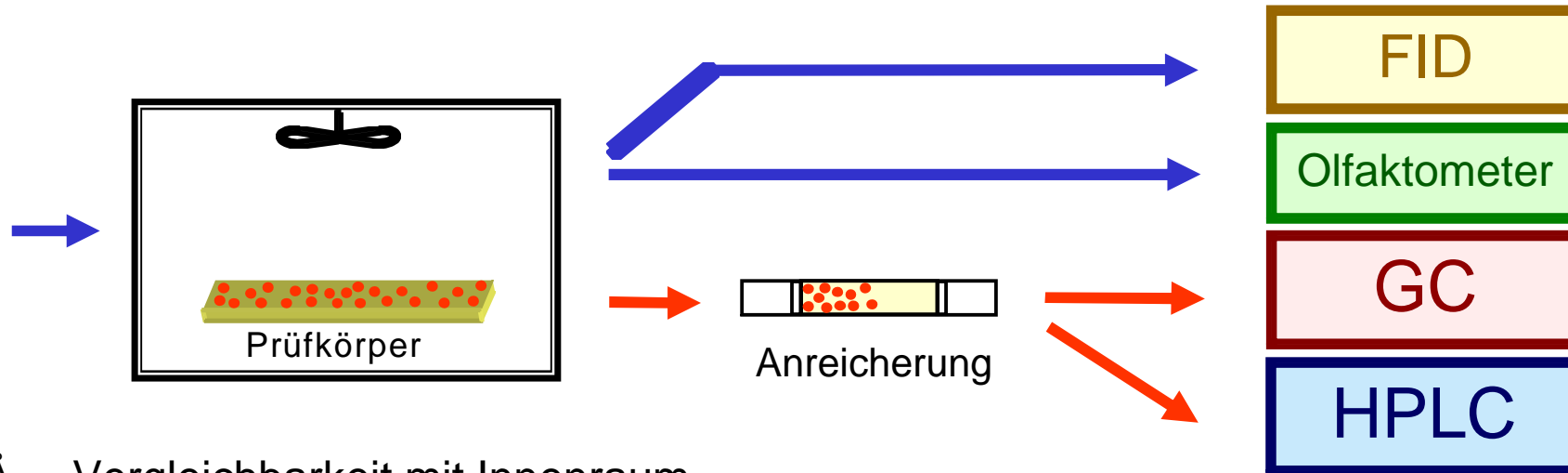
∂ bedingte Vergleichbarkeit mit Emissionskammer

- kleine Proben
- nicht automatisierbar

Emissionsrate

Ausgleichskonzentration

Emissionskammer



- Å Vergleichbarkeit mit Innenraum
- Å niedrige, realistische Temperaturen
- Å definierte Luftfeuchte, Luftwechsel, Luftgeschwindigkeit
- Å realistische Raumbeladung, große Proben, Baugruppen
- Å auf gewünschte Substanzen optimierbar
- sehr aufwendig und teuer, nicht automatisierbar

Ausgleichskonzentration
in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bzw. ppm

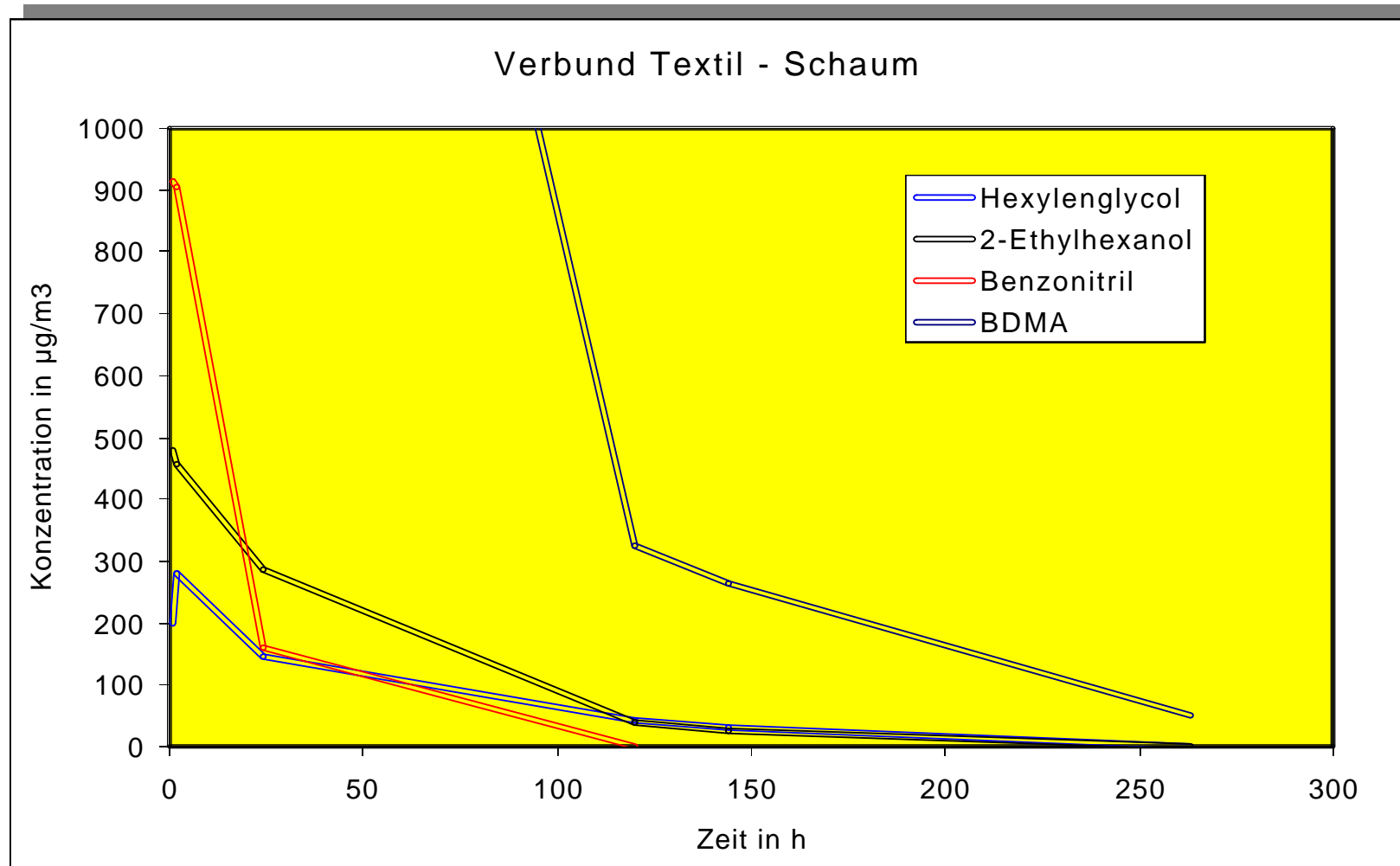
Emissionsrate
Emissionsmassenstrom

Geruchseinheiten/ m^3

Standardisierte Verfahren: VDA 276, GS 97014-2 (SHED)

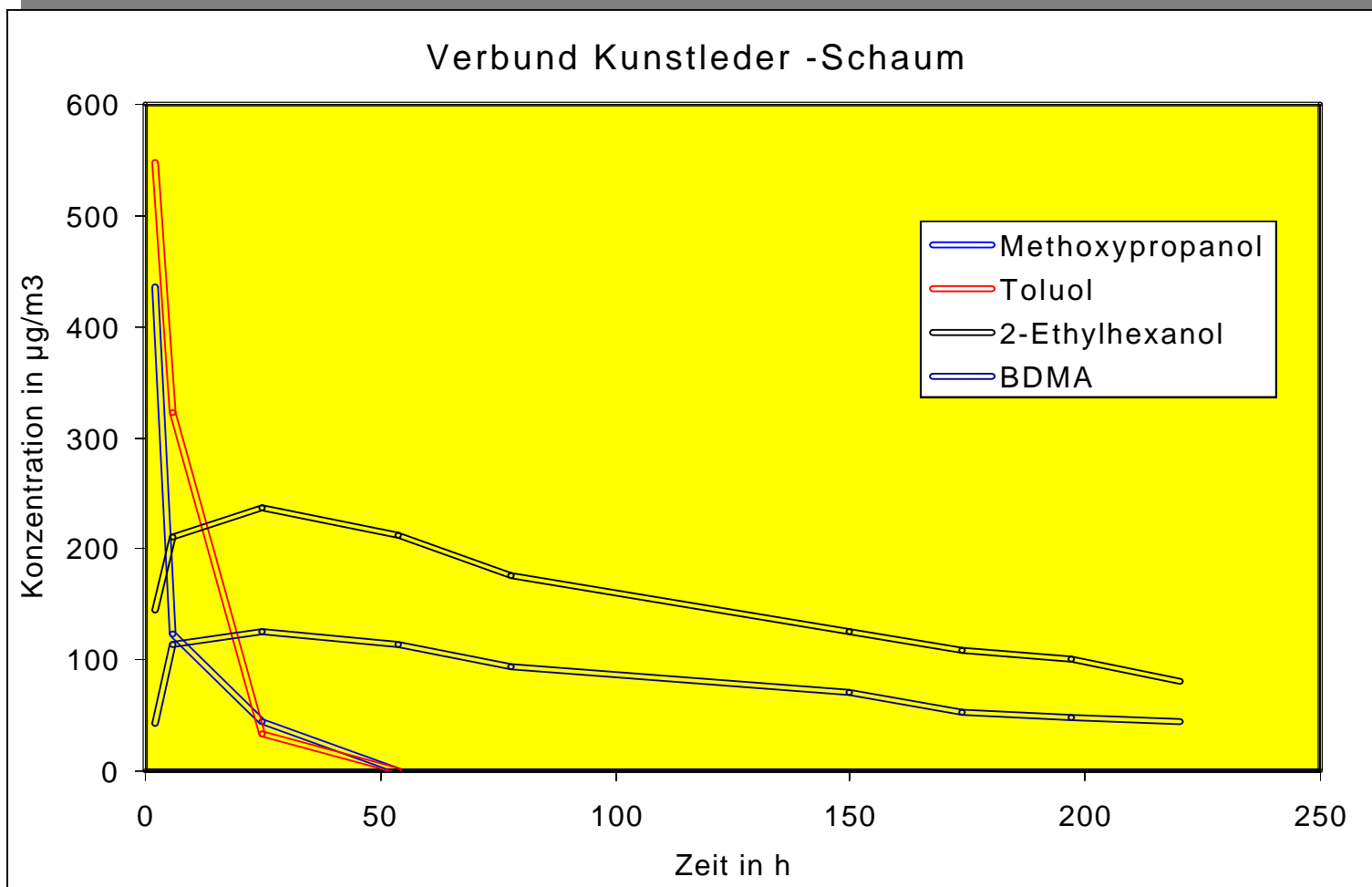
Emissionskammer Verbund Textil - Schaum

(23 °C, 45 % rel. F., Rückseite abgedichtet)



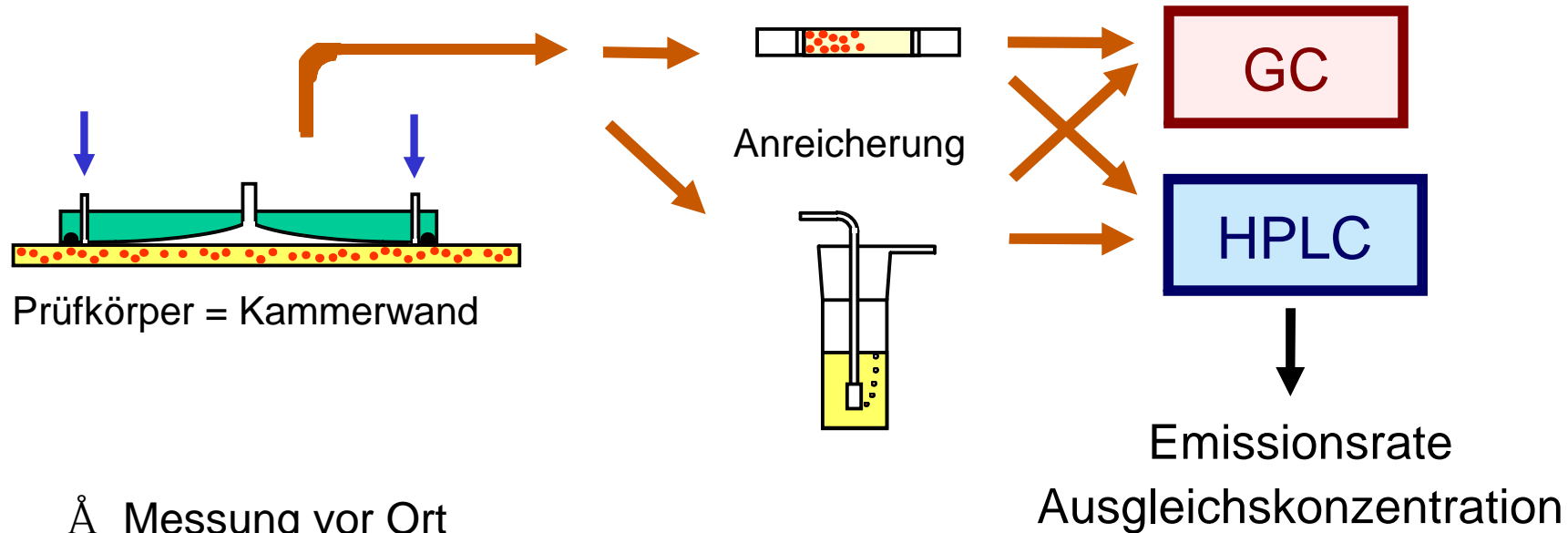
Emissionskammer Kunstleder - Schaum

(23 °C, 45 % rel. F., Rückseite abgedichtet)



FLEC

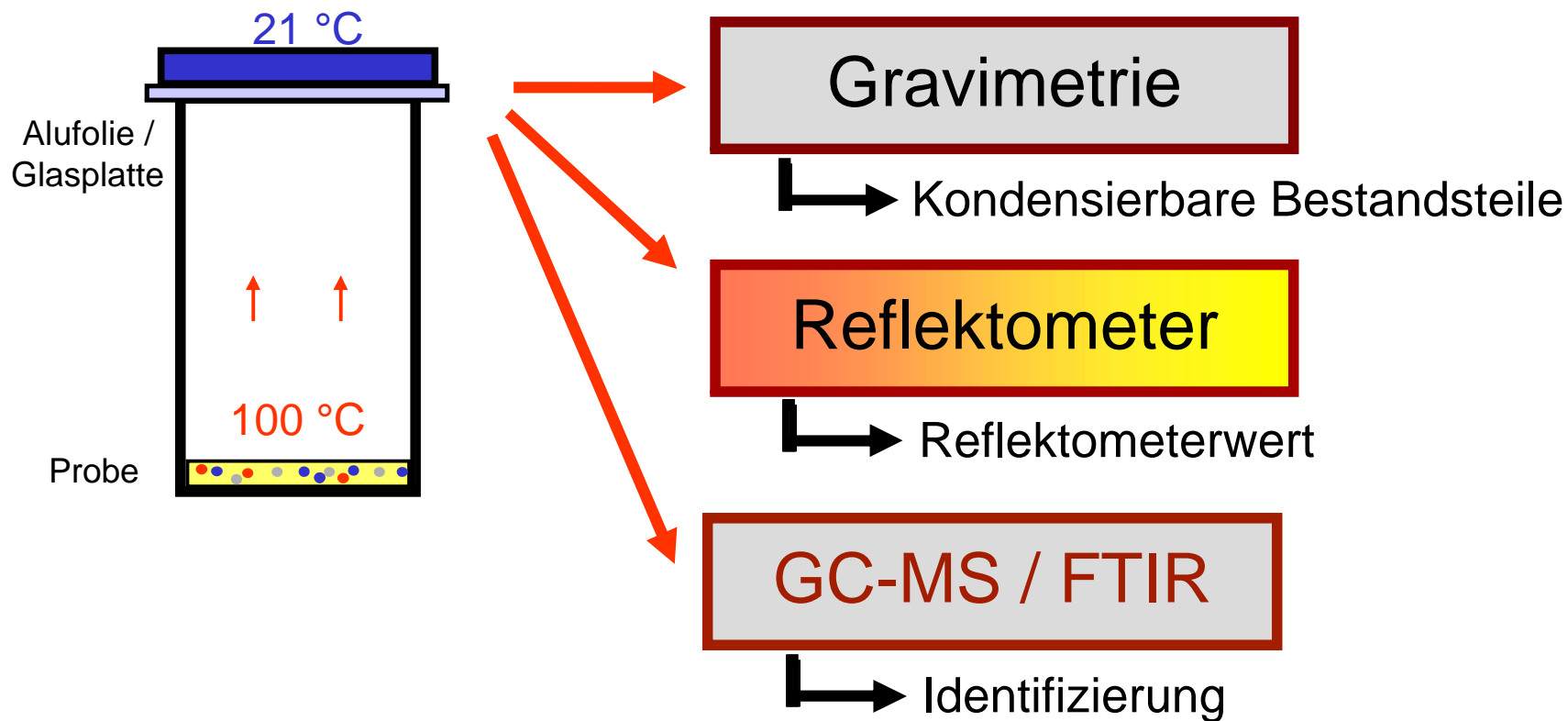
(Field and Laboratory Emission Chamber)



- Å Messung vor Ort
- Å Messung bei Raumtemperatur
- Å auf gewünschte Substanzen optimierbar
- ∂ bedingte Vergleichbarkeit mit Emissionskammer
- nur ebene Proben

Standardisierte Verfahren:
DIN ENV 13419-2

Fogging



Standardisierte Verfahren: DIN 75201, ISO 6452, SAE J 1756, PV 3015,
PV 3920, STD 1027,2719, GME 60326

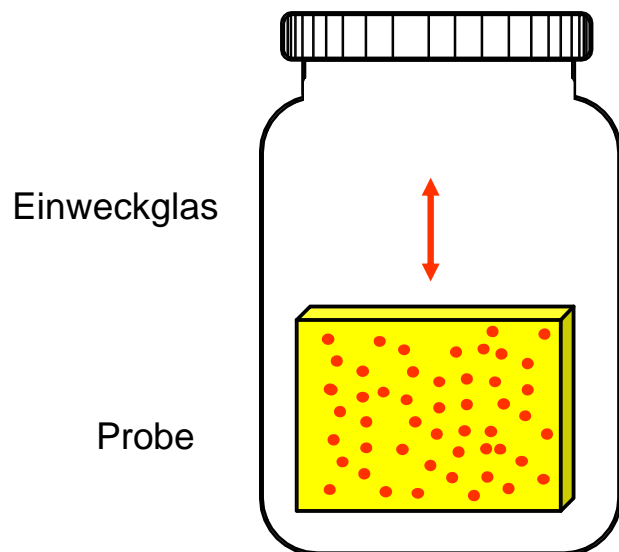
Fogging - Bemerkungen

- Ä **gravimetrischer Wert in mg - typische Größe < 5 bzw. 2 mg**
- Ä **Reflektometerwert in % - je höher desto besser**
- gute Werte > 80 %
- Ä **Reflektometerprüfung hat höhere Schwankungen**
- Ä **Reflektometerprüfung nicht für alle Proben geeignet (z. B. Leder)**
- Ä **neben Reflexionsmessung auch Trübungsmessungen möglich**
- Ä **Werte beziehen sich immer auf verwendete Prüfbedingungen (Temperaturen, Zeiten)**

Geruchsprüfung – VDA 270



- Mischung aus Intensität und hedonischer Bewertung
- Verhältnis Probe zu Gefäßvolumen muss definiert werden (z. B. Volumen 1Liter; Probe 10 g, 20 g oder 50 cm³)
- Temperaturen: z. B. 24 h, 40 °C (feucht) oder 2 h, 80 °C
- Bewertung durch 3 bis 5 geschulte Personen



Beurteilung nach Notensystem

Note 1 nicht wahrnehmbar

Note 2 wahrnehmbar, nicht störend

Note 3 deutlich wahrnehmbar, aber noch nicht störend

Note 4 störend

Note 5 stark störend

Note 6 unerträglich

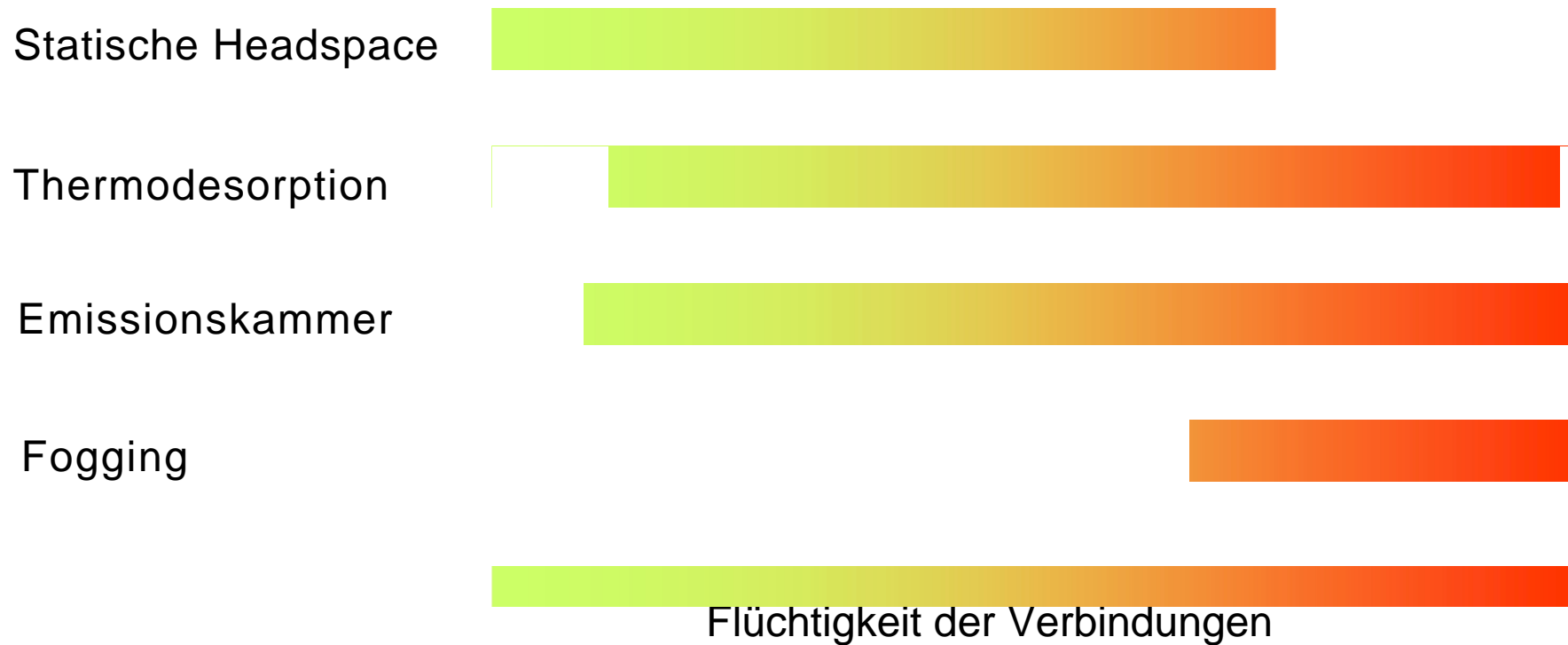
analoge Verfahren: PV 3900, STD 1027, 2712

Sind die Ergebnisse
der unterschiedlichen Methoden
miteinander vergleichbar ?

NEIN !

(Bis auf wenige Ausnahmefälle.)

Substanzspektrum





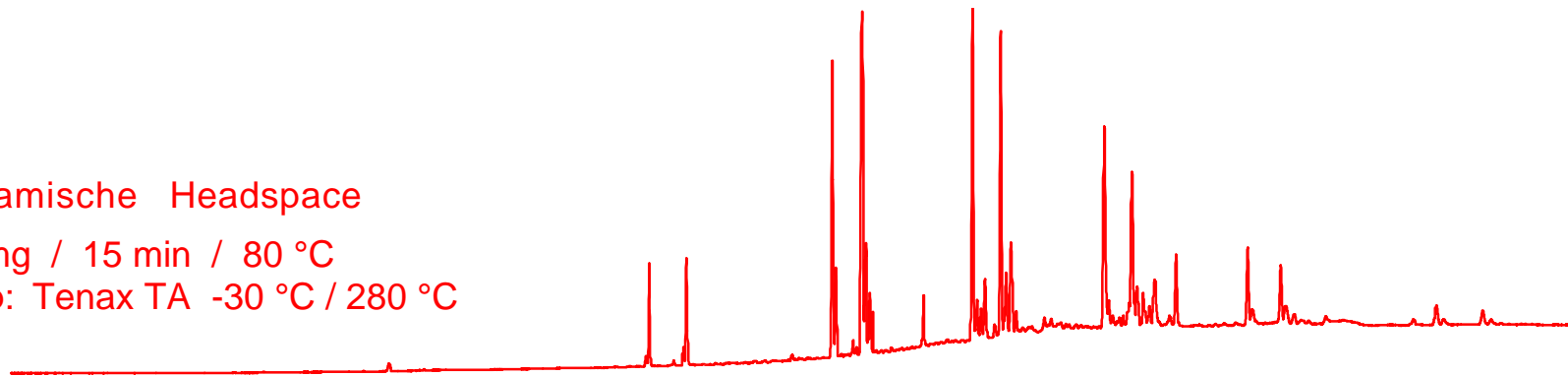
Vergleich statische Headspace – dynamische Headspace

Beispiel Polypropylen-Copolymer

dynamische Headspace

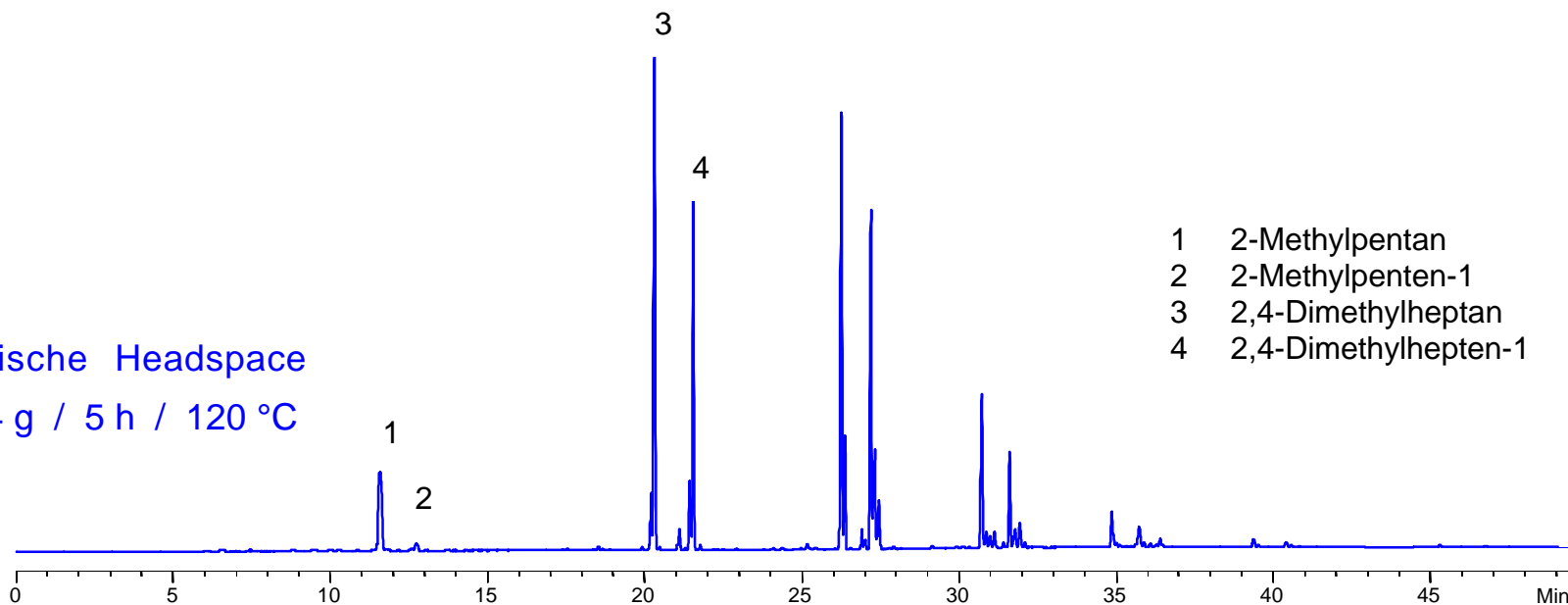
55 mg / 15 min / 80 °C

Trap: Tenax TA -30 °C / 280 °C



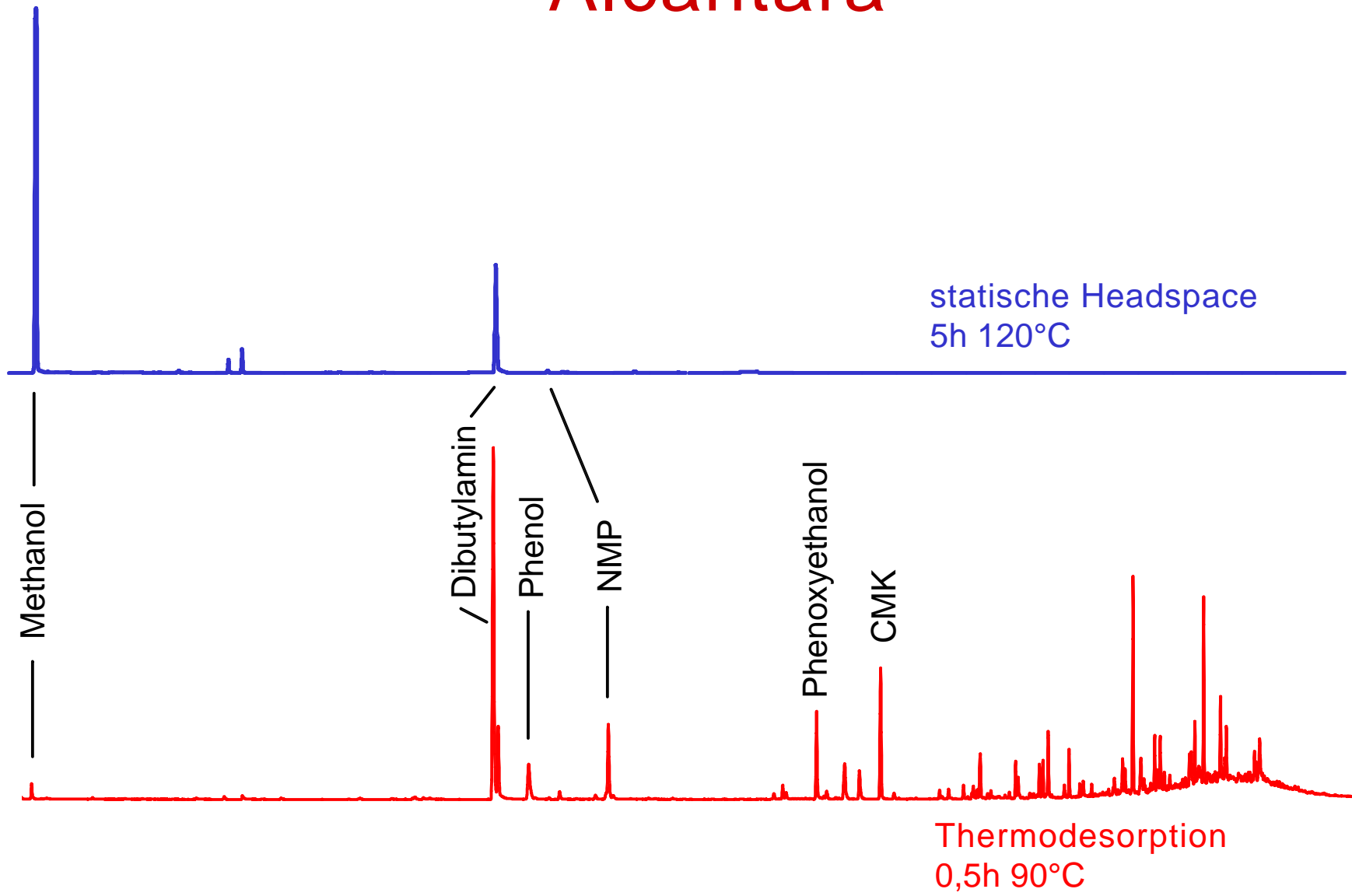
statische Headspace

2,24 g / 5 h / 120 °C

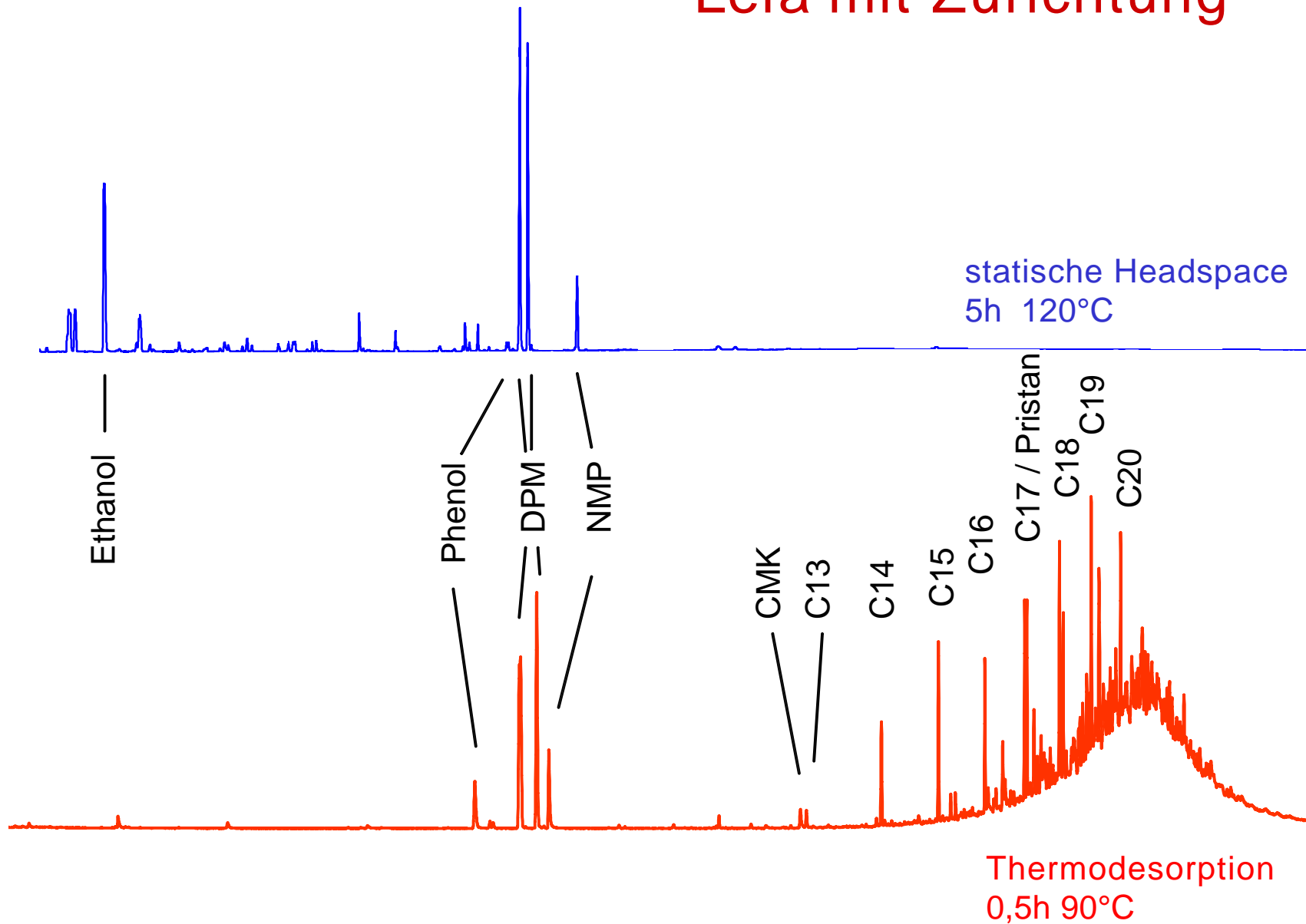


- 1 2-Methylpentan
- 2 2-Methylpenten-1
- 3 2,4-Dimethylheptan
- 4 2,4-Dimethylhepten-1

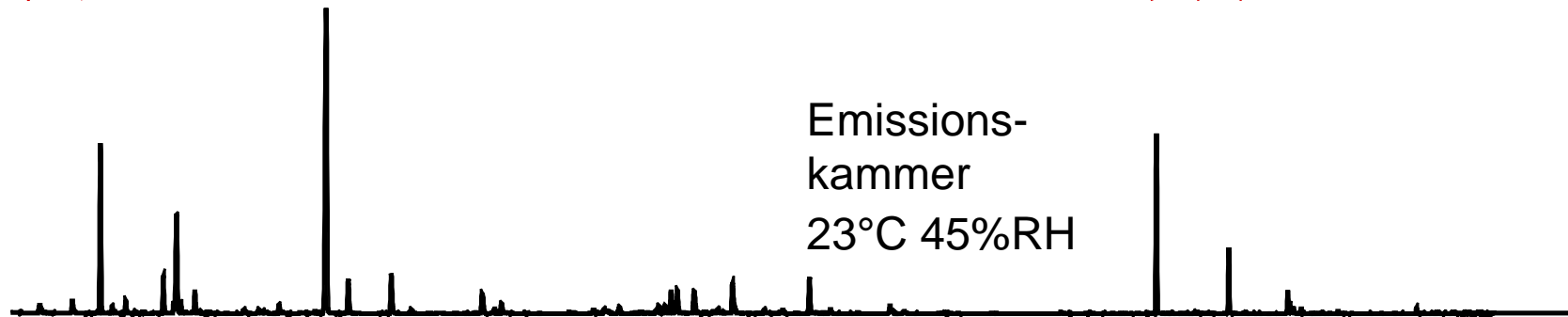
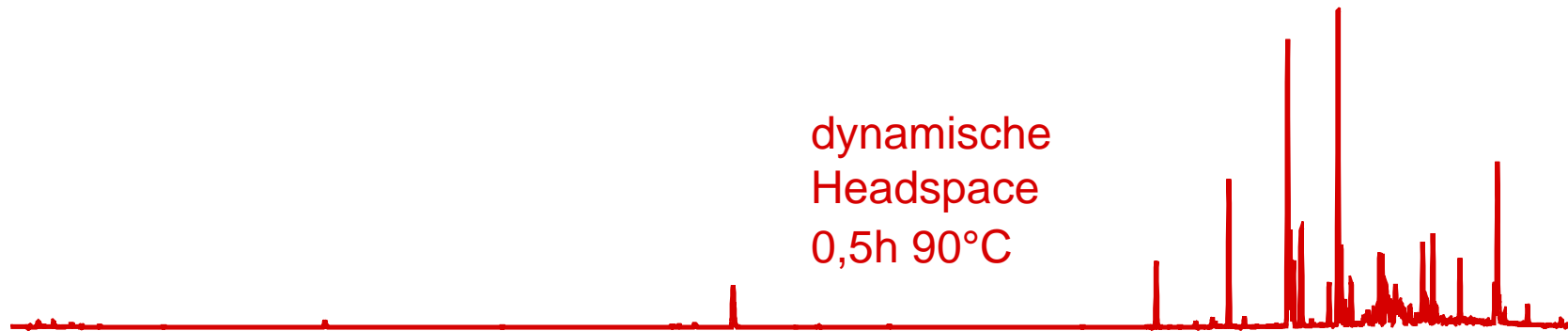
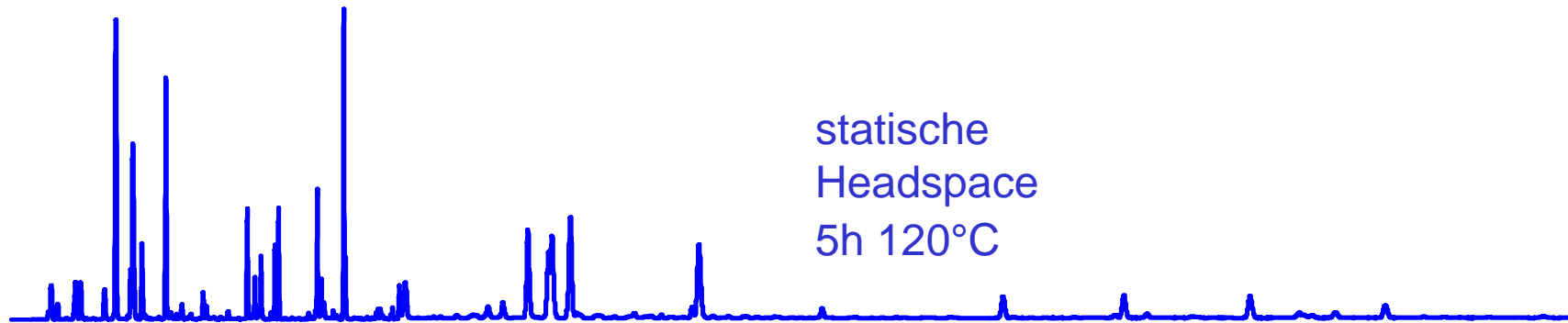
Alcantara



Lefa mit Zurichtung



Auto-Polsterleder



allgemeine Bemerkungen



- Ä **Emissionen sind zeitlich nicht konstant !!!**
- Ä **Probenahme:**
Zeitpunkt, Lagerung und Zerkleinerungsgrad beeinflussen das Ergebnis
- Ä **Substanzspektrum:**
verwendete Methode bestimmt das Substanzspektrum
- Ä **quantitative Aussagen:**
Methode der Quantifizierung und Einheit beachten
- Ä **Genauigkeit, Wiederholbarkeit, Vergleichbarkeit:**
Vergleichbarkeiten von 50 % sind durchaus normal
zeitnahe Messungen bei Produktentwicklung bzw. Vergleich verschiedener Proben

Kontakt



Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen gGmbH
Meißner Ring 1 - 5
D - 09599 Freiberg

Telefax ++49 (0)3731 366 130
Internet www.filkfreiberg.de

Dr. Haiko Schulz ++49 (0)3731 366 134
 haiko.schulz@filkfreiberg.de

Dr. Bernd Matthes ++49 (0)3731 366 158
 bernd.matthes@filkfreiberg.de