

BAM Bundesanstalt
für Materialforschung
und -prüfung, Berlin

Forschungsbericht 165

**Untersuchung zur Erarbeitung von Kennwerten bei
Einrichtungsmaterialien (Holzwerkstoffen, Möbeln
und Textilien) hinsichtlich der Formaldehyd-Emission
Teil B: Textilien**

von Dipl.-Chem. Petra Göbel, Dr.-Ing. Lothar Meckel,
Dr. rer. nat. Wolfgang Schiller



September 1989

Aufgaben der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung ist als Bundesoberbehörde im Geschäftsbereich des Bundesministers für Wirtschaft das technisch-wissenschaftliche Staatsinstitut der Bundesrepublik Deutschland für Werkstoffwissenschaften, Materialprüfung und Chemische Sicherheitstechnik. Dieser Komplex stellt in allen Industrieländern einen technologischen Schlüsselbereich dar, da Materialien als Konstruktions- und Funktionswerkstoffe die Grundlage der gesamten Technik bilden. Die Materialforschung, die zuverlässige, normgerechte und neutrale Prüfung sowie die sicherheitstechnische Beurteilung von Werkstoffen, Bauteilen und Konstruktionen sind wesentliche Voraussetzungen für eine leistungs- und wettbewerbsfähige Wirtschaft im Hinblick auf die Anforderungen an Qualität und Zuverlässigkeit technischer Produkte, Umweltschutzanforderungen und die Notwendigkeit der sparsamen Verwendung von Rohstoffen und Energie.

Die Ursprünge der BAM reichen bis in das Jahr 1870 zurück, in dem durch Erlaß des damaligen Preußischen Ministeriums für Handel, Gewerbe und öffentliche Arbeiten die Gründung einer Mechanisch-Technischen Versuchsanstalt bei der Gewerbeakademie beschlossen wurde. 1895 erfolgte die Angliederung der im Jahre 1875 eingerichteten Prüfungsstation für Baumaterialien als neue Abteilung der Versuchsanstalt. Im Jahre 1904 kam es darüber hinaus zur Zusammenlegung mit der 1877 errichteten Chemisch-Technischen Versuchsanstalt zum Königlichen Materialprüfungsamt. Dessen erster Direktor, Adolf Martens (1850—1914), trat u. a. als Entdecker des nach ihm benannten Martensit-Gefüges von Stahl und als Mitbegründer sowie Vorsitzender (1896—1913) des „Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik“ hervor. Das Königliche Materialprüfungsamt, das im Jahre 1907 eine selbständige Behörde geworden war, wurde nach dem Ersten Weltkrieg dem Preußischen Ministerium für Wissenschaft, Kunst und Volksbildung unterstellt. Es bestand als Staatliches Materialprüfungsamt (MPA) — bei ständiger Erweiterung seiner Aufgabenbereiche und Angliederung anderer Institutionen, wie z. B. der Reichs-Röntgenstelle — bis 1945.

Nach dem Zweiten Weltkrieg wurde dem MPA die im Jahre 1889 errichtete Chemisch-Technische Reichsanstalt (CTR) angeschlossen. Diese vereinigten Institutionen erhielten im Jahre 1954 den Status einer Bundesanstalt im Geschäftsbereich des Bundesministers für Wirtschaft, die seit 1956 den Namen „Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)“ trug und seit dem 1. 1. 1987 „Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)“ heißt.

Die Aufgaben der BAM wurden durch einen Erlaß des Bundesministers für Wirtschaft vom 1. September 1964 letztmalig festgelegt. Danach hat die Bundesanstalt die Aufgabe, Werkstoff- und Materialforschung entsprechend ihrer Zweckbestimmung zu betreiben und die Materialprüfung sowie die Chemische Sicherheitstechnik stetig weiter zu entwickeln. Die Ergebnisse ihrer und fremder wissenschaftlicher Arbeiten hat die Bundesanstalt zu sammeln, zu ordnen und der Allgemeinheit zugänglich und nutzbar zu machen. Für das Land Berlin hat die Bundesanstalt die Aufgaben eines staatlichen Materialprüfungsamtes. Auf Antrag steht die BAM Industriefirmen, Wirtschaftsverbänden, Verbrauchereinrichtungen sowie privaten Antragstellern zur Verfügung. Außerdem berät sie Bundesministerien und unterstützt Verwaltungsbehörden sowie Gerichte. Mit Institutionen ähnlicher Zielsetzung des In- und Auslandes, insbesondere den nationalen Schwesterinstituten, arbeitet die BAM eng zusammen. Daneben ist sie in die technische Zusammenarbeit mit verschiedenen

Entwicklungsländern eingebunden. Die Mitarbeiter der Bundesanstalt wirken in zahlreichen Fachgremien, gesetzgebenden Körperschaften und normensetzenden Institutionen an der Aufstellung von technischen Regeln und Sicherheitsbestimmungen mit und vertreten die Bundesrepublik Deutschland in internationalen und supranationalen Einrichtungen.

Aufgrund des Gesetzes über explosionsgefährliche Stoffe, des Gesetzes über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße, des Waffengesetzes sowie einer Reihe weiterer gesetzlicher Regelungen und Verordnungen hat die Bundesanstalt den Status einer Bundesoberbehörde. Damit erhalten die in diesem Zusammenhang erteilten Zulassungen, Richtlinien und Auflagen bundesweit gesetzlichen Charakter. Im Rahmen der genannten Gesetze obliegen der BAM u. a. die Prüfung von Stoffen und Konstruktionen für die Zulassung explosionsgefährlicher Stoffe und Sprengzubehör, die Zulassung der Bauart von Verpackungen und die Genehmigung der Beförderung von gefährlichen Gütern ohne Schutzbehälter. Ferner läßt die Bundesanstalt Raketenmunition und Geschosse mit pyrotechnischer Wirkung im zivilen Bereich zu und prüft eine Vielzahl weiterer Produkte und Gegenstände im öffentlichen Interesse.

Mit nahezu 1.200 Mitarbeitern, darunter etwa 300 Wissenschaftlern unterschiedlicher naturwissenschaftlicher und technischer Fachrichtungen, befaßt sich die BAM in mehr als 100 Laboratorien damit, die chemischen, physikalischen und technologischen Eigenschaften von Werkstoffen zu bestimmen und Zusammenhänge zwischen Stoffkennwerten und Materialverhalten beim praktischen Einsatz aufzuklären. Dadurch werden Rohstoffe und Werte erhalten, Schäden vermindert und Unfälle verhütet. Das Arbeitsgebiet schließt alle technischen Materialien ein: Metalle, anorganische nichtmetallische Stoffe, insbesondere Baustoffe und keramische Werkstoffe, organische Stoffe wie Kautschuk, Kunststoffe, Textilien, Leder, Papier, Holz, aber auch Verbundwerkstoffe, technische Fluide und Gase sowie feste, flüssige und gasförmige explosionsfähige Stoffe. Für die Untersuchung von Materialien unter den verschiedensten Beanspruchungen, z. B. mechanischer, thermischer, tribologischer, chemischer, korrosiver oder biologischer Art, werden unterschiedlichste Meß-, Prüf- und Analysetechniken einschließlich zerstörungsfreier Prüfverfahren und Computertechniken eingesetzt. Durch Forschung und Entwicklung, Prüfung und Untersuchung sowie Beratung und Information dient die BAM dem Ziel, die Leistungsfähigkeit der Wirtschaft zu fördern, die technisch-wissenschaftlichen Erkenntnisse zu erweitern sowie die Lebensbedingungen zu sichern und zu verbessern.

Die Arbeitsergebnisse der BAM werden in eigenen Publikationsreihen veröffentlicht:

- dem Amts- und Mitteilungsblatt, das jährlich mit 4 Ausgaben erscheint und in dem auch die amtlichen Zulassungen der BAM veröffentlicht werden;
- dem Jahresbericht, der die Arbeitsschwerpunkte und die wichtigsten Erträge des jeweils voraufgegangenen Jahres ausführlich dokumentiert;
- den Forschungsberichten, die in unregelmäßiger Folge die Resultate wichtiger BAM-Forschungsvorhaben präsentieren. Anfang 1987 waren rund 140 Berichte lieferbar.

Für weitere Information steht gerne BAM — 7.1 „Information und Öffentlichkeitsarbeit“, Tel.: 030/8104 7100, zur Verfügung.

ISBN 3-88314-935-7

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

Forschungsbericht 165

**Untersuchung zur Erarbeitung von Kennwerten bei
Einrichtungsmaterialien (Holzwerkstoffen, Möbeln
und Textilien) hinsichtlich der Formaldehyd-Emission
Teil B: Textilien**

von Dipl.-Chem. Petra Göbel, Dr.-Ing. Lothar Meckel,
Dr. rer. nat. Wolfgang Schiller

September 1989

76 Seiten, 24 Abbildungen, 13 Tabellen

Herausgegeben von der
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87, 1000 Berlin 45
Telefon (030) 8104-1 Telex 183 261 bamb d
Telefax (030) 8 112 029 Teletex 2 627-308 372=bamb

Copyright © 1989 by Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven

Verlag und Vertrieb:
Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
Postfach 10 11 10, 2850 Bremerhaven 1
Telefon (0471) 46093-95

In der 1986 in Kraft getretenen Gefahrstoff-Verordnung sind Grenzwerte für die Formaldehyd-Emission von Holzwerkstoffen festgelegt. Um zu prüfen, welche Rolle Heimtextilien bei der Formaldehyd-Emission spielen, wurden Untersuchungen an entsprechenden Textilien des Handels durchgeführt. An Proben aus der Produktion wurde die Abhängigkeit der Emission vom Zeitpunkt der Probenahme, die Korrelation zu bestehenden Prüfverfahren durch Extraktion und der Einfluß des Klimas untersucht. Hierfür standen 3 Prüfräume unterschiedlicher Größe zur Verfügung. Es zeigte sich, daß die Luftfeuchtigkeit einen großen Einfluß auf die Formaldehyd-Emission hat. Die Größe des Prüfraums ist für die Bestimmung ohne Einfluß, wenn ein vergleichbares Raumbelastungsniveau eingehalten wird. Da die Formaldehyd-Emission sich bei der Lagerung ändert, ist die Bestimmung der Ausgleichskonzentration notwendig. Ein Prüfverfahren zur Bestimmung der Ausgleichskonzentration von Formaldehyd an Heimtextilien wird vorgeschlagen.

The german dangerous substances regulation (Gefahrstoff-Verordnung), which came into force in 1986, specifies performance requirements for the formaldehyde-emission of particleboards. In order to evaluate, whether furnishings are also of importance for the formaldehyde-emission, there were performed tests with commercial available textile furnishings.

Samples taken from the manufacturing process were used to test the dependence of the emitted quantity of formaldehyde from the date of sampling, the correlation of these results with those of existing test methods with aqueous extracts, and the influence of the air humidity.

For these investigations three test chambers of different dimensions were available. It turned out, that the air humidity has a great influence on the formaldehyde-emission. The dimension of the test chamber has no influence in the case of comparable volume loading level. As the formaldehyd-emission changes during

storage the determination of the equalization concentration is necessary. A test method to determine this for furnishings is presented.

Schlagworte

Formaldehyd-Emission
Formaldehyd-Bestimmung
Textilien
Heimtextilien
Klimaeinfluß
Raumluft

Inhalt	Seite	
1	Einleitung	7
2.	Bestehende Vorschriften	11
3.	Ziel der Arbeit	12
4.	Stand der Forschung	14
4.1	Formaldehyd-Gehalt in Textilien	14
4.2	Formaldehyd in der Raumluft	15
5.	Versuchsdurchführung	17
5.1	Versuchsmaterial	17
5.2	Formaldehyd-Bestimmung	18
5.2.1	Qualitativer Nachweis auf Formaldehyd	18
5.2.2	Quantitative Bestimmung von Formaldehyd	19
5.2.3	Bestimmung des Formaldehyd-Gehalts in Textilien	23
5.2.3.1	Bestimmung des „freien“ und durch Teilhydrolyse abspaltbaren Formaldehyds nach Japan LAW 12-1973	24
5.2.3.2	Bestimmung des „freien“ und durch Teilhydrolyse abspaltbaren Formaldehyds nach AATCC 112-1978	24
5.2.3.3	Bestimmung des „freien“ Formaldehyds nach DIN 54 260	24
5.3	Bestimmung der Formaldehyd-Emission von Heimtextilien im Prüfraum	25
5.3.1	Beschreibung der Prüfräume	26
5.3.1.1	12 m ³ -Prüfraum	26
5.3.1.2	1 m ³ -Prüfraum	26
5.3.1.3	Exsikkator	28
5.3.1.4	Gasanalyse-Appratur nach DIN 52 368	29
5.4	Auswahl der Versuchsbedingungen	30
5.4.1	Klima	31
5.4.2	Luftwechselrate	31
5.4.3	Beladung	32
6.	Versuchsergebnisse	34
6.1	Repräsentativer Querschnitt	34
6.2	Vergleichende Untersuchungen des Formaldehyd-Gehalts und der Formaldehyd-Emission	36
6.3	Einfluß eines Waschvorgangs auf die Formaldehyd-Emission	40
6.4	Zeitlicher Verlauf der Formaldehyd-Emission	42
6.5	Vergleich der Formaldehyd-Emissions-Messungen in verschiedenen Prüfräumen	49
6.5.1	Korrelation zwischen Exsikkator und Gasanalyse-Apparatur	50
6.5.2	Korrelation zwischen der 1 m ³ -Kammer und dem Exsikkator bzw. der Gasanalyse-Apparatur	51
6.5.3	Vergleichende Formaldehyd-Emissions-Messungen in Prüfräumen verschiedener Größen	52
6.6	Einfluß verschiedener Parameter auf die Formaldehyd-Emission	54
6.6.1	Beladung	55
6.6.2	Relative Luftfeuchtigkeit	55
6.6.3	Luftwechselrate	58
7.	Kinetik der Formaldehyd-Abgabe von Textilien	63
8.	Zusammenfassung	65
9.	Literatur	69

1. Einleitung

Formaldehyd ist eine einfach aufgebaute organische Verbindung, die in der Natur allgegenwärtig ist. In jeder lebenden Zelle wird er als wichtiges kurzlebiges Zwischenprodukt des Stoffwechsels bzw. als Baustein von körpereigenen Abwehrkräften benötigt. In der Umwelt entsteht er bei allen unvollständigen Verbrennungsreaktionen, so daß er sowohl im Zigarettenrauch als auch in den Abgasen von Flugzeugen und Kraftfahrzeugen enthalten ist. Eine Anreicherung in der Umwelt oder im menschlichen Körper erfolgt jedoch nicht, da er schnell oxidiert wird. Im Körper wird der aufgenommene Formaldehyd innerhalb weniger Minuten in andere Stoffwechselprodukte umgewandelt.

Aufgrund der einfachen Molekülstruktur und der guten Reaktionsfähigkeit gehört Formaldehyd zu den wichtigsten Basischemikalien in der chemischen Industrie. Seine Verwendung findet er in den verschiedenen Industriezweigen und Branchen (u. a. in der Holz-, Möbel-, Textil-, Papier- und Kunststoff verarbeitenden Industrie).

In den letzten Jahren hat der Formaldehyd in den Medien eine erhöhte Aufmerksamkeit gefunden, da die Klagen von Bürgern über Störungen des Wohlbefindens durch überhöhte Konzentrationen dieses Gases in der Raumluft zunahmen.

Daß Formaldehyd - je nach Konzentration und Einwirkungszeit - Beschwerden verursachen und die Gesundheit schädigen kann, ist unumstritten. Deshalb haben sich viele Institutionen seit längerer Zeit mit dem Formaldehyd und dessen Emission beschäftigt, wobei der Forschungsschwerpunkt auf dem Holzgebiet, speziell im Spanplatten-Bereich liegt.¹⁻⁷

Die Diskussion um die krebserzeugende Wirkung von Formaldehyd wurde durch eine amerikanische Langzeitstudie ausgelöst, bei der Ratten, Mäuse und Hamster über einen Zeitraum von zwei Jahren Formaldehyd einatmeten.⁸

Bei einer Konzentration von 15 ppm erkrankten bei den Ratten ungefähr 50 % an einem bestimmten Tumortyp der Nasenhöhle,

bei den Mäusen dagegen waren es nur 1 %. Beim Rückgang der Konzentration auf 2 ppm verursachte Formaldehyd bei keiner Tierart eine krebserzeugende Wirkung.

Über die Gesundheitsgefährdung des Menschen durch Formaldehyd, speziell seine krebserzeugende Wirkung, besteht keine restlose Klarheit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) stufte Formaldehyd auf Empfehlung des Bundesgesundheitsamtes innerhalb der MAK-Werte-Liste in die Kategorie III B ein.⁹ In diese Kategorie fallen Stoffe, bei denen nach neueren Untersuchungen "ein nennenswertes krebserzeugendes Potential zu vermuten ist und die dringend der weiteren Aufklärung bedürfen". Der MAK-Wert für Formaldehyd wurde im Jahr 1971 zunächst auf 1,0 ppm festgelegt und im Oktober 1987 auf 0,5 ppm herabgesetzt.

Die Meß- und Bestimmungsmethoden von Formaldehyd in Spanplatten sind in zahlreichen Publikationen dargestellt. Es stellte sich die Frage, ob ausgehend von anderen Formaldehyd-Emittenten, eine zusätzliche Belastung erfolgt.

Für den Bereich der Heimtextilien sind derartige Untersuchungen und Prüfverfahren bisher kaum publiziert. Zu der Gruppe der Heimtextilien rechnet man:

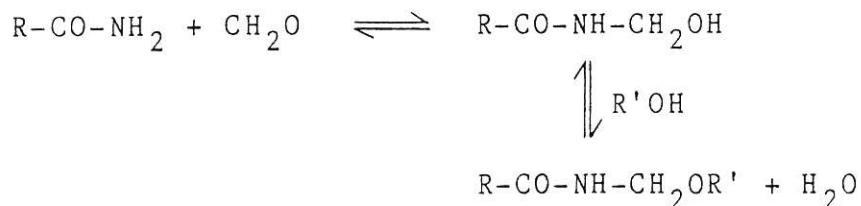
- Vorhangstoffe und Gardinen
- Textile Bodenbeläge
- Wandbespannungen
- Polstermöbelbezugstoffe

Zunächst durch das Bundesministerium für Jugend, Familie und Gesundheit, später durch das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit wurde dieses Forschungsvorhaben mit dem Titel "Formaldehyd-Emission von Heimtextilien" angeregt und finanziert.

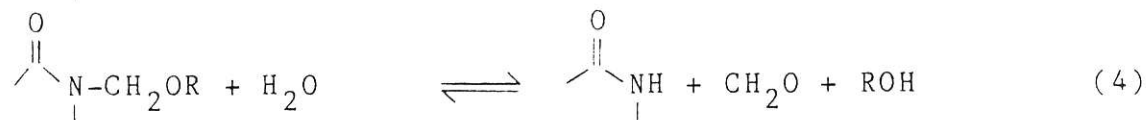
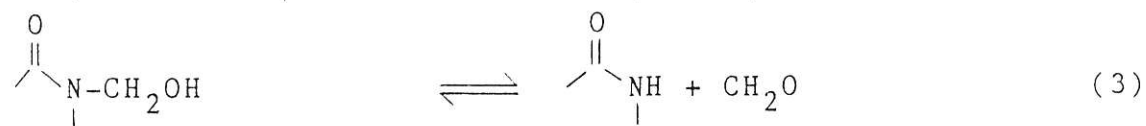
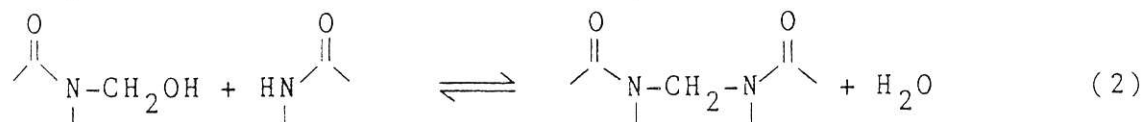
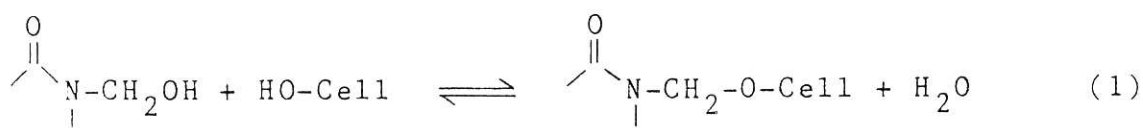
Formaldehyd in der Textilveredlung

Bei der Hochveredlung (z. B. Pflegeleicht- und Knitterarm-Ausrüstung) von cellulosehaltigen Textilien werden aus wirtschaftlichen bzw. anwendungstechnischen Gründen die N-Methylol- oder N-Alkoxymethyl-Verbindungen des Harnstoffes, seiner cyclischen Derivate, der Carbamate oder des Melamins eingesetzt.¹⁰

Die Methylol-Verbindungen werden durch Addition von Formaldehyd an die jeweiligen NH-Gruppen hergestellt. Da diese Reaktion, wie auch die Alkoxymethylierung Gleichgewichtsreaktionen sind, enthalten die Ausrüstungsflotten geringe Mengen an freiem Formaldehyd.



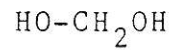
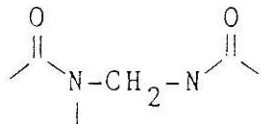
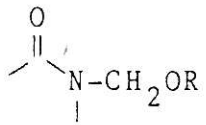
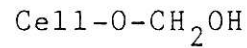
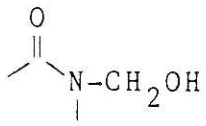
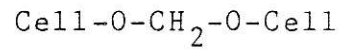
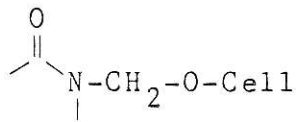
Beim Einsatz dieser Vernetzer treten neben der gewünschten Vernetzung der Cellulosemoleküle (Gl.1) Nebenreaktionen auf, wie Eigenkondensation des Vernetzers (Gl.2) und Formaldehyd-Abspaltung (Gl.3 und Gl.4).



Ein Teil des bei diesen Reaktionen entstehenden Formaldehyds wird mit der Abluft während der Ausrüstung abgeführt. Ein kleiner Anteil reagiert aber auch mit den Hydroxylgruppen der Cellulose unter Bildung von acetalischen Methylenbrücken oder verbleibt auf dem Gewebe.

Die unterschiedlichen Bindungen des Formaldehyds in den ausgerüsteten Textilien zeigt die Abbildung 1.

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, liegt der gebundene Formaldehyd in verschiedenen Bindungsarten vor, die unterschiedliche Hydrolysestabilitäten besitzen. Ein Restgehalt an nicht umgesetzten N-Methylolgruppen bzw. die geringe Hydrolysestabilität des eingesetzten Vernetzers ist in vielen Fällen der Grund für die Freisetzung von Formaldehyd bei



Formaldehyd in der Abluft

Abb. 1: Verschiedene Bindungsarten des Formaldehyds

der Lagerung ausgerüsteter Textilien, insbesondere wenn die Lagerung bei erhöhter Temperatur und Feuchtigkeit erfolgt.

Aufgrund dieser unterschiedlichen Bindungsarten und Hydrolysebeständigkeiten bestehen eine Reihe von Bestimmungsverfahren, die unterschiedliche Mengen an Formaldehyd erfassen.

2. Bestehende Vorschriften

Die maximal zulässige Arbeitsplatz-Konzentration (MAK-Wert) für Formaldehyd ist in der Bundesrepublik Deutschland schon 1971 auf 1,0 ppm festgesetzt worden und wurde im Oktober 1987 auf 0,5 ppm herabgesetzt.⁹

Für Wohn- und Aufenthaltsräume empfahl 1977 das Bundesgesundheitsamt der Bundesrepublik Deutschland einen oberen Grenzwert von 0,1 ppm Formaldehyd.¹¹ Dieser Wert wurde inzwischen von einigen europäischen Ländern übernommen; in den USA gibt es einen solchen Grenzwert für Innenräume bisher nicht.

Um im Bauwesen den Wert von 0,1 ppm einhalten zu können, wurden 1980 vom Institut für Bautechnik, Berlin, Grenzwerte für den Formaldehyd-Gehalt in unbeschichteten Spanplatten festgelegt und die Spanplatten in drei Emissionsklassen E₁ bis E₃, eingeteilt.¹²

(E₁: max. 0,1 ppm; E₂: 0,1 ppm bis 1,0 ppm; E₃: 1,0 ppm bis 2,3 ppm).

Diese Klassifizierung wird insofern abgelöst, daß nach der Gefahrstoffverordnung (1986) eine Begrenzung der Formaldehyd-Konzentration von Holzwerkstoffen und Möbeln, gemessen als Ausgleichskonzentration in der Luft eines Prüfraumes, auf 0,1 ppm erfolgen muß.¹³

Für Bekleidungstextilien gibt es ebenfalls Richtlinien. Seit Oktober 1986 ist die Gefahrstoffverordnung der Bundesrepublik Deutschland in Kraft getreten; sie hat für Textilien, die bestimmungsgemäß mit der Haut in Berührung kommen, Kennzeichnungspflichten vorgeschrieben. Der Grenzwert liegt bei 0,15 % (= 1500 ppm) freiem Formaldehyd.¹⁴

Auch in der Kosmetik-Verordnung, die seit 1977 besteht, sind Kennzeichnungspflichten festgesetzt (0,05 % = 500 ppm).¹⁵

3. Ziel der Arbeit

Nach der 1986 in Kraft getretenen Gefahrstoffverordnung § 9, Absatz 3, dürfen Holzwerkstoffe nicht in den Verkehr gebracht werden, wenn die durch den Holzwerkstoff verursachte Ausgleichskonzentration des Formaldehyds in der Luft eines Prüfraumes $0,1 \text{ ml/m}^3$ (ppm) überschreitet.

Nach Absatz 4 dürfen Möbel ebenfalls nicht in den Verkehr gebracht werden, wenn sie Holzwerkstoffe enthalten, die nicht den Anforderungen des Absatzes 3 entsprechen.¹³

Während Holzwerkstoffe und Möbel genau festgelegte Emissions-Grenzwerte einzuhalten haben, werden Heimtextilien nicht erfaßt. Im Entwurf zur Gefahrstoffverordnung wurde auch eine Regelung u.a. für Tapeten und Heimtextilien diskutiert, wegen fehlender Erkenntnisse aber vorerst nicht aufgenommen. Auch aufgrund der Empfehlung des Bundesgesundheitsamtes, für Innenräume eine maximale Formaldehyd-Konzentration von $0,1 \text{ ppm}$ anzusehen, wird im folgenden dieser Wert als Grundlage für die Diskussion herangezogen.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens sollen folgende Schwerpunkte bearbeitet werden:

1) Ausmaß der Gefährdung durch Heimtextilien

Durch umfangreiche Probenahmen beim Handel soll ein Überblick über die Formaldehyd-Emission von Heimtextilien gewonnen werden.

2) Entwicklung einer Meßmethode, die die Bedingungen in Wohnräumen simuliert.

Da die Menge des eingesetzten Formaldehyds für Heimtextilien um Größenordnungen geringer ist als bei den Spanplatten, muß eine geeignete Analysenmethode sowie ein geeignetes Meßverfahren erarbeitet werden.

3) Korrelation zwischen Formaldehyd-Emission und Gehalt an "freiem Formaldehyd"

Da die Meßmethoden zur Bestimmung des freien oder abspaltbaren Formaldehyds in der Ausführung einfacher sind als gasanalytische Methoden soll durch Vergleich der Methoden eine mögliche Korrelation aufgezeigt werden.

4) Einfluß des Zeitpunktes der Probenahme bzw. zeitlicher Verlauf der Formaldehyd-Emission

Ein wichtiger Punkt ist die Probenahme; wegen der großen aktiven Oberfläche der Textilien kann der Formaldehyd relativ schnell abgegeben werden. Es werden unterschiedliche Emissionswerte erwartet, je nachdem ob die Probenahme z. B. direkt nach dem Produktionsende oder nach mehrwöchiger Lagerung erfolgt.

5) Einfluß der Formaldehyd-Emission durch die Parameter Temperatur, relative Luftfeuchte, Beladung und Luftwechselrate

Da die Harze bzw. Vernetzer eine unterschiedliche Hydrolysestabilität besitzen, müssen die Parameter getrennt untersucht werden, um die für das endgültige Meßverfahren optimalen Bedingungen festzulegen.

Ziel der Arbeit ist es auch, eine Prüfmethode zu entwickeln, die auf die besonderen Eigenschaften der Heimtextilien zugeschnitten, die gasanalytische Bestimmung des emittierenden Formaldehyds unter Wohnraum ähnlichen Bedingungen gestattet.

4. Stand der Forschung

4.1 Formaldehyd-Gehalt in Textilien

Es gibt zahlreiche Verfahren zum quantitativen und qualitativen Nachweis von Formaldehyd in Textilien, die von der Totalhydrolyse bis zur Ermittlung des "freien Formaldehyds", der jeweils verfahrensabhängig über die Hydrolysebedingungen definiert ist, reichen. Für den Bereich der Textil- und der Textilveredlungsindustrie sind die wichtigsten Bestimmungsmethoden des Formaldehyds in einer Arbeit von H. PETERSEN und N. PETRI zusammengestellt.¹⁰

Häufig wurden folgende Methoden zur Bestimmung des abspaltbaren Formaldehyds ausgerüsteter Gewebe verwendet:

- a) japanische MITI-Methode JIS L 1041-1960
(MITI: Ministry of International Trade & Industry)
- b) japanische Testmethode LAW 112-1973
- c) AATCC-Testmethode 112-1978
(AATCC: American Association of Textile Chemists and Colorists)
- d) Shirley-Testmethoden, I und II

Für die Bestimmung des Gehaltes an freiem Formaldehyd auf ausgerüsteten Geweben steht die zunächst von de Jong ausgearbeitete Methode¹⁶. Diese wurde mehrfach modifiziert und findet in DIN 54 260 - Bestimmung des freien Formaldehyds, Sulfit-Verfahren - ihre Anwendung¹⁷.

PETERSEN¹⁸ beschrieb 1985 einen Ringversuch, der auf dem Verfahren zur Bestimmung des freien Formaldehyds in Vernetzungen, Imprägnierflotten und auf sensibilisierten oder ausgerüsteten Geweben basiert. Als wichtige Faktoren für den Gehalt an freiem Formaldehyd werden darin pH-Wert, Temperatur und Zeit angegeben.

REINHARDT und ANDREWS¹⁹ untersuchten in ihrer Arbeit den Formaldehyd-Gehalt von Baumwollgeweben nach den allgemein bekannten Analysenmethoden. Auch sie bestätigen, daß die Formaldehyd-Abgabe

von den Faktoren Zeit, Temperatur und der relativen Feuchtigkeit abhängig ist. Weiterhin wird der Einfluß der Formaldehyd-Abgabe unter den Gesichtspunkten der unterschiedlich eingesetzten Katalysatoren und Ausrüstungen beschrieben²⁰.

4.2 Formaldehyd in der Raumluft

Aus der Fachliteratur, die bis ca. 1960 zurück verfolgt wurde, sind nur einige Arbeiten bekannt, die sich mit der Formaldehyd-Emission speziell von Heimtextilien beschäftigen^{21,22}.

Das Problem "Formaldehyd in Teppichböden" wurde vom Deutschen Teppich-Forschungsinstitut e. V. bearbeitet²¹. In dieser Arbeit wird ein Vergleich zwischen den Analysemethoden zur Bestimmung des Formaldehyd-Gehalts und der Raumluftmessung an verschiedenen textilen Bodenbelägen dargestellt. Die Ergebnisse zeigen starke Verfahrensabhängigkeiten und erwartete Korrelationen waren nur schwierig zu erstellen.

Für die Emissions-Messungen von Formaldehyd gibt es verschiedene Verfahren. In den VDI-Richtlinien VDI 3484 (1979)²³ ist die quantitative Bestimmung von Formaldehyd in der Luft nach dem Sulfit-Pararosanilin-Verfahren detailliert beschrieben.

Speziell zur Prüfung von Spanplatten und deren Formaldehyd-Abgabe ist im September 1984 die Norm DIN 52 368²⁴ festgelegt worden. Diese Norm beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der Formaldehyd-Emission aus unbeschichteten und beschichteten Spanplatten.

Seit 1985 wird mit zahlreich unterlegten Rundversuchen ein DIN-Entwurf zur Bestimmung der Ausgleichskonzentration an Formaldehyd in der Raumluft angestrebt; seit September 1988 liegt er als DIN 55 666/Entwurf vor²⁵. Zunächst wurden nur Holzwerkstoffe und deren Beschichtungen für die Prüfungen berücksichtigt, in der geänderten Fassung sind auch Lacke und Textilien einbezogen.

In Österreich wurden umfangreiche Messungen über die Formaldehyd-Belastung in Wohnräumen durchgeführt,²⁶ wobei nicht nur die Formaldehyd-Emission von Holzwerkstoffen untersucht wurde,

sondern auch die Emission anderer Quellen in der Wohnung (z.B. Ofen, Gasherd, Raucher) berücksichtigt wurde. Ziel der Arbeit war es, ein Beratungsmodell zu erstellen, das in die Praxis umsetzbar ist.

Eine allgemeine Bestimmung der Schadstoff-Emission nach dem Kammer-Verfahren ist in der österreichischen Norm ÖTN 083²² beschrieben. Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung emittierender Schadstoffe fest und ist für Heimtextilien und Bekleidungstextilien anwendbar. Es umfaßt jedoch die allgemeine Schadstoffbelastung der Raumluft und nicht speziell die Belastung durch Formaldehyd.

5. Versuchsdurchführung

5.1 Versuchsmaterial

Für die Beschaffung des Probenmaterials mußte auf die Hilfe der Textil-Industrie bzw. des Textil-Großhandels zurückgegriffen werden, die freundlicherweise das Forschungsvorhaben unterstützten.

Das Versuchsmaterial wurde, wenn nichts entsprechendes angegeben ist, stets nach der Produktion entnommen. Es wurde in der Regel in Aluminiumfolie und zusätzlich in Polyethylenfolien verschweißt bzw. in Weißblechdosen verpackt. Die Proben, die z. T. aus dem Lager eines Großhändlers entnommen wurden, weisen unterschiedliche Lagerzeiten auf. Die Mehrzahl der Proben wurde auf dem Postweg oder durch Speditionen zugestellt.

Die nachstehende Auflistung soll einen Überblick über Art und Umfang des Versuchsmaterials geben.

Versuchsmaterial

- A) 124 Proben, die alle Heimtextilarten erfassen, wurden aus dem Lager eines Großhändlers entnommen. Sie sind, soweit es möglich war, in Kapitel 6.1 bzw. in Tabelle 3 charakterisiert.
- B) 10 Baumwoll-Gewebe: 2 Textilien wurden direkt nach dem Spannrahmen entnommen; die Lagerzeiten der verbleibenden 8 Proben betrug 3 bis 5 Monate.
- C) 5 Gewebe, die sofort nach der Konditionierung entnommen und verpackt wurden: 4 Baumwoll-Gewebe sowie eine Probe aus 100 % Viskose.
- D) 3 Viskose-Gewebe, die nach den verschiedenen Produktionsschritten entnommen wurden:
 - a) appretiert und getrocknet
 - b) appretiert, getrocknet und kondensiert
 - c) appretiert, getrocknet, kondensiert und gedämpft

- E) 7 Gewebe, die ebenfalls direkt nach dem Spannrahmen entnommen wurden.
- F) 12 Teppich-Proben: Die Proben wurden willkürlich dem Handel entnommen bzw. ohne nähere Angaben des Herstellers über das Alter der Proben zugesandt, z. T. handelte es sich um Reklamationsfälle.
- G) 3 verschiedene Samte, deren Verpackung zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach dem Produktionsende erfolgte.
- H) 1 Samt: Die Probenahme dieses Samtes wurde zu verschiedenen Zeiten nach Ablauf der Produktion bzw. nach der Kondensation vorgenommen:
- 1) 10 Minuten nach der Kondensation
 - 2) 24 Stunden nach der Kondensation
 - 3) 40 Stunden nach der Kondensation
 - 4) Vor der Verpackung
 - 5) Nach 7-tägiger Lagerung im Karton
- I) 1 Samt und 1 Viskose-Gewebe: Diese Proben wurden in großer Menge zur Verfügung gestellt, so daß an ihnen die Parallelmessungen in den verschiedenen Prüfkammern durchgeführt werden konnten.
- K) 2 Veloure, die ebenfalls nach dem Spannrahmen entnommen, jedoch von einem anderen Hersteller zugestellt wurden.

Während die Proben A) und F) ziellos dem Markt entnommen wurden, sind die anderen Proben teilweise gezielt zur Untersuchung bestimmter Einflüsse zur Verfügung gestellt worden, z. B. waren für viele Untersuchungen in Kapitel 6 Proben ohne vorherige Lagerung notwendig.

5.2 Formaldehyd-Bestimmung

5.2.1 Qualitativer Nachweis auf Formaldehyd

Um vorab das Vorhandensein von Formaldehyd in der Probe aufzuzeigen, wurde ein qualitativer Nachweis auf Formaldehyd

mittels der Carbazol-Reaktion durchgeführt²⁷. Diese Vorprobe wurde bei der Untersuchung zur Bestimmung eines repräsentativen Querschnitts der Formaldehyd-Emission von Heimtextilien angewendet.

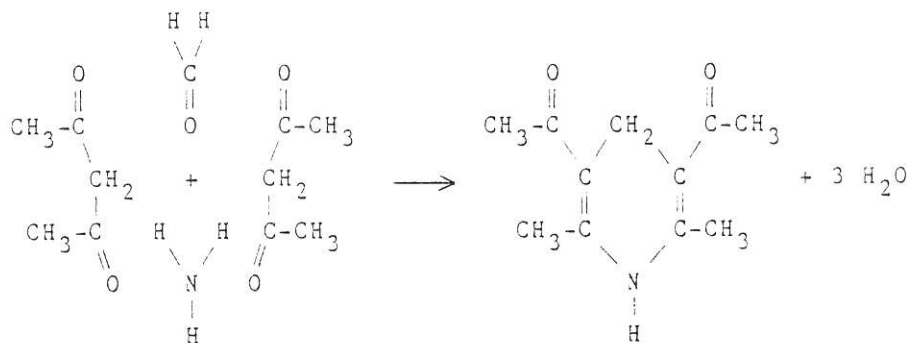
Bei der Carbazol-Reaktion wird die Gewebeprobe kurz in 10 %iger H₂SO₄ erhitzt (Lösung I). Einige Kristalle des Carbazols werden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst; dabei wird eine gelbe Lösung erhalten, die mit der zu prüfenden Lösung (I) überschichtet wird. Bei Anwesenheit von Formaldehyd wird die obere Schicht tiefblau.

5.2.2 Quantitative Bestimmung von Formaldehyd

In der Literatur sind eine große Anzahl von Formaldehyd-Bestimmungsmethoden beschrieben. Eine Übersicht gibt PETERSEN¹⁰, einige davon werden hier dargestellt.

a) Acetylaceton-Methode

In wäßriger Lösung reagiert Formaldehyd in Gegenwart von Ammoniumionen mit Acetylaceton nach dem Mechanismus einer Aldol-Kondensation zu dem gelben Farbstoff 3.5-Diacetyl-1.4-dihydrolutidin.



Die Umsetzung weist eine hohe Selektivität für Formaldehyd auf. Das Absorptionsmaximum des Farbstoffes liegt bei 412 nm; die Nachweisgrenze beträgt 0,1 µg/ml.

b) Sulfit-Pararosanilin-Methode

Mit Schwefeldioxid entfärbtes Pararosanilin reagiert mit Formaldehyd zu einer Verbindung, die durch Natriumsulfit

zu einem rotvioioletten Farbstoff reduziert wird. Zur analytischen Auswertung wird die Extinktion bei 570 nm erfaßt. Die Nachweisgrenze dieser Reaktion, die bei einem pH-Wert unter 1 spezifisch für Formaldehyd ist, liegt bei 15 ng/ml.

c) Chromotropsäure-Methode

Bei der Reaktion von Formaldehyd mit Chromotropsäure (1.8-Dihydroxynaphthalin-3.6-disulfonsäure) entsteht in Gegenwart von Schwefelsäure ein rotvioiolettes Hydroxydiphenylmethan-Derivat, das unter Einwirkung des Luftsauerstoffes in eine chinoide Form übergeht. Dabei wirkt die im Reagenz enthaltene konzentrierte Schwefelsäure als Dehydrations- und Oxidationsmittel. Das Absorptionsmaximum des Farbstoffes liegt bei 570 nm.

d) MBTH-Methode

Formaldehyd reagiert mit 3-Methyl-benzthiazolin-2-on-hydrazon (MBTH) zu einem Azin. Durch Oxidation mit Eisen(III)-Chlorid reagiert dieses Azin mit überschüssigem MBTH zu einem blauen Farbstoff, dessen Absorption bei 628 nm gemessen wird. Dieses Verfahren ist jedoch weniger empfindlich als die anderen Methoden. Es muß mindestens ein zweimolarer Überschuß an MBTH, bezogen auf Formaldehyd, eingesetzt werden.

Die MBTH-Methode wurde aufgrund ihrer geringen Empfindlichkeit nicht in Erwägung gezogen, von den anderen Verfahren wurden jeweils die Eichkurven aufgenommen. Dabei stellte sich heraus, daß die Sulfit-Pararosanilin-Methode keine Linearität über den gesamten Konzentrationsbereich (linear bis 3 ppm) aufweist. Aufgrund dessen, sowie der Handhabung von Quecksilber-haltigen Verbindungen, wurde diese Methode nicht weiter praktiziert.

In der vorliegenden Arbeit wurde in der Regel mit der Acetylaceton-Methode gearbeitet, da diese eine hohe Selektivität für Formaldehyd aufweist und die Nachweisgrenze bei 0,1 µg/ml liegt; diese Methode wird somit den Anforderungen, die an das Bestimmungsverfahren gestellt werden (hohe Selektivität, geringe Nachweisgrenze) gerecht.

Acetylaceton-Methode

Für jede colorimetrische Messung muß eine spezifische Kalibrierungsfunktion (Eichgerade) aufgenommen werden. Durch vorgegebenen Verdünnungsfaktor wird aus einer Formaldehyd-Stammlösung bekannten Gehaltes eine Konzentrationsreihe hergestellt. Mit jeder dieser Lösungen wird die Farbreaktion mit Acetylaceton (Methode a) ausgeführt. Die Konzentration als Funktion der Extinktion aufgetragen, ergibt einen linearen Zusammenhang, dessen Regressionsgerade rechnerisch oder graphisch ermittelt werden konnte.

Herstellen der Standard-Lösungen

2 ml einer Formaldehyd-Lösung (ca. 37 %ig) werden mit dest. Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Der Gehalt dieser Stamm-Lösung (ca. 0,07 %ig) wird durch jodometrische Titration genau bestimmt. Von dieser Stamm-Lösung werden jeweils 1, 2, 3, 4 und 5 ml in einen 500 ml Meßkolben pipettiert und mit dest. Wasser aufgefüllt. Die Extinktionswerte dieser Konzentrationsreihe (Standard-Lösungen) werden nach der Acetylaceton-Methode bestimmt.

Herstellen der Acetylaceton-Reagenzlösung

150 g Ammoniumacetat
3 ml Eisessig
2 ml Acetylaceton

werden in einen 1 l Meßkolben gegeben und mit dest. Wasser aufgefüllt. Die Lösung ist nicht beständig, im Kühlschrank kann sie maximal 10 Tage gelagert werden.

Proben-Vorbereitung

In einen 50 ml Erlenmeyerkolben werden 10 ml der Formaldehyd-Standardlösung und 10 ml des Acetylaceton-Reagenzes gegeben. Das Gemisch wird 30 Minuten bei 40 °C thermostatisiert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Extinktion wird mit 1 cm- bzw. 5 cm-Küvetten im Spektralphotometer bei 412 nm gemessen. Vor Beginn der Messungen wird der Nullpunkt am Photometer anhand einer Blindprobe eingestellt. (Blindprobe: 10 ml dest. Wasser und 10 ml Reagenzlösung werden unter den gleichen Bedingungen behandelt).

Die Extinktions-Messungen sollten nach einer 30-minütigen Abkühlzeit durchgeführt werden. Längeres Stehenlassen der Probenlösung (länger als zwei Stunden) sollte wegen der Instabilität der Lösung vermieden werden.

Tab. 1: Kalibrierung der Acetylaceton-Methode

a) 1 cm-Küvette

b) 5 cm-Küvette

Formaldehyd-Lösung	Konzentration an CH ₂ O in den Lösungen, mg/l	Extinktion
a)		
1 ml Stammlösung in 500 ml	1,626	0,207
2 ml Stammlösung in 500 ml	3,252	0,441
3 ml Stammlösung in 500 ml	4,879	0,656
4 ml Stammlösung in 500 ml	6,505	0,872
5 ml Stammlösung in 500 ml	8,131	1,106
b)		
0,25 ml Stammlösung in 500 ml	0,451	0,270
0,50 ml Stammlösung in 500 ml	0,902	0,521
0,75 ml Stammlösung in 500 ml	1,353	0,819
1,0 ml Stammlösung in 500 ml	1,804	1,080

Spektralphotometer: Die photometrischen Bestimmungen wurden an einem Spektralphotometer der Firma Philips (PU 8740 series UV/VIS scanning spectralphotometer) durchgeführt.

Küvetten: Wegen der zu erwartenden geringen Konzentrationen an Formaldehyd wurden 5 cm-Quarz-Küvetten verwendet. Bei höheren Konzentrationen konnten die photometrischen Bestimmungen in 1 cm-Küvetten durchgeführt werden.

Aus den Eichgeraden kann die Formaldehyd-Konzentration in den Probenlösungen ermittelt werden:

a) Eichgerade für 1 cm-Küvetten

$$y = 7,352 x + 0,044$$

b) Eichgerade für 5 cm-Küvetten

$$y = 1,664 x + 0,007$$

y = Formaldehyd-Konzentration in mg/l

x = Extinktionswert der Probenlösung

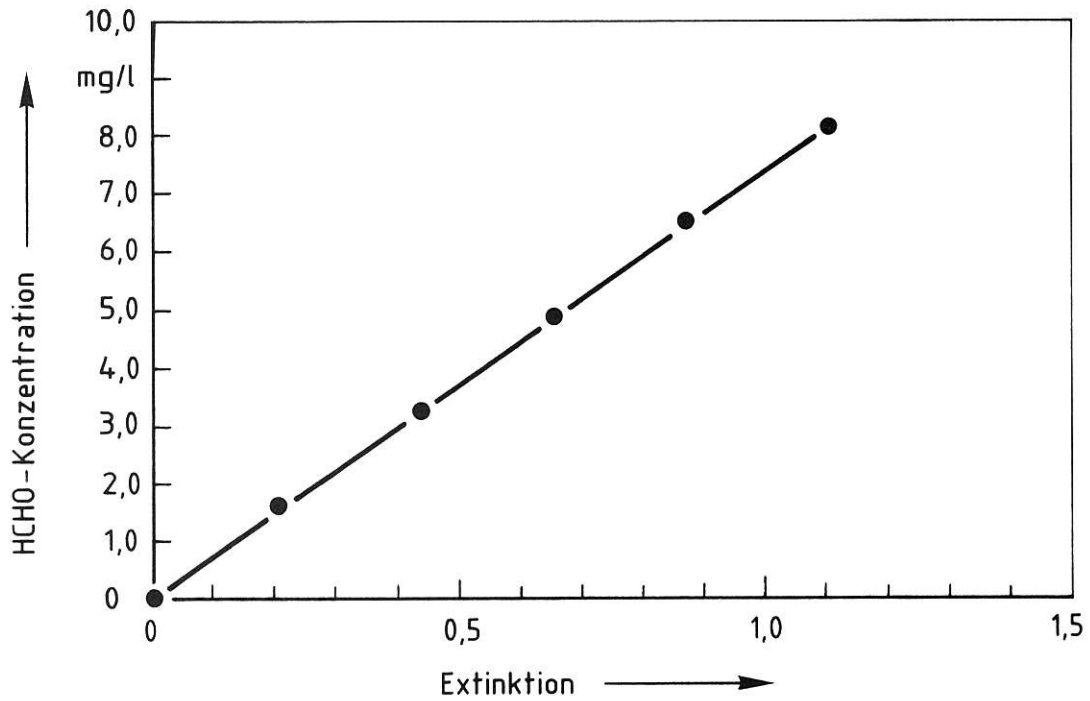


Abb. 2a: Kalibrierungsfunktion der 1 cm-Küvette

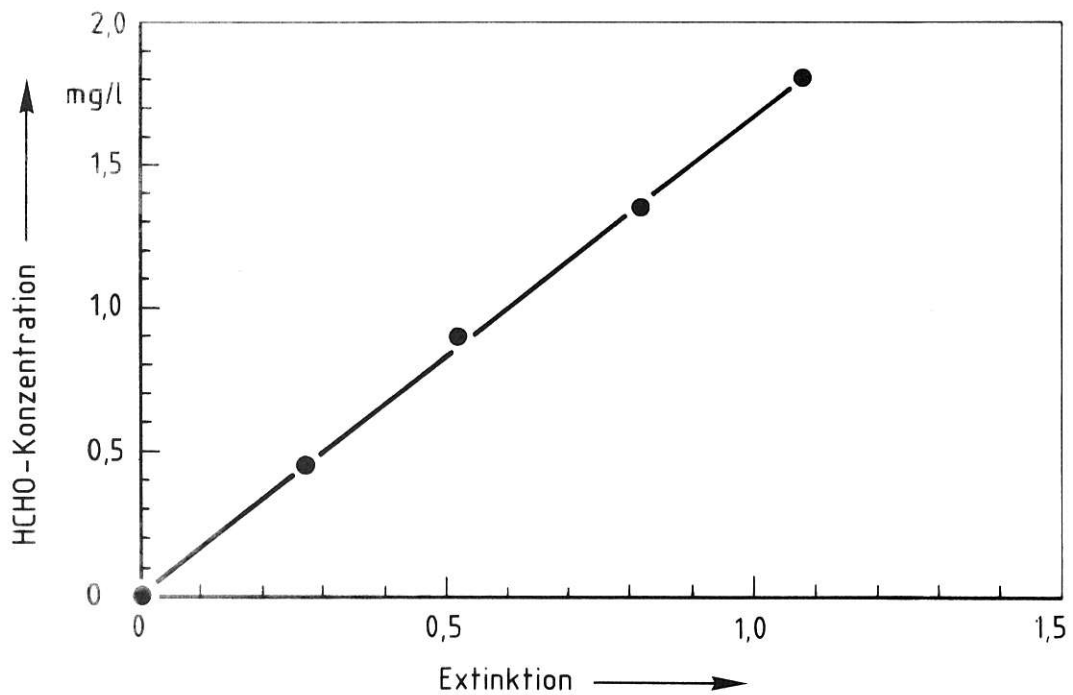


Abb. 2b: Kalibrierungsfunktion der 5 cm-Küvette

5.2.3 Bestimmung des Formaldehyd-Gehalts in Textilien

Zur Bestimmung des Formaldehyd-Gehalts in Heimtextilien wurden aus der Vielzahl von Nachweismethoden, einige in der Textilindustrie gebräuchliche Bestimmungen ausgewählt.

5.2.3.1 Bestimmung des "freien" und durch Teilhydrolyse abspaltbaren Formaldehyds nach Japan LAW 112-1973

Eine genau eingewogene Gewebeprobe (ca. 1 g) wird mit 100 ml dest. Wasser in einen 250 ml-Erlenmeyerkolben gegeben, verschlossen und eine Stunde bei 40 °C thermostatisiert. Die Lösung wird über eine Glasfritte (G4) abgesaugt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend erfolgt die photometrische Bestimmung nach der Acetylaceton-Methode (Kap. 5.2.2).

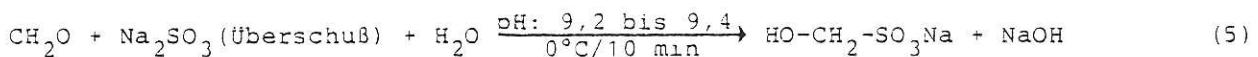
5.2.3.2 Bestimmung des "freien" und durch Teilhydrolyse abspaltbaren Formaldehyds nach AATCC 112-1978

Diese 1965 von der American Association of Textile Chemists and Colorists entwickelte Methode sollte die in der Bekleidungsindustrie beim Heißdampfbügelpressen vorherrschenden klimatischen Bedingungen simulieren.

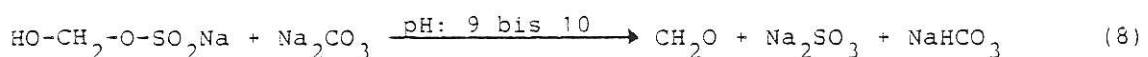
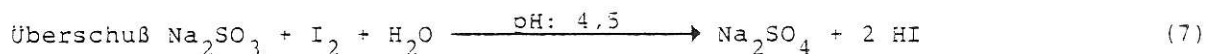
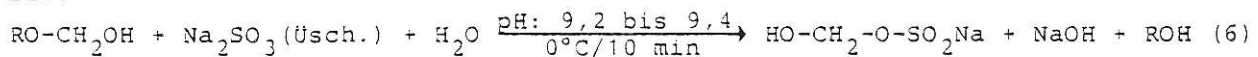
Ca. 1 g der Probe wird genau gewogen und auf ein Probengestell gegeben. 50 ml dest. Wasser werden in die Flasche pipettiert und das Probengestell eingesetzt, ohne daß die Probe mit der Wasserphase direkt in Kontakt kommt. Die Flasche wird verschlossen und 20 h auf 49 °C thermostatisiert. Die photometrische Bestimmung der wäßrigen Lösung wird nach der Acetylaceton-Methode durchgeführt.

5.2.3.3 Bestimmung des "freien" Formaldehyds nach DIN 54 260

Das in DIN 54 260¹⁷ normierte und ausführlich beschriebene Verfahren ist die einzige Bestimmungsmethode zur Erfassung des "freien" Formaldehyds, wie er in Kapitel 1 definiert ist. Durch genaue Einhaltung vorgegebener Parameter (pH-Wert, Temperatur, Zeit) wird eine Teilhydrolyse weiterer "Formaldehydarten" unterbunden.



bzw.



Eine genau eingewogene Probe (ca. 1 g) wird in eisgekühlter Pufferlösung (Borat-Puffer) nach der Zugabe ebenfalls eisgekühlter Natriumsulfit-Lösung behandelt. Der freie Formaldehyd sowie Alkohol-Formaldehyd-Halbacetale setzen sich unter diesen Bedingungen zu einem Sulfit-Formaldehyd-Additionsprodukt um. Der Überschuß an Natriumsulfit wird mit Iod zurücktitriert. Durch die anschließende Zugabe von Natriumcarbonat (pH-Änderung) wird das Additionsprodukt zersetzt, das dabei freierwerdende Natriumsulfit wiederum mit Iod titriert.

5.3 Bestimmung der Formaldehyd-Emission von Heimtextilien im Prüfraum

Die unter 5.2.3 aufgeführten Analysenmethoden dienen ausschließlich zur Bestimmung der Formaldehyd-Gehalte in Textilien. Wegen der unterschiedlichen Bindung des Formaldehyds im Textilmaterial und der dadurch bedingten verschiedenartigen Hydrolysebeständigkeit ist aufgrund dieser Werte keine Aussage über die Formaldehyd-Emission möglich. Die Emission ist jedoch die Meßgröße für die Beurteilung des Formaldehyd-Gehalts in der Raumluft.

Um den aus Textilien abgegebenen Formaldehyd zu erfassen, wurden in verschieden großen Prüfräumen Raumluftmessungen durchgeführt.

- a) 12 m³-Prüfraum
- b) 1 m³-Prüfraum
- c) Exsikkator (Volumen: 0,02 m³)
- d) Gasanalyse-Apparatur (Volumen: 0,0125 m³)

Die unter Punkt a) und b) aufgeführten Prüfräume ermöglichen eine angenäherte praxisnahe Bestimmung der Formaldehyd-Emission. Mit dem Exsikkator (c) wird eine Laborprüfmethode dargestellt, die jedem Labor ermöglicht, standardisierte Messungen von Formaldehyd-Emissionen durchzuführen. Die Gasanalyse-Apparatur (d) ist wesentlich kostenaufwendiger, arbeitet aber unter den gleichen Bedingungen, wie sie im Exsikkator vorliegen. Der Vorteil dieses Apparates ist, daß mit einem Zusatzgerät eine variable Temperatur- und Feuchtigkeits-Einstellung erfolgen kann.

5.3.1 Beschreibung der Prüfräume

5.3.1.1 12 m³-Prüfraum

Dieser Prüfraum wurde für den Zeitraum der Messungen im Bundesgesundheitsamt (Berlin) zur Verfügung gestellt. Der Prüfraum besteht aus Edelstahl, in dem ein Ventilator für eine Luftumwälzung sorgt. Die Klimatisierung erfolgt über einen Umwälzkanal. Die aus der Außenluft zugeführte Frischluft wird je nach Klimateinstellung entweder be- oder entfeuchtet. Eine Abluftöffnung im Prüfraum sorgt für den erforderlichen Luftaustritt.

Die Prüfbedingungen wurden in geringfügiger Abweichung von der ETB-Richtlinie, Fassung April 1980,¹² übernommen. Die Werte für die Beladung ($a = 1 \text{ m}^2/\text{m}^3$) und die Luftwechselrate ($n = 1 \text{ h}^{-1}$) wurden unverändert übernommen, das Klima (23 °C, 45 % relative Feuchte) wurde dem Norm-Klima für Textil-Prüfungen (20 °C, 65 % rel. Feuchte) angepaßt.

Der Emissionswert ist die unter den vorstehenden Bedingungen gemessene Ausgleichskonzentration des Formaldehyds in der Luft des Prüfraumes. Bei den Spanplatten gilt folgende Regel: Wird die Ausgleichskonzentration nach 240 Stunden noch nicht erreicht, so gilt der nach 240 Stunden gemessene Wert.

5.3.1.2 1 m³-Prüfraum

Der für diese Untersuchungen von der BAM angefertigte Prüfraum (Abb. 3) ist aus Acrylglasplatten zusammengesetzt, die an den Seiten verklebt und verschraubt sind (seine Innenabmessungen betragen 1000 x 1000 x 1000 mm). Zur Beladung des Prüfraumes ist an der Frontseite eine Tür angebracht. In der Kammer befinden sich für die Probenanordnung ebenfalls aus Acrylglas bestehende Halterungen.

Der 1 m³-Prüfraum ist in einem Klimaraum aufgestellt, dessen Klima auf 20_{+1} °C und 65_{+3} % relative Feuchte eingestellt ist. Über eine Pumpe, die mit einem Druck- und Saugstutzen versehen ist, wird die Luft des Klimaraumes angesaugt und dem Probenraum zugeführt. Auf der gegenüberliegenden Seite der Kammer befinden sich mehrere Abluftöffnungen für den erforderlichen Luftaustritt.

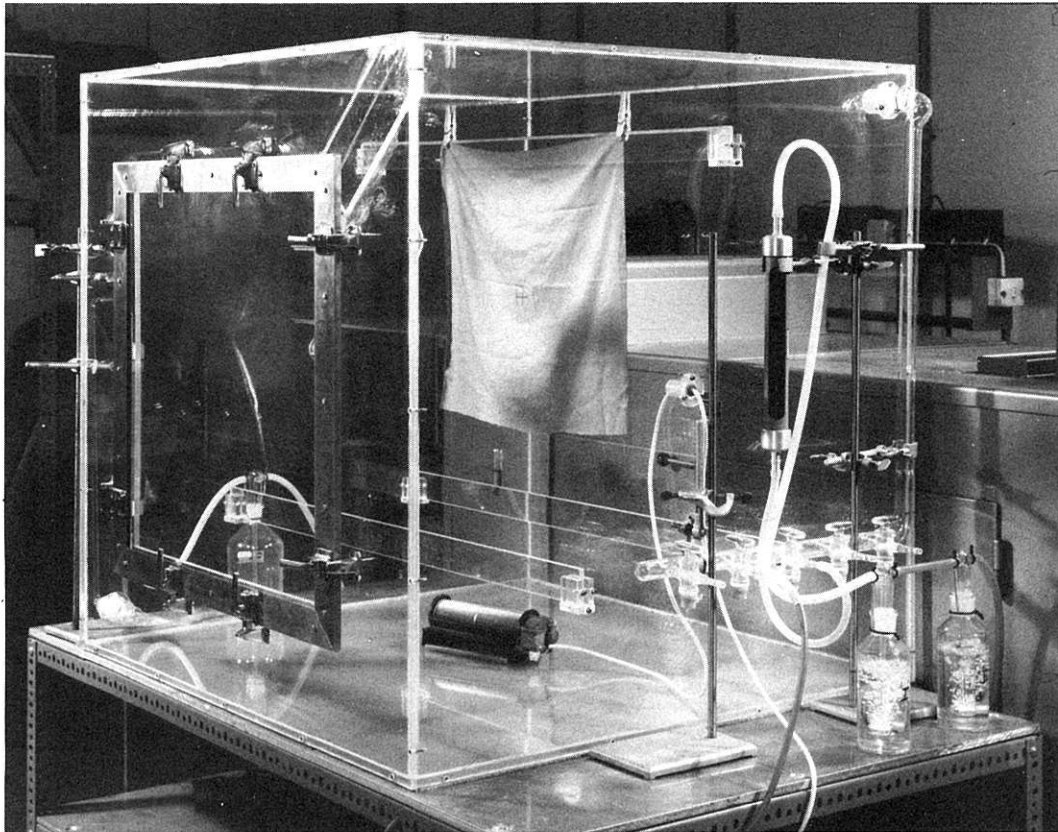


Abb. 3: "Seitenansicht" der 1m^3 -Kammer
beladen mit einem Baumwoll-Gewebe ($a = 1\text{m}^2/\text{m}^3$)

Ein Ventilator sorgt auch hier für eine Luftumwälzung im Prüfraum. Nur ein geringer Teil der durch den Prüfraum strömenden Luft wird für die Raumluftmessung entnommen, der größte Teil wird über einen Bypass an die Außenluft abgeführt. Beide Volumenströme, einerseits der in der Kammer vorherrschende, zum anderen der für die Analyse bestimmte Anteil werden jeweils mittels eines Rotameters eingestellt und kontrolliert.

Messungen bei anderen Klimaten können ebenfalls durchgeführt werden. Durch Entfeuchten der angesaugten Luft über z. B. Silicagel gelangt man zu Werten geringerer Feuchte; eine Erhöhung der Luftfeuchtigkeit wird erreicht, indem die Luft zunächst durch mit destilliertem Wasser gefüllte Waschflaschen geleitet wird. Durch Variation beider Möglichkeiten sind nahezu alle Feuchte-Einstellungen möglich. Die klimatischen Bedingungen werden mit Hilfe eines in der Kammer installierten Temperatur- und Feuchtefühlers kontrolliert. Bei Variation der Temperatur muß auf einen entsprechenden zweiten Klimaraum ausgewichen werden.

5.3.1.3 Exsikkator-Methode nach DIN E 55 666

Der Exsikkator nimmt mit seinem Prüfraum-Volumen von 20 l eine Mittelstellung zwischen der großen (1 m³-)Kammer und der kleinen Kammer (Gasanalyse-Apparatur) ein. Mit geringem Aufwand können in jedem Labor Emissions-Messungen in diesem Prüfraum durchgeführt werden.

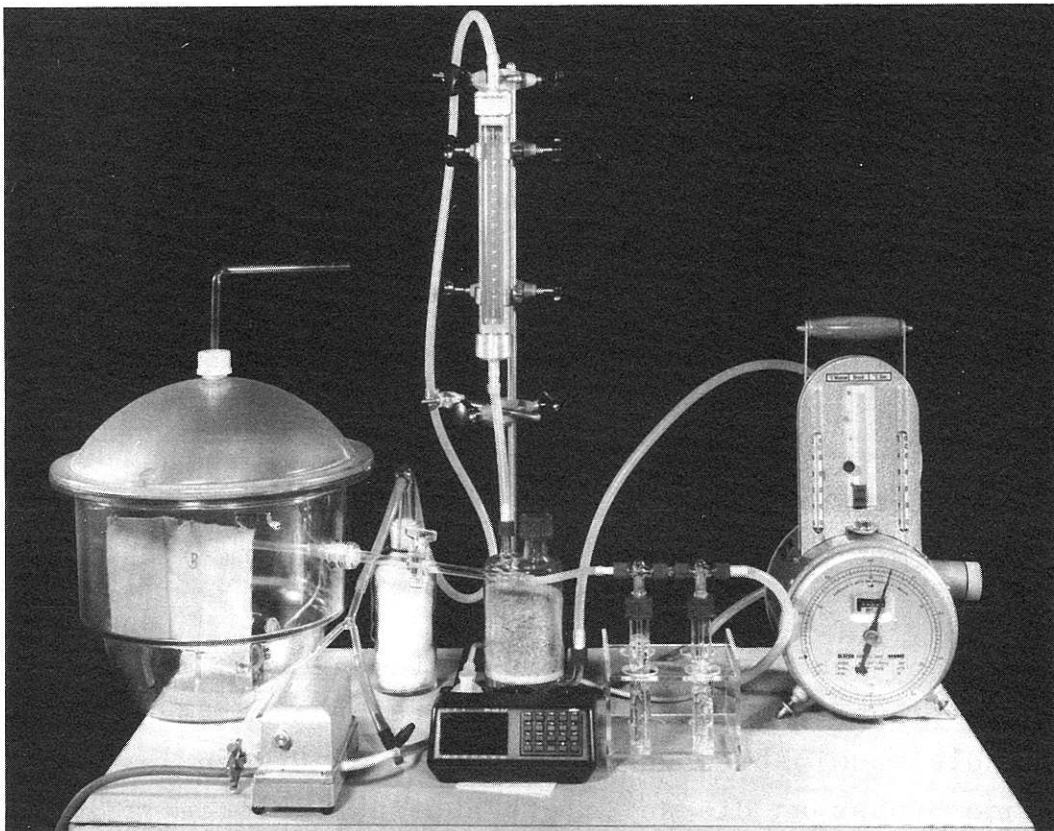


Abb. 4: Exsikkator als Laborprüfmethode
beladen mit einem Samt ($a = 3 \text{ m}^2/\text{m}^3$)

Die Versuchsanordnung entspricht im wesentlichen der des 1m³-Prüfraumes. Auch hier wird mittels einer Pumpe die Luft des Klimaraumes, in dem sich der Exsikkator befindet, angesaugt und durch den Probenraum geleitet. Eine Luftdurchwirbelung wird mit Hilfe eines kleinen Ventilators erreicht. Die im Prüfraum mit Formaldehyd angereicherte Luft gelangt nun in zwei hintereinander geschaltete mit dest. Wasser gefüllten Waschflaschen, in denen der Formaldehyd im Wasser absorbiert wird. Eine dritte Waschflasche ist, wie in Vorversuchen gezeigt wurde, überflüssig, da die Absorption vollständig in den ersten beiden Waschflaschen erfolgt. Über ein nachgeschaltetes Rotameter wird der entsprechende Volumenstrom eingestellt, eine angeschlossene Gaszähluhr ermittelt den genauen Wert des Volumenstromes.

Eine Variation der Luftfeuchtigkeit bzw. der Temperatur erfolgt wie unter 5.3.1.2 beschrieben.

5.3.1.4 Gasanalyse-Apparatur nach DIN 52 368

Die Prüfraum-Apparatur dient der Bestimmung der Formaldehyd-Abgabe von Stoffen, welche Formaldehyd emittieren. Grundlage ist DIN 52 368, zur Prüfung von Spanplatten.

Die Probe wird in der Prüfkammer (Volumen = 12,5 l) während einer festgelegten Zeitspanne mit Luft definierter Temperatur und Feuchte (60 °C und ca. 2 % relative Feuchte) umspült.

Die über einen kleinen Motor angesaugte Luft wird zunächst durch eine Waschflasche mit Natriumsulfit geleitet, damit der

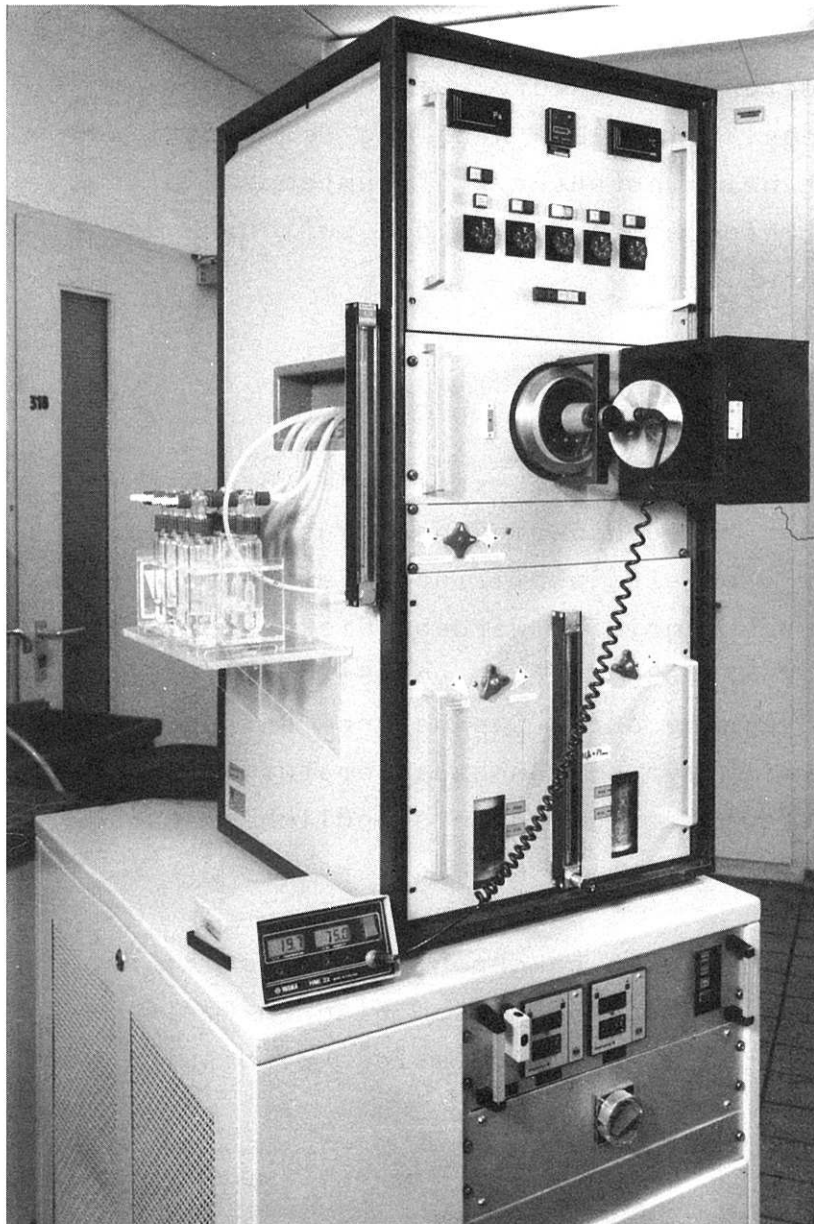


Abb. 5:
Gasanalyse-Apparatur
mit Zusatzklimati-
sierungs-Aggregat
(Fa. Weiss)

eventuell in der Zuluft enthaltene Formaldehyd gebunden wird. Anschließend gelangt die Luft über einen Trockner (Silicagel) und wird dem Probenraum zugeführt.

Die Probenaufgabe erfolgt auf einem im Probenraum befindlichen Gitter. Der Volumenstrom (60 l/h) wird über ein Rotameter eingestellt. Die Abluftführung ist derart geschaltet, daß die Luft über Magnetventile und einer Zeitschaltung gesteuert, in die nacheinander angeschlossenen Waschflaschen geleitet wird, in denen die Absorption des Formaldehyds erfolgt.

Da das trockene Klima (2 % relative Feuchte) nicht der in der Praxis vorliegenden Beanspruchung entspricht, wurde die Prüfkammer an ein Zusatzklimatisierungs-Aggregat (Fa. Weiss) angeschlossen, das eine von der räumlichen Umgebung unabhängige Variation der Betriebsparameter zuläßt. Die Temperierung des Prüfraumes erfolgt indirekt über einen Wärmeaustauscher der von Sole durchströmt wird, deren Temperatur, ebenso wie die Feuchte, im apparativen Teil geregelt wird. Die Regelung der relativen Luftfeuchtigkeit erfolgt bei konstanter Prüfraumtemperatur nur über die Temperatur des Befeuchters, indem die Luft nach dem Taupunkt-Prinzip befeuchtet wird.

5.4 Auswahl der Versuchsbedingungen

Aufgrund fehlender Erfahrungen im Heimtextil-Bereich mußte zunächst bei der Auswahl der Versuchsbedingungen zur Bestimmung der Formaldehyd-Abgabe auf bereits publizierte Verfahren der Spanplatten-Forschung zurückgegriffen werden. Die ersten Untersuchungen wurden nach DIN 52 368 (Prüfung von Spanplatten, Bestimmung der Formaldehyd-Abgabe durch Gasanalyse) durchgeführt. Die Messungen erfolgen bei einer Umgebungstemperatur von 60 °C und einer relativen Luftfeuchte von 2 % in stündlichen Abständen, bis eine Ausgleichskonzentration erreicht war.

Die Untersuchungsergebnisse ließen erkennen, daß diese Prüfung mit den vorgegebenen klimatischen und meßtechnischen Bedingungen keine genügenden Aussagen über die Formaldehyd-Emission von Heimtextilien zuließ.

5.4.1 Klima

Die Auswahl der Klima-Bedingungen sollte derart erfolgen, daß die Messungen zum einen praxisorientiert sind, zum anderen sollten Grenzsituationen erfaßt werden.

Für Untersuchungen an organischen Werkstoffen existieren zwei Standardklimat:

- a) 20 °C und 65 % relative Feuchte sowie
- b) 23 °C und 50 % relative Feuchte.

Die Untersuchungen erfolgten in der Regel im Norm-Klima für Textilien bei einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von 65 %; bezogen auf die sich daraus ergebende absolute Luftfeuchtigkeit, wurde somit das ungünstigere also "feuchtere" Klima gewählt:

Temperatur °C	relative Feuchte %	absolute Feuchte g/m ³
20	65	11,2
23	50	10,3

Ergänzt wurden die Messungen durch Untersuchungsreihen, in denen die relative Luftfeuchtigkeit bei Konstanthaltung der Temperatur variiert wurde. Somit konnte die Abhängigkeit der Formaldehyd-Emission von der Luftfeuchtigkeit aufgezeigt werden (Kap. 6.6.2)

5.4.2 Luftwechselrate

Durch Verbesserungen im Bauwesen, die der Forderung zur Energie-Einsparung nachkamen, wurde der natürliche Luftaustausch in den Räumen (ohne zusätzliche Lüftung) mit zunehmender Abdichtung der Fenster stark vermindert. Der experimentell bestimmte Mittelwert des Luftaustausches liegt je nach Raumgröße zwischen 0,5 bis 1,0 mal pro Stunde.²⁸

Um praxisorientierte Untersuchungen durchzuführen, wurde in der 1 m³- sowie der 12 m³-Kammer mit einem Luftwechsel von 0,5 und 1,0 pro Stunde gemessen. Der Luftaustausch von 1,0 pro Stunde ist der in der ETB-Richtlinie vorgeschriebene Wert.

Der Luftwechsel im Exsikkator und in der Gasanalyse-Apparatur erfolgte in der Regel nach dem Norm-Entwurf DIN 55 666 und lag bei einem Wert von 3,0 pro Stunde. Dieser im Vergleich zur Praxis hohe Wert des Luftwechsels resultiert, bedingt durch die geringen Prüfraumvolumina, aus den vorgegebenen meßtechnischen Bedingungen.

Die Abhängigkeit der Formaldehyd-Emission von der Luftwechselrate konnte durch Variation der Luftwechselzahl dargestellt werden und ist in Kapitel 6.6.3 beschrieben.

5.4.3 Beladung

Die Beladung eines Raumes, d. h. m^2 Probe pro m^3 Raum, ist sowohl für die unterschiedlichen Heimtextilien als auch für jeden Raum individuell. Um einen einheitlichen Wert zu erhalten, wurde für die Berechnung der Beladung eine Raumgröße festgelegt. Der Raum wurde mit einer Grundfläche von $20 m^2$ ($4 m \times 5 m$) und einer Höhe von $3 m$ angesetzt; der Rauminhalt beträgt $60 m^3$, an zwei Seiten werden Fenster berücksichtigt.

Für diesen Raum wurde eine maximale Probengröße der Heimtextilien berechnet und daraus die Belegungsrate für den $1 m^3$ -Prüfraum ermittelt (Tabelle 2).

Tab. 2: Ermittlung der Beladung von Heimtextilien

<u>Heimtextil</u>	<u>max. Probengröße</u>	<u>Beladung</u>
textiler Bodenbelag	20 m^2	0,3 m^2/m^3
Gardinen (2 Seiten Fenster, 3-fache Raffung)	80 m^2	1,3 m^2/m^3
Vorhänge (2 Seiten Fenster)	30 m^2	0,5 m^2/m^3
Wandbespannung (1 Wand, ganzseitig)	15 m^2	0,25 m^2/m^3
Möbelbezugstoffe (ein 3-Sitzer, ein 2-Sitzer, ein Sessel)	15 m^2	0,25 m^2/m^3

In der ETB-Richtlinie ist für die Beladung eines Prüfraumes der Wert $1 \text{ m}^2/\text{m}^3$ festgelegt. Dieser Wert wurde bei den Formaldehyd-Emissions-Messungen in der 12 m^3 -Kammer eingehalten.

In der 1 m^3 -Kammer wurde zunächst mit einer viel höheren Belegungsrate ($2,6 \text{ m}^2/\text{m}^3$) gemessen. Das Verhalten der Formaldehyd-Emission konnte damit unter sehr ungünstigen Bedingungen, die für die Praxis keine Bedeutung haben, erfaßt werden. Die weiteren Messungen wurden mit einer Beladung $0,5$ bzw. $1,0 \text{ m}^2/\text{m}^3$ durchgeführt.

Bei dem Exsikkator und der Gasanalyse-Apparatur war die Auswahl der Belegungsrate problematisch. Eine Beladung von $1 \text{ m}^2/\text{m}^3$ führt aufgrund der geringen Prüfraumvolumina, zu sehr kleinen Probengrößen oder sehr geringen Volumenströmen (Luftwechselraten).

Zunächst wurde die Beladung in der Gasanalyse-Apparatur sowie im Exsikkator auf $5,5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (nach DIN 52 368) festgesetzt. Diese hohe Beladung wurde später auf $3 \text{ m}^2/\text{m}^3$ reduziert; dieser Wert ist in DIN 55 666/Entwurf als Beladung festgelegt und ist für beide Prüfräume, bezogen auf die Probengröße und dem Volumenstrom, praktikabel. Für die Berechnung der Beladung wurde die beidseitige Oberfläche der Textilien berücksichtigt. Um den Einfluß der Beladung auf die Formaldehyd-Emission zu bestimmen, wurden Untersuchungen in der 1 m^3 -Kammer und im Exsikkator unter Variation der Beladung, durchgeführt (siehe Kap. 6.6.1).

Ein entscheidendes Kriterium für vergleichbare Messungen ist das Raumbelastungsniveau, das unbedingt konstant gehalten werden muß. Das Raumbelastungsniveau ist das Verhältnis von Luftwechselrate und Beladung.

6. Versuchsergebnisse

6.1 Repräsentativer Querschnitt

Durch umfangreiche Probenahmen im Lager eines Großhändlers sollte ein Überblick über die Formaldehyd-Emission von Heimtextilien erhalten werden.

Im Jahr 1986 wurden insgesamt 124 Proben entnommen. Darin enthalten waren 9 textile Bodenbeläge, 10 Textiltapeten, 3 Korkplatten und 24 unterschiedliche Gardinenmaterialien. Bei den restlichen 76 Proben handelt es sich vorwiegend um Vorhangstoffe, teilweise aber auch um Wandbespannungen und Möbelbezugstoffe.

Um die Formaldehyd-haltigen Proben zu erfassen, erfolgte zunächst eine qualitative Prüfung auf Formaldehyd mittels der Carbazol-Reaktion (Kap. 5.2.1). 24 Proben (19 %) zeigten eine eindeutige positive Reaktion, d. h. eine tiefblaue Färbung. Die 10 Textiltapeten sowie einige Gewebeproben (4 Materialien) ergaben statt der tiefblauen eine violette Färbung der Probenlösung, was keinen eindeutigen Nachweis auf Formaldehyd zuläßt.

Die 24 Gewebeproben, die einen eindeutigen Nachweis auf Formaldehyd erbrachten, wurden nach DIN 54 260 und Japan LAW 112-1973 auf ihren Gehalt an freien bzw. abspaltbaren Formaldehyd untersucht. Je nach Bestimmungsverfahren lagen die Formaldehyd-Konzentrationen zwischen 20 ppm und 260 ppm (DIN 54 260) sowie zwischen 30 ppm und 800 ppm (Japan LAW 112-1973).

Die Formaldehyd-Emissions-Messungen erfolgten:

a) nach DIN 52 368 : 60 °C, 2 % relative Feuchte

Die ersten beiden Meßstunden wurden aufgrund der erwarteten geringen Konzentrationen für die Analyse zusammengefaßt. In der dritten Stunde der Messung wurden so geringe Extinktionswerte der photometrischen Bestimmungen erhalten, daß die Nachweisgrenze der Meßmethode erreicht wurde.

b) im Norm-Klima: 20 °C, 65 % relative Feuchte

Die Untersuchungen zur Formaldehyd-Emission erfolgten in der Gasanalyse-Apparatur mit folgenden Parameter:

Volumenstrom	60	l/h
Luftwechsel	4,8	pro Stunde
Probenoberfläche	0,06	m ²
Beladung	4,8	m ² /m ³
Raubelastungsniveau	1	m/h

Meßzeit a) 2. Stunde, weiter stündlich
 b) 6., 12., 18. Stunde

Die Messungen verliefen über einen Zeitraum von 18 Stunden, wobei jeweils 6 Stunden für einen Analysenwert zusammengefaßt wurden.

Die Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Formaldehyd-Gehalte bzw. Formaldehyd-Emissionswerte der untersuchten Heimtextilien.

Tab. 3: Formaldehyd-Gehalte der Materialien und Emissionswerte der untersuchten Heimtextilien

Heimtextil	Carbazol-Nachweis	DIN 54 260	LAW 112	Emission	
				60°C/2%	20°C/65%
<u>Textile</u>					
Bodenbeläge	neg.	-	neg.	-	-
Textil-tapeten	violett	neg.	pos. (20-65 ppm)	-	pos. (<0,1 ppm)
Korkplatten	neg.	-	neg.	-	-
Gardinen	neg.	-	neg.	-	-
<u>76 Gewebeproben</u>					
4	violett	-	pos. (50-100 ppm)	-	3 pos. (<0,1 ppm)
72	24 pos.				
24 positive Proben:	pos. (20-260 ppm)		pos. (30-800 ppm)		10 pos ¹⁾ pos ²⁾

1) Formaldehyd-Abgabe nur in den ersten beiden Stunden

2) 4 Proben mit Konzentrationen <0,1 ppm

Als Ergebnis dieser Untersuchung kann festgehalten werden, daß ca. 20 Prozent der dem Handel entnommenen Heimtextilien eine Formaldehyd-Emission zeigen.

Um Mißinterpretationen vorzubeugen, muß hier deutlich hervorgehoben werden, daß die in diesem relativ kurzen Untersuchungszeitraum (18 h) erhaltenen Meßergebnisse keine Aussage über die Ausgleichskonzentrationen der Proben geben.

Über diesen Zeitraum von 18 Stunden zeigt sich jedoch, daß die Formaldehyd-Emission, je nach Probe, rasch bzw. langsam abnimmt, so daß die Meßwerte von fünf Proben nach 18 Stunden unter dem Wert von 0,1 ppm liegen. Über diesen Zeitraum hinaus ist, aufgrund später gewonnener Erfahrungen, eine weitere Abnahme der Formaldehyd-Emission zu erwarten.

Ein weiteres Kriterium für erhöhte Formaldehyd-Emissionswerte ist die fehlende Klimatisierung der Proben vor der Messung. Der Einfluß, den die vorherige Klimatisierung der Proben auf die Formaldehyd-Emission ausübt, wird an anderer Stelle näher beschrieben.

Unter Berücksichtigung dieser beiden Punkte, keine Ausgleichskonzentration und keine Klimatisierung der Proben, sollte die Formaldehyd-Emission, die bei 20 % der Proben beobachtet wurde, nicht überbewertet werden.

6.2 Vergleichende Untersuchungen des Formaldehyd-Gehalts und der Formaldehyd-Emission

Da die Meßmethoden zur Bestimmung des freien oder abspaltbaren Formaldehyds in der Ausführung einfacher sind als gasanalytische Methoden, soll durch einen Vergleich der Methoden eine mögliche Korrelation ermittelt werden.

Die Ergebnisse, der unter 6.1 aufgeführten Versuchsmaterialien, sind in der Tabelle 4 dargestellt.

Tab. 4: Ergebnisse der Formaldehyd-Bestimmung sowie der Formaldehyd-Emission (Meßwerte in ppm)

Probe	DIN 54 260 (mg/kg)	LAW 112-1973 (mg/kg)	Emissionsmessungen	
			60°C, 2% r.F. 2 h	20°C, 65% r.F. (ml/m ³) 18 h
1	56	127	0,38	0,27
2	46	225	0,38	0,26
3	72	202	-	0,43
4	134	734	0,47	0,70
5	55	73	-	0,20
6	50	59	-	0,12
7	47	47	-	0,14
8	25	33	-	0,11
9	74	187	-	0,13
10	84	467	-	0,41
11	261	810	0,59	0,73
12	20	41	-	0,10
13	77	301	0,41	0,43
14	65	156	0,26	0,21
15	43	224	0,22	0,22
16	64	236	0,31	0,24
17	62	92	0,31	0,19
18	134	237	0,89	1,28
19	70	125	-	0,23
20	75	186	-	0,21
21	57	165	-	0,21
22	72	112	-	0,14
23	54	141	-	0,20
24	41	224	-	0,23

Die Werte der Emissions-Messungen, gemittelt über 18 h (das entspricht der Spalte 5 in der Tabelle 4) wurden zur Verdeutlichung der Emissions-Abnahme in diesem Zeitraum in jeweils 6 Stunden (entspricht der Probenahme) aufgeteilt. Diese Aufteilung der Emissionswerte ist in der Tabelle 5 wiedergegeben.

Tab. 5: Ergebnisse der Formaldehyd-Emission (Meßwerte in ppm)

Probe	Emissions-Messungen 20 °C, 65 % r.F.			
	1.-6.h	7.-12.h	13.-18.h	18 h
1	0,37	0,28	0,18	0,28
2	0,33	0,25	0,21	0,26
3	0,60	0,40	0,30	0,43
4	0,94	0,68	0,48	0,70
5	0,29	0,18	0,12	0,20
6	0,18	0,12	0,08	0,13
7	0,19	0,13	0,11	0,14
8	0,15	0,09	0,08	0,11
9	0,18	0,12	0,09	0,13
10	0,54	0,37	0,31	0,41
11	0,98	0,71	0,51	0,73
12	0,09	0,10	0,0	0,06
13	0,49	0,43	0,35	0,43
14	0,19	0,19	0,25	0,21
15	0,24	0,19	0,22	0,22
16	0,28	0,23	0,22	0,24
17	0,18	0,18	0,20	0,19
18	1,68	1,13	1,02	1,28
19	0,23	0,24	0,21	0,23
20	0,22	0,23	0,20	0,22
21	0,17	0,25	0,23	0,22
22	0,11	0,16	0,16	0,14
23	0,20	0,20	0,19	0,20
24	0,25	0,23	0,22	0,23

Die Ergebnisse der Tabelle 4 sind in zwei Graphiken (Abb.6 und 7) dargestellt. Die Korrelationen zwischen den Formaldehyd-Bestimmungsmethoden und der Formaldehyd-Emission sind nicht zufriedenstellend ($r = 0,71$ bzw. $0,60$).

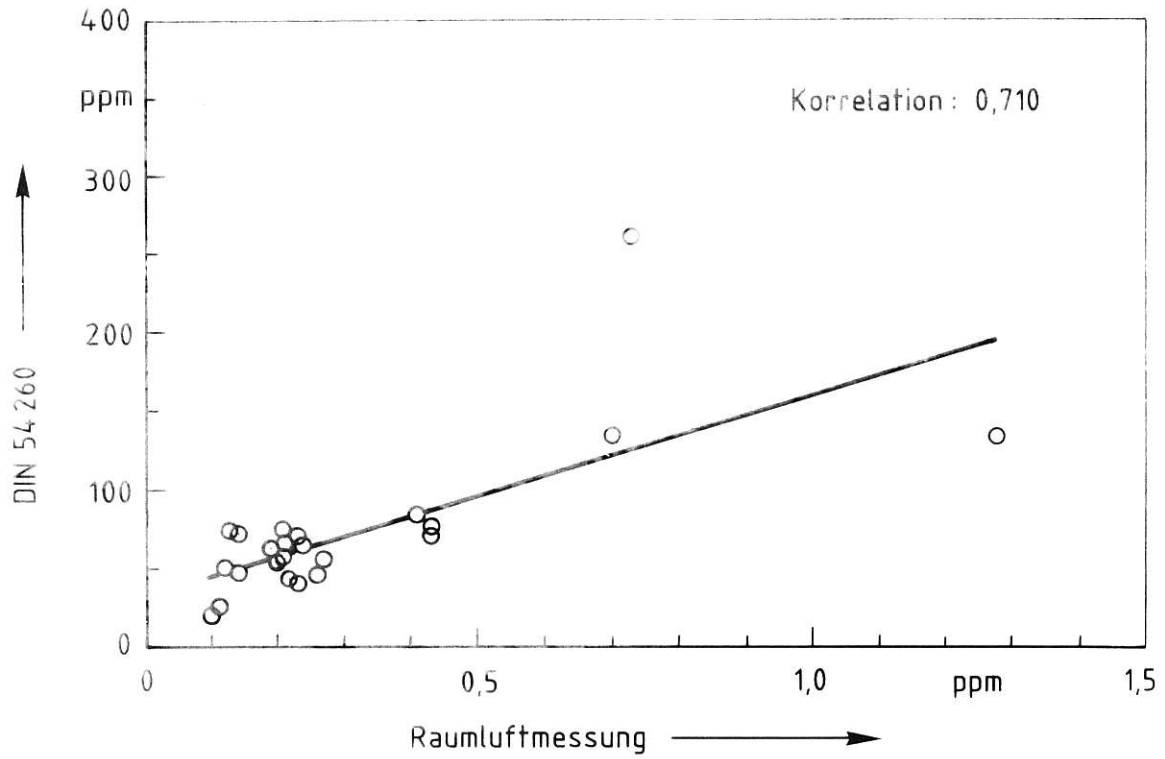


Abb. 6: "Korrelation" zwischen DIN 54 260 und der Raumluftmessung

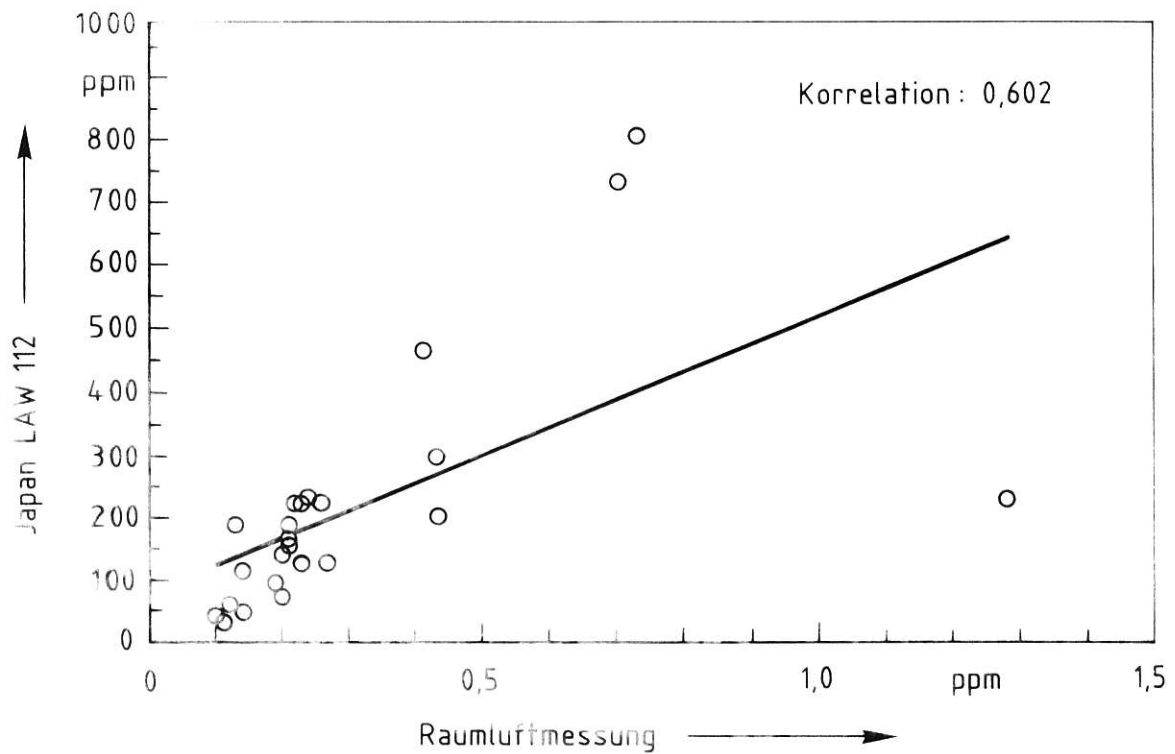


Abb. 7: "Korrelation" zwischen Japan LAW 112 - 1973 und der Raumluftmessung

6.3 Einfluß eines Waschvorganges auf die Formaldehyd-Emission

Mit dieser Untersuchung soll der Einfluß einer Wäsche auf die Formaldehyd-Emission aufgezeigt werden. Da bekannt ist, daß die Formaldehyd-Abgabe durch eine Waschbehandlung weitgehend reduziert werden kann, soll das Ausmaß auf die Emission erfaßt werden.

Es wurden fünf verschiedene Proben mit erhöhtem Formaldehyd-Gehalt (Baumwoll-Gewebe) gewählt, die bis zur Messung in Folien verpackt blieben. Vor der Messung erfolgte keine Klimatisierung der Proben.

Als Prüfraum diente die 1 m³-Kammer, für die folgende Parameter gewählt wurden:

Volumenstrom	500 l/h; 100 l/h werden für die Messung entnommen
Luftwechsel	0,5 pro Stunde
Probenoberfläche	2,5 m ²
Beladung	2,5 m ² /m ³
Raumbelastungsniveau	0,2 m/h

Zwei gleich große Proben wurden zugeschnitten. Zunächst wurde die Formaldehyd-Emission der ungewaschenen Probe über einen Zeitraum von 24 Stunden ermittelt, und die mittlere Konzentration pro Stunde berechnet.

Die zweite Probe wurde einer Wäsche nach DIN 53 920, Programm 4.5 (Feinwäsche 40 °C mit anschließendem Tumbler) unterzogen, anschließend bis zur Messung in Folie verpackt. Die Messungen der gewaschenen Proben verliefen unter analogen Bedingungen, wie die der ungewaschenen Proben.

Die Tabelle 6 und die Abbildung 8 zeigen eine deutliche Abnahme der Formaldehyd-Emission nach dem Waschen.

Die Emissionswerte sind die über 24 Stunden gemittelten Konzentrationen, sie sagen jedoch nichts über die Ausgleichskonzentrationen der Proben aus. Die Emissionswerte der gewaschenen Proben liegen geringfügig über den Werten der Ausgleichskonzentrationen (ca. 0,04 ppm).

Tab. 6: Vergleich der Formaldehyd-Emission von gewaschener und ungewaschener Probe

Probe	Formaldehyd-Emission (in ppm)	
	vor dem Waschen	nach dem Waschen
1	0,88	0,08
2	0,31	0,11
3	0,39	0,12
4	0,52	0,12
5	0,34	0,10

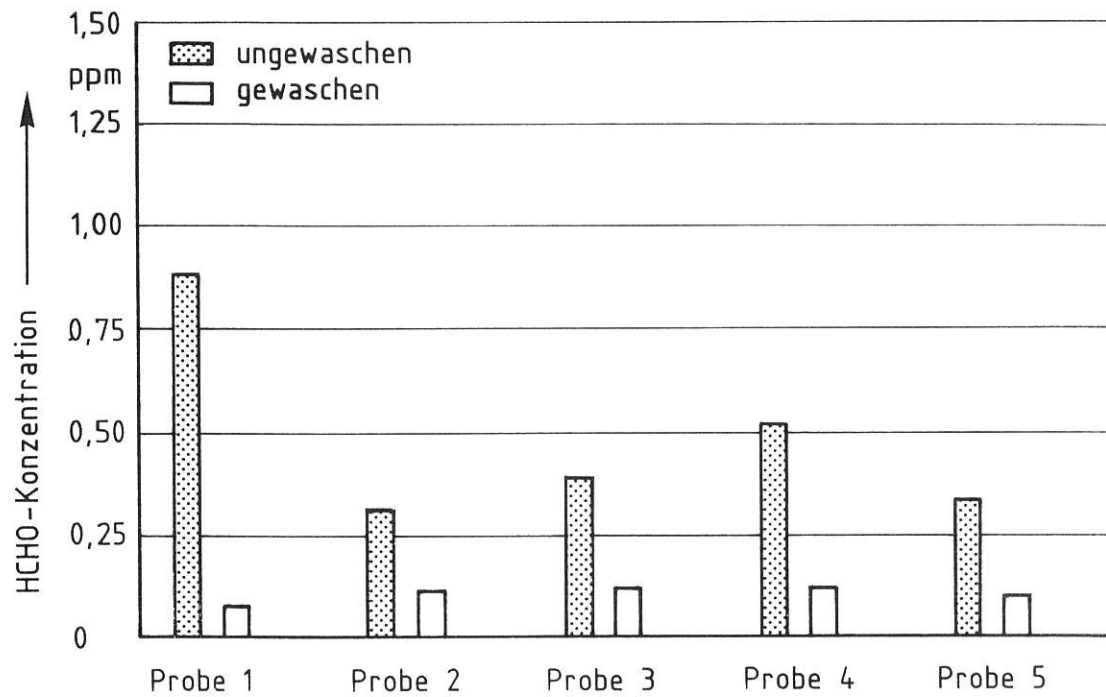


Abb. 8: Formaldehyd-Emission im Vergleich von ungewaschener zu gewaschener Probe

6.4 Zeitlicher Verlauf der Formaldehyd-Emission

Die Formaldehyd-Messungen zeigten in ihrem zeitlichen Verlauf, unabhängig von der Größe des Prüfraumes, eine deutliche Abnahme der Konzentration. Dieser Effekt wurde deutlicher, wenn die Probe vor der Messung keine Klimatisierung im Klima (20 °C und 65 % relative Feuchte) erfuhr.

Schon bei den Versuchsmaterialien A, die im Lager eines Großhändlers entnommen wurden, zeigte sich während der 18-stündigen Messungen in der Gasanalyse-Apparatur (Probenahme jeweils nach 6 h), ohne vorherige Klimatisierung der Proben, eine Abnahme der Formaldehyd-Emission um 35 %.

Die Untersuchungen zur Formaldehyd-Abgabe der Proben sollten sich über einen Zeitraum von ca. 7 Wochen erstrecken. Um die Messungen nicht 7 Wochen im Prüfraum durchführen zu müssen, wurde für die zwischenzeitliche Lagerung ein Klimaraum gewählt, der unter analogen Bedingungen, wie Luftwechsel und Klima (20 °C, 65 % r.F.) eingestellt war.

Für eine Messung wurden jeweils zwei Proben zugeschnitten. Eine Probe wurde sofort zur Prüfung in den Prüfraum gegeben und über einen Zeitraum von fünf Tagen jeweils nach 24 Stunden die mittlere Formaldehyd-Emission bestimmt. Die zweite Probe wurde zunächst in dem Klimaraum hängend gelagert. Nach 14-tägiger Klimatisierung wurde an dieser Probe ebenfalls die Formaldehyd-Emission bestimmt, anschließend für weitere fünf Wochen wieder im Klimaraum klimatisiert. Die abschließende Formaldehyd-Bestimmung in der Raumluft erfolgte nach 52 Tagen. Eine Messung erstreckte sich jeweils über 24 Stunden. Der Emissionswert ist über diesen Zeitraum gemittelt und wird pro Stunde angegeben. In der Tabelle 7 sind die Formaldehyd-Emissionswerte der verschiedenen Proben wiedergegeben.

In den Abbildungen 9 und 10 wird beispielhaft das Abklingverhalten eines Heimtextils (Probe 1) in verschiedenen Prüfräumen ohne vorherige Klimatisierung dargestellt.

Die Messungen der gleichen Probe (Probe 1) erfolgten im Exsikkator sowie in der Gasanalyse-Apparatur, jedoch mit verschiedenen Parametern. Im Exsikkator wurden die Emissionswerte der 18-stün-

Tab. 7: Formaldehyd-Emission, über einen Zeitraum von 52 Tagen ermittelt

Meßzeit (Tagen)	Formaldehyd-Emission (in ppm) der Proben			
	1	2	3	4
1	0,88	0,39	0,52	0,34
2	0,64	0,25	0,32	0,21
3	0,37	0,18	0,22	0,15
4	0,23	0,14	0,21	0,14
14	0,06	0,04	0,09	0,04
15	0,05	0,04	0,06	0,03
52	0,04	0,04	0,04	0,03

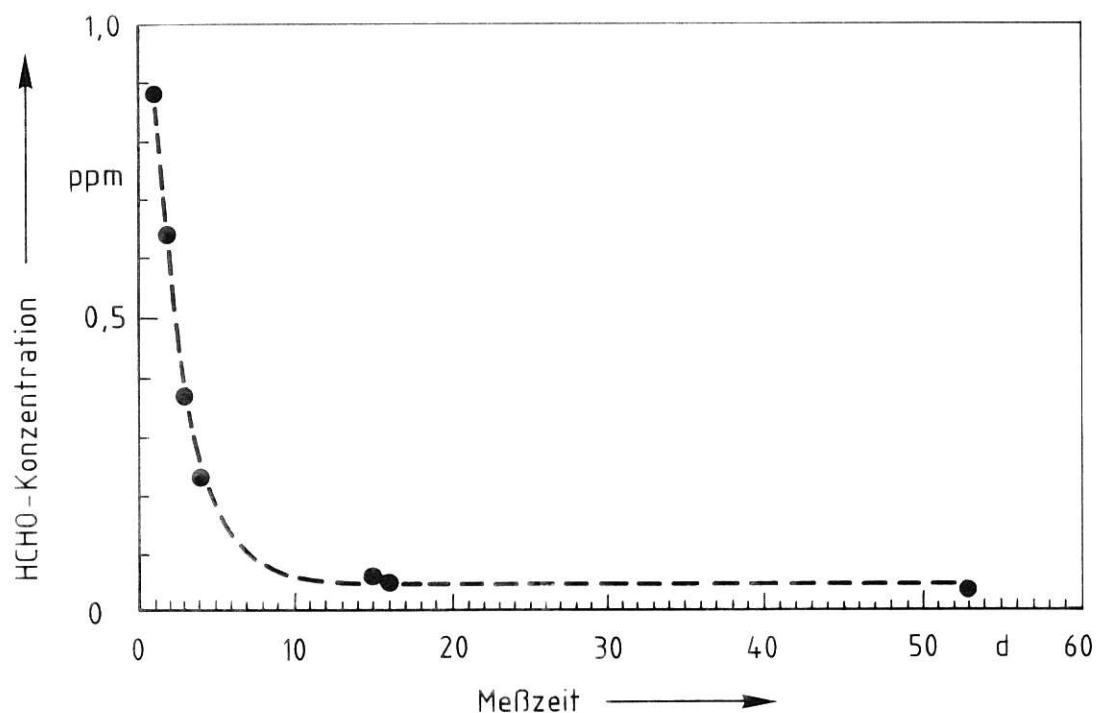


Abb. 9: Abklingkurve im 1 m³-Prüfraum, ohne Klimatisierung der Proben
Luftwechsel: 0,5 h⁻¹; Beladung: 2,5 m²/m³;
Raumbelastungsniveau: 0,2 m/h

digen Messungen erfaßt und die Formaldehyd-Abgabe pro Stunde berechnet. In der Gasanalyse-Apparatur erfolgte die Probenahme jeweils nach 6 Stunden, ebenfalls über 18 Stunden. Bis zur darauffolgenden Messung wurden die Proben in Folie verpackt; die gesamte Prüfzeit belief sich auf 80 Stunden (Gasanalyse-Apparatur) bzw. 214 Stunden (Exsikkator).

Da mit sehr unterschiedlichen Parametern gemessen wurde und die Probenahmen zu anderen Zeiten als in der 1 m³-Kammer erfolgten, sind die Kurven zwar in ihren Verläufen ähnlich, jedoch in ihren Emissionswerten nicht miteinander vergleichbar.

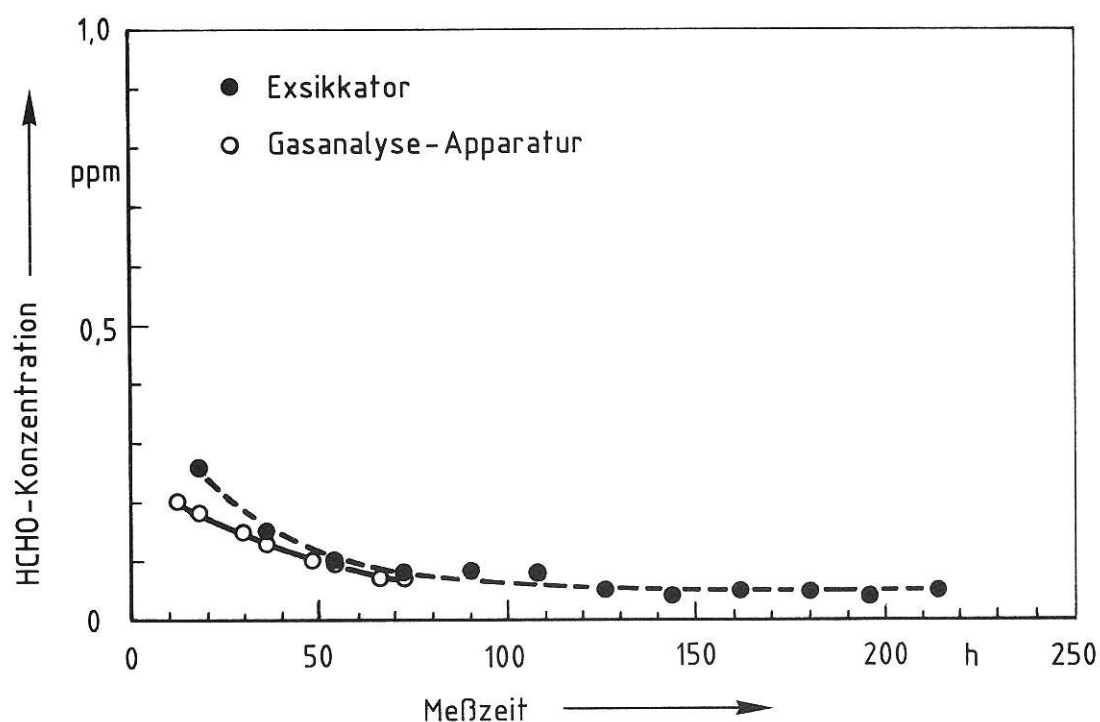


Abb. 10: Abklingverhalten der Formaldehyd-Emission im Exsikkator (o) sowie in der Gasanalyse-Apparatur (x), ohne Klimatisierung (Luftwechsel: 4,8 h⁻¹; Beladung: 5,5 m²/m³; Raumbelastungsniveau: 0,9 m/h)

An anderen Proben wurde das Abklingverhalten der Formaldehyd-Emission mit vorheriger 24-stündiger Klimatisierung der Gewebe untersucht. Über den gemessenen Zeitraum von 96 h (Messung jeweils nach 24 h) ist im 1 m³-Prüfraum nur eine geringe Abnahme der Formaldehyd-Emission zu beobachten (Abb. 11).

Ebenfalls wichtig ist es, den zeitlichen Verlauf der Formaldehyd-Emission nach den einzelnen Produktionsschritten, näher zu betrachten. Für diese Untersuchung wurde eine Textilprobe (Viskose) mit erhöhtem Formaldehyd-Gehalt nach drei verschiedenen Produktionsschritten entnommen, verpackt und zugesandt; die Proben blieben bis zur Messung im Verpackungszustand.

Die Probenahme erfolgte nach folgenden Produktionsschritten:

- a) appretiert und getrocknet
- b) appretiert, getrocknet und kondensiert
- c) appretiert, getrocknet, kondensiert und gedämpft

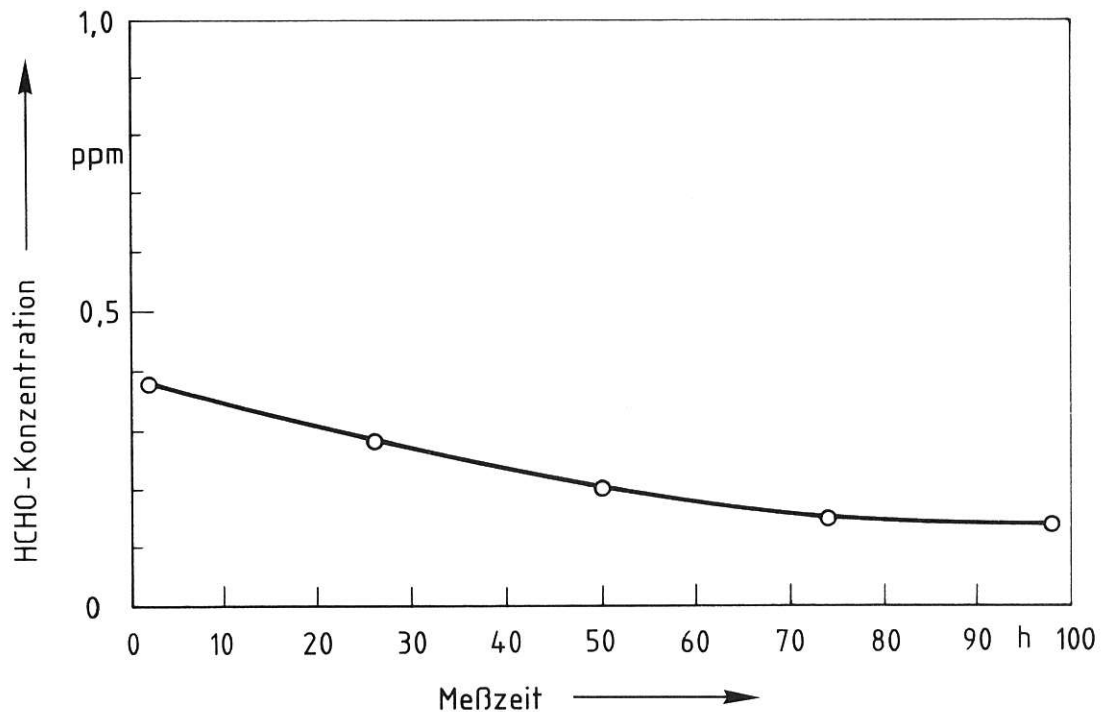


Abb. 11: Abklingverhalten der Formaldehyd-Emission mit 24-stündiger Klimatisierung (Luftwechsel: $1,0 \text{ h}^{-1}$; Beladung: $1,0 \text{ m}^2/\text{m}^3$; Raumbelastungsniveau: 1 m/h)

Zunächst wurden an diesen drei Proben die verschiedenen Formaldehyd-Bestimmungsmethoden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8 wiedergegeben.

Tab. 8: Formaldehyd-Gehalt nach verschiedenen Produktionsschritten

Probe	DIN 54260 (ppm)	Japan LAW (ppm)	Shirley I (ppm)	AATCC (ppm)
a)	132	1551	2480	3110
b)	90	721	873	1755
c)	139	812	822	1868

Die Probe, die gleich nach dem Appretieren und Trocknen entnommen wurde (a), weist nach allen Bestimmungsmethoden die höchsten Formaldehyd-Gehalte auf. Nach dem Kondensieren (b) ist eine deutliche Abnahme des Formaldehyd-Gehalts zu erkennen. Das abschließende Dämpfen (c) macht sich hauptsächlich in den Formaldehyd-Gehalten, bestimmt nach DIN 54 260, bemerkbar. Dies läßt sich damit erklären, daß der freie Formaldehyd durch eine verstärkte Hydrolyse, die das Dämpfen bewirkt (erhöhte Luftfeuchte) leichter abgegeben werden kann.

Weiterhin wurde die Formaldehyd-Emission dieser Proben in dem 1 m^3 -Prüfraum untersucht, die Abbildung 12 zeigt die graphische Auswertung.

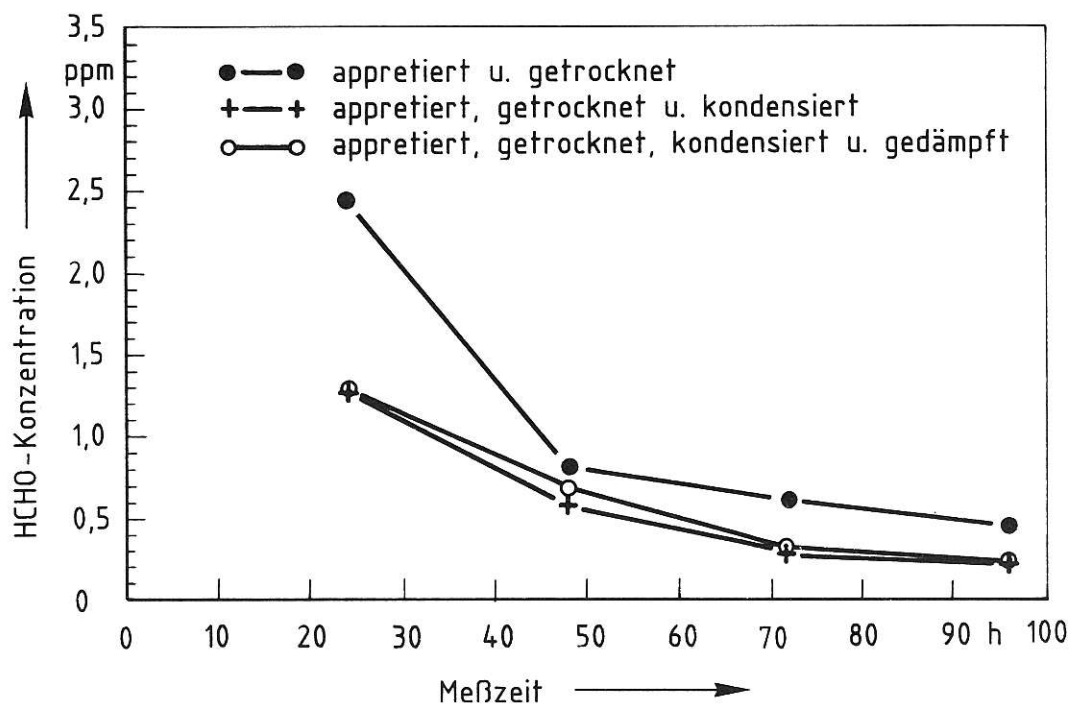


Abb. 12: Zeitlicher Verlauf der Formaldehyd-Emission einer Probe, die nach verschiedenen Produktionsschritten entnommen wurde ohne vorherige Klimatisierung (Luftwechsel: $0,5 \text{ h}^{-1}$; Beladung: $0,5 \text{ m}^2/\text{m}^3$; Raumbelastungsniveau: 1 m/h)

Die gleichen Proben wurden wiederum im Exsikkator und in der Gasanalyse-Apparatur, jedoch mit 24-stündiger Klimatisierung, untersucht. Ein Abklingen der Formaldehyd-Emission konnte hierbei nicht beobachtet werden. Die Durchführung der Messungen (stündliche Probenahme über 7 Stunden) wurde derart gewählt, daß in diesem Zeitraum eher von einem Konzentrations-Ausgleich gesprochen werden kann. Das tatsächlich ein Abklingen der Formaldehyd-Emission vorliegt, wird mit Messungen an den gleichen Proben, jedoch über einen längeren Zeitraum, bestätigt (vgl. Kapitel 6.5.3).

Eine weitere Textilprobe (Samt) wurde zu verschiedenen Zeiten nach Ablauf der Produktion bzw. nach der Kondensation entnommen:

- 1) 10 Minuten nach der Kondensation
- 2) 24 Stunden nach der Kondensation
- 3) 40 Stunden nach der Kondensation
- 4) Vor der Verpackung
- 5) Nach 7-tägiger Lagerung im Karton

Die Proben wurden nach der Probenahme verpackt und kurzfristig zugestellt.

Die Untersuchungen erfolgten im Exsikkator und parallel dazu in der Gasanalyse-Apparatur. Die Prüfbedingungen wurden in Anlehnung an DIN E 55 666 vorgenommen:

<u>Parameter</u>	<u>Exsikkator</u>	<u>Gasanalyse-Apparatur</u>
Volumen	20 l	12,5 l
Volumenstrom	60 l/h	38 l/h
Luftwechsel	3 h ⁻¹	3 h ⁻¹
Beladung	3 m ² /m ³	3 m ² /m ³
Raumbelastungsniveau	1 m/h	1 m/h
Klima	20 °C/65 % r. F.	
Klimatisierung	24 h bei 20 °C/65 % r. F.	

Die Formaldehyd-Emission wurde an den Proben 1) bis 3) zunächst ohne vorherige Klimatisierung bestimmt, und als Vergleich dazu mit 24-stündiger Klimatisierung. Die Messungen der Proben 4) und 5) wurden ebenfalls mit 24-stündiger Klimatisierung durchgeführt. Zusätzlich wurden die Proben 1), 2) und 4) 14 Tage im Klimaraum (20 °C, 65 % r. F.) hängend gelagert und anschließend deren Formaldehyd-Emission ebenfalls untersucht.

Alle Messungen verliefen über einen Zeitraum von 8 Stunden, die Analysen erfolgten stündlich.

Der Samt benötigt aufgrund seiner größeren Probendicke, im Vergleich zu anderen Geweben, längere Zeit, um die Feuchtigkeit, die in der Prüfkammer vorgegeben ist, aufzunehmen. Dies zeigt sich in deutlich niedrigeren Emissionswerten in den ersten beiden Stunden. Die Abbildung 13 zeigt einen charakteristischen Verlauf der Formaldehyd-Emission eines Samtes.

Für die Auswertung wurden die Analysenwerte der ersten und zweiten Stunde nicht berücksichtigt, die Analysenwerte der dritten bis achten Stunde wurden gemittelt.

In der Tabelle 9 sind die Emissionswerte zu verschiedenen Zeiten nach der Produktion ohne bzw. mit unterschiedlicher Klimatisierungszeit wiedergegeben.

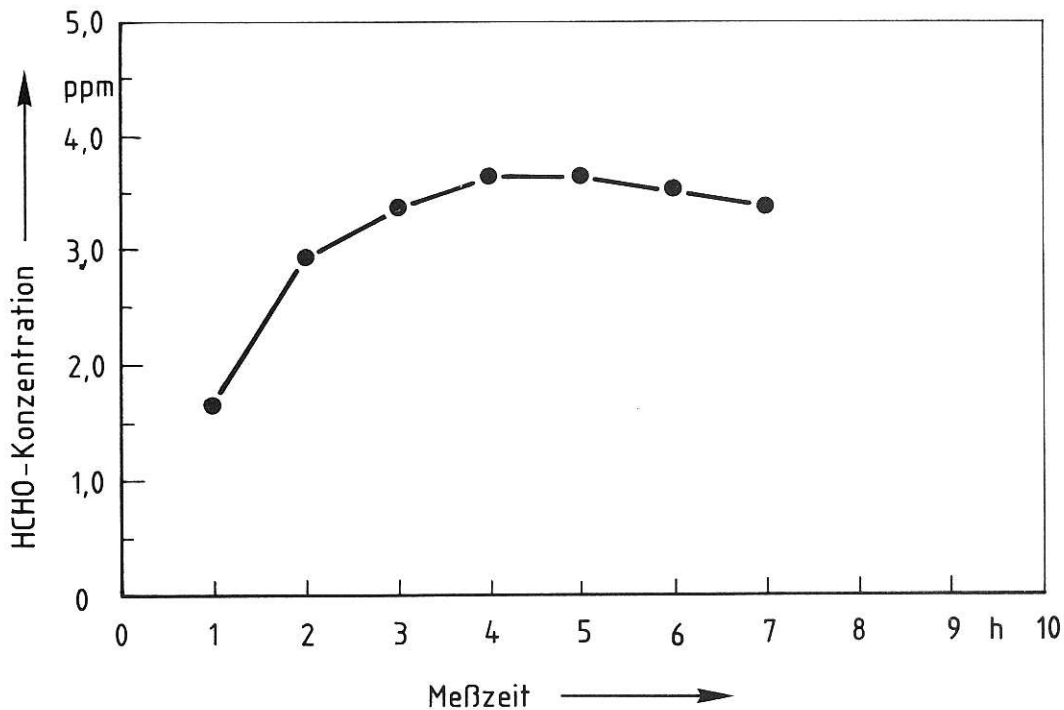


Abb. 13: Formaldehyd-Emission eines Samtes
 (Luftwechsel: 3 h^{-1} ; Beladung: $3 \text{ m}^2/\text{m}^3$;
 Raumbelastungsniveau: 1 m/h)

Tab. 9: Formaldehyd-Emission eines Samtes, ermittelt zu verschiedenen Zeiten nach der Produktion

Nr. Probenahme	Formaldehyd-Emission (ppm), Klimatisierung			
		ohne	24 Stunden	14 Tage
10 Min. nach				
1	Kondensation	3,51	1,10	0,28
24 h nach				
2	Kondensation	4,55	1,05	0,16
40 h nach				
3	Kondensation	3,14	1,10	-
Vor der				
4	Verpackung	-	1,23	0,17
7-täg. Lagerung				
5	im Karton	-	1,07	-

Werden die Proben vor der Messung einer 24-stündigen Klimatisierung unterzogen, liegen die Formaldehyd-Emissionswerte der zu verschiedenen Zeiten nach der Produktion entnommenen Proben dicht beieinander, nur Probe 4 (vor der Verpackung entnommen) zeigt eine geringfügig erhöhte Emission. Im Anlieferungszustand (ohne Klimatisierung) werden dagegen deutlich unterschiedliche Emis-

sionswerte erhalten, wobei 24 Stunden nach der Kondensation die Formaldehyd-Emission den höchsten Wert erreicht.

Durch eine 14-tägige Klimatisierung der Proben wird nochmals eine Reduzierung der Formaldehyd-Emission erreicht, wobei Probe 2 und 4 gleiche Emissionswerte zeigen.

In diesem Kapitel wurde die Formaldehyd-Emission unter dem Gesichtspunkt der Zeit betrachtet. Zum einen ist der Einfluß des Zeitpunktes der Probenahme erörtert worden, zum anderen wurde die Emission über einen längeren Zeitraum (52 Tage) bestimmt. Die Lagerung der Proben, ob hängend oder gerollt gelagert, übt ebenfalls einen Einfluß auf die Formaldehyd-Emission aus. Und wie groß der Einfluß der Klimatisierung vor einer Messung ist, kommt sehr deutlich in den Tabellen 7 und 9 zum Ausdruck. Die Proben, die z. B. nach den verschiedenen Produktionsschritten entnommen wurden, zeigen bei Messungen im Anlieferungszustand stark voneinander abweichende Emissionswerte, während nach einer Klimatisierung ähnliche Emissionswerte erhalten werden.

Um den momentanen Zustand der Formaldehyd-Emission einer Probe zu erfassen, sollte mindestens ein 24-stündiges Auslüften bzw. Klimatisieren der Proben erfolgen, damit für alle gemessenen Proben die gleichen Voraussetzungen geschaffen werden.

Um jedoch die Ausgleichskonzentration einer Probe bestimmen zu können, reicht es nicht aus, die Proben 24 Stunden zu klimatisieren. In der Abbildung 9, in der der zeitliche Verlauf der Emission über 52 Tage dargestellt ist, wird deutlich, daß der Bereich der Ausgleichskonzentration nach ca. 7 Tagen erreicht ist. Daher sollte zur Bestimmung der Ausgleichskonzentration die Probe vor der Messung 7 Tage klimatisiert werden.

6.5 Vergleich der Formaldehyd-Emissions-Messungen in verschiedenen Prüfräumen

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Prüfräume (siehe Kapitel 5.3.1) zur Bestimmung der Formaldehyd-Emission eingesetzt. Aus diesem Grund ist es von Bedeutung, ob eine Korrelation zwischen den einzelnen Prüfräumen bei Einhaltung der wichtigsten Parameter (Klima, Luftwechsel, Beladung) besteht.

6.5.1 Korrelation zwischen Exsikkator und Gasanalyse-Apparatur

Fast alle Untersuchungen zur Bestimmung der Formaldehyd-Emission wurden parallel im Exsikkator und in der Gasanalyse-Apparatur durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Meßreihe resultieren aus Messungen, die an den unterschiedlichsten Versuchsmaterialien durchgeführt wurden. Die wichtigsten Parameter für die Formaldehyd-Emissions-Messungen müssen hierbei konstante Werte aufzeigen. In der Abbildung 14 ist die Korrelation der Raumluftmessung zwischen dem Exsikkator und der Gasanalyse-Apparatur dargestellt.

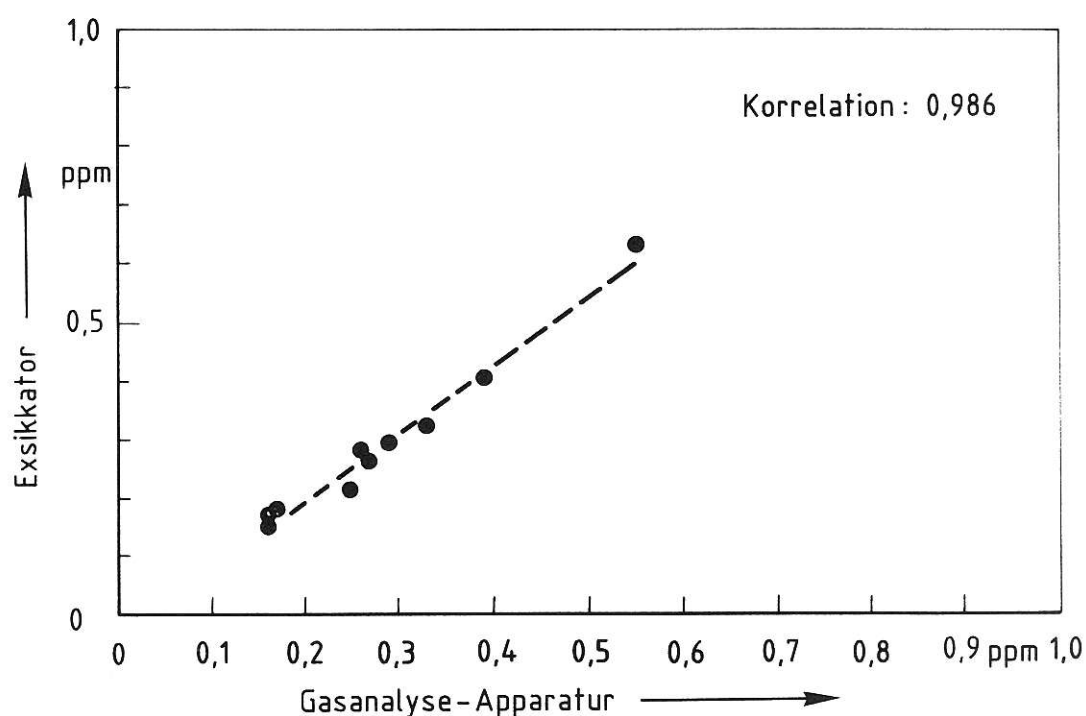


Abb. 14: Korrelation der Raumluftmessung zwischen Exsikkator und Gasanalyse-Apparatur (Raumbelastungsniveau = konstant)

Einige Untersuchungen wurden gezielt mit unterschiedlichen Parametern und daraus resultierend mit nicht vergleichbarem Raumbelastungsniveau durchgeführt. Die Abbildung 15 zeigt die unbefriedigende Korrelation.

Abschließend läßt sich feststellen, daß zwischen dem Exsikkator und der Gasanalyse-Apparatur eine gute Korrelation besteht, wenn alle wichtigen Parameter wie Beladung, Luftwechsel und insbesondere das Raumbelastungsniveau die gleichen Werte aufweisen.

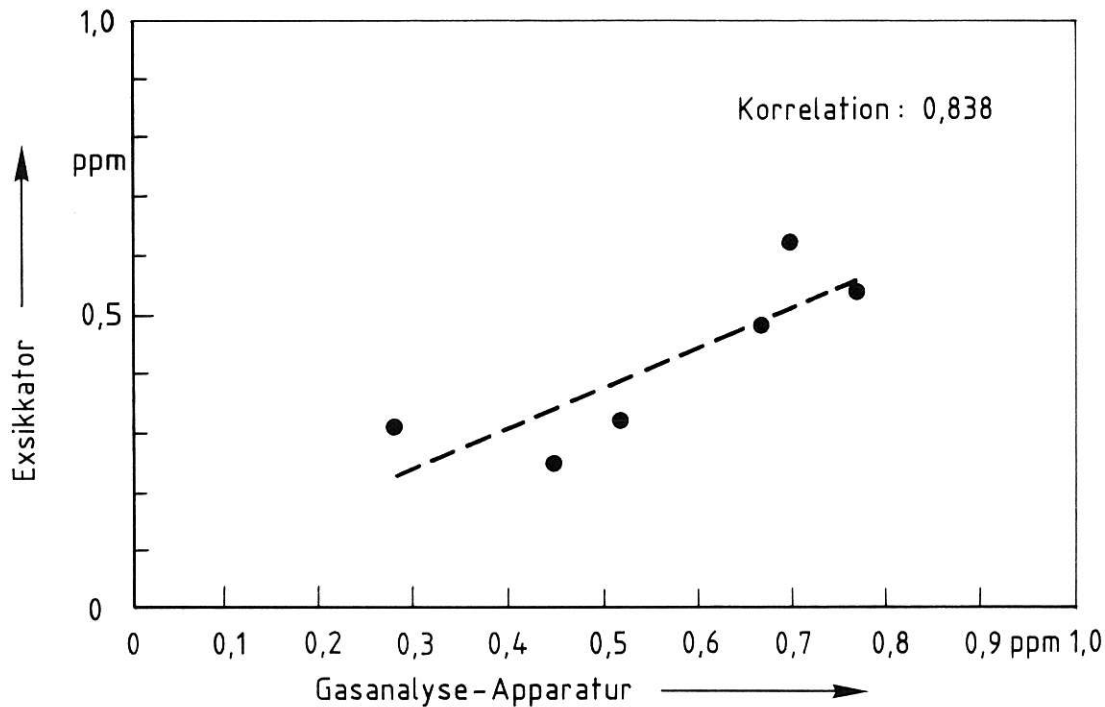


Abb. 15: Vergleich der Raumluftmessung zwischen Exsikkator und Gasanalyse-Apparatur (Raumbelastungsniveau ist verschieden)

6.5.2 Korrelation zwischen der 1 m³-Kammer und dem Exsikkator bzw. der Gasanalyse-Apparatur

Die Emissions-Messung nach der Exsikkator-Methode wird als Laborprüfmethode dargestellt, während der 1 m³-Prüfraum die Praxisnähe simuliert.

Der Vergleich Exsikkator zur Gasanalyse-Apparatur war aufgrund der ähnlich großen Prüfraumvolumina leicht zu erstellen. Hier stehen sich jedoch zwei stark von ihrer Größe abweichende Prüfräume gegenüber. Die Parameter anzugleichen gelang aus meßtechnischen Gründen nicht. Die Bedingungen wurden jedoch so gewählt, daß das Raumbelastungsniveau, das Verhältnis von Luftwechsel und Beladung, konstant ist.

Tab. 10: Parameter der 1 m³-Kammer bzw. des Exsikkators

Parameter	1 m ³ -Prüfraum	Exsikkator
Prüfraumvolumen	1000 l	20 l
Volumenstrom	500 l/h	60 l/h
Luftwechsel	0,5 m ² /m ³	3 h ⁻¹
Beladung	0,5 m ² /m ³	3 m ² /m ³
Raumbelastungsniveau	1 m/h	1 m/h

In der nachstehenden Graphik (Abb. 16) ist die Korrelation zwischen diesen beiden Prüfräumen dargestellt. Auch hier ergibt sich bei konstantem Raumbelastungsniveau eine sehr gute Korrelation ($r = 0,989$).

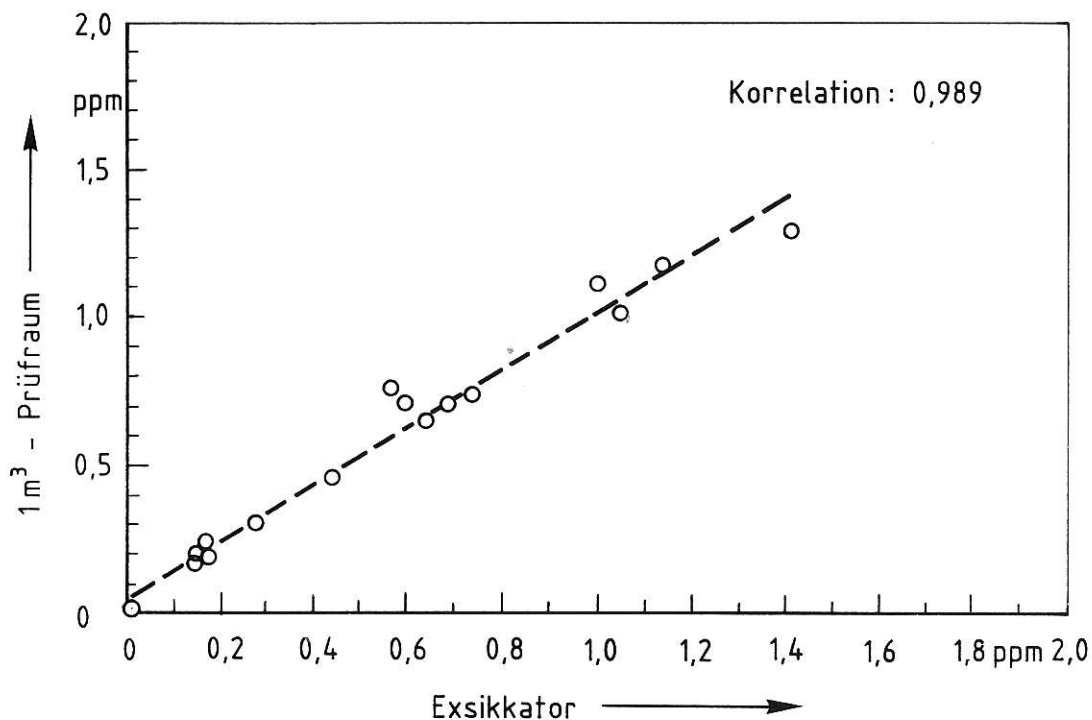


Abb. 16: Korrelation der Formaldehyd-Emission zwischen 1 m³-Prüfraum und Exsikkator (Raumbelastungsniveau konstant)

6.5.3 Vergleichende Formaldehyd-Emissions-Messungen in Prüfräumen verschiedener Größen

An zwei ausgewählten Versuchsmaterialien, einem Gewebe aus Viskose und einem Samt, wurden parallele Untersuchungen in vier Prüfräumen verschiedener Größen durchgeführt:

- a) 12 m³
- b) 1 m³
- c) Exsikkator (0,02 m³)
- d) Gasanalyse-Apparatur (0,0125 m³)

Das Viskose-Gewebe wurde lediglich über einen Zeitraum von 98 Stunden gemessen; die zweite Probe (Samt) wurde bis zu 242 Stunden parallel in diesen Prüfräumen gemessen.

Die Messungen in den Prüfräumen a) und b) wurden annähernd unter den Bedingungen, die in der ETB-Richtlinie beschrieben sind,

durchgeführt. Die Untersuchungen in c) bzw. d) wurden nach DIN 55 666/Entwurf ausgeführt.

Die nachstehende Tabelle gibt einen Überblick über die Parameter, die in dem jeweiligen Prüfraum vorliegen.

Tab. 11: Parameter der Prüfräume

Parameter	12 m ³ -Kammer	1 m ³ -Kammer	Exsikkator	Gasanalyse-App.
Volumen	12 m ³	1 m ³	20 l	12,5 l
Volumenstrom	12 m ³ /h	1 m ³ /h	60 l/h	38 l/h
Luftwechsel	1 h ⁻¹	1 h ⁻¹	3 h ⁻¹	3 h ⁻¹
Beladung	1 m ² /m ³	1 m ² /m ³	3 m ² /m ³	3 m ² /m ³
Raumbelastungs- niveau	1 m/h	1 m/h	1 m/h	1 m/h

Klimatisierung jeweils 24 h bei 20 °C und 65 % rel. Feuchte

Die Abbildung 17 zeigt über den gesamten Verlauf eine gute Übereinstimmung der Meßwerte aller vier Prüfräume.

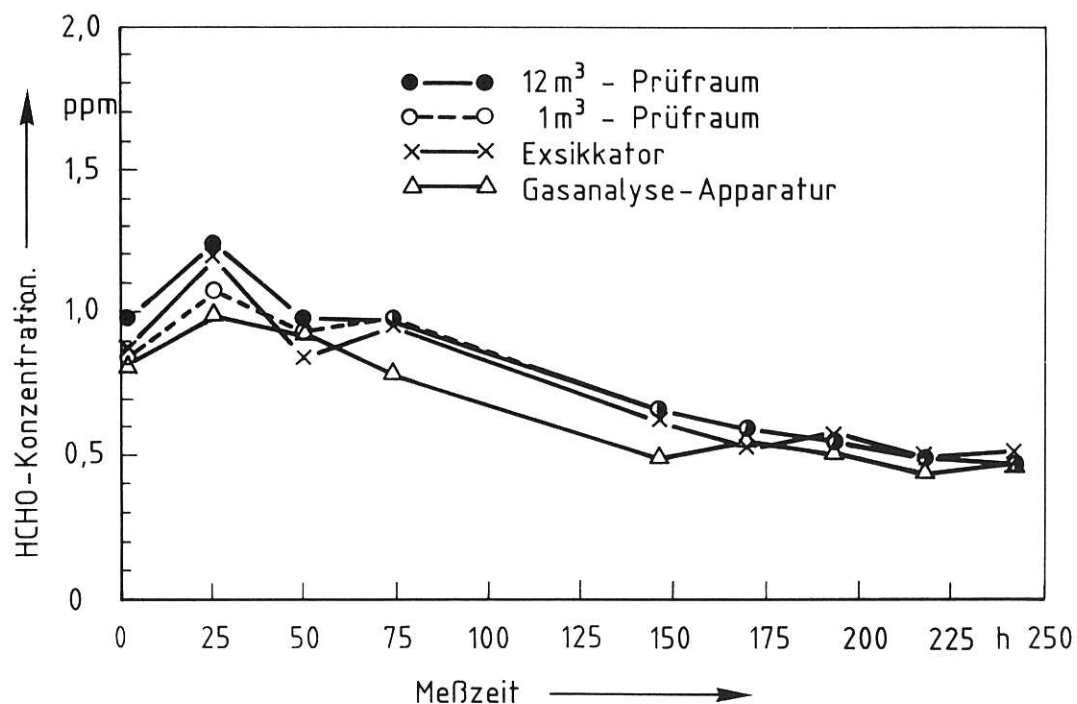


Abb. 17: Formaldehyd-Emission, ermittelt in Prüfräumen verschiedener Größen

Die Untersuchung sowie die graphische Darstellung bringt sehr deutlich die gute Übereinstimmung zwischen den Prüfräumen unter Berücksichtigung der Parameter zum Ausdruck. Die Korrelationskoeffizienten zwischen den Messungen in der 12 m³-Kammer und den anderen Prüfräumen lagen bei $r = 0,95$ (1 m³-Kammer), $r = 0,98$ (Exsikkator) und $r = 0,96$ (Gasanalyse-Apparatur).

Bisher wurden die Formaldehyd-Emissions-Messungen nach der ETB-Richtlinie in der 40 m³-Prüfkammer durchgeführt; neuere noch nicht veröffentlichte Ergebnisse schreiben eine Prüfkammer mit einer Prüfraumgröße von mindestens 12 m³ vor.²⁹

In DIN 55 666/Entwurf wird ein Exsikkator mit einem Volumen von von 20 l als Prüfraum für Formaldehyd-Emissionen beschrieben. Untersuchungen in der Gasanalyse-Apparatur nach DIN 52 368 werden ebenfalls für Formaldehyd-Emissions-Messungen herangezogen.

In einigen Veröffentlichungen sind Korrelationen zwischen der 1 m³-Kammer und der 20 m³-Kammer dargestellt worden⁵. Diese Aufzählung soll zum Ausdruck bringen, daß zwar viele Untersuchungen über die Formaldehyd-Emission durchgeführt werden, aber jede Institution auf seine zur Verfügung stehenden Prüfräume zurückgreift.

Aus diesem Grund wurden Emissions-Messungen in vier verschiedenen großen Prüfräumen durchgeführt. In den Kapiteln 6.5.1 und 6.5.2 wurden die guten Korrelationen zwischen jeweils zwei Prüfräumen ermittelt. In diesem Kapitel konnte eine gute Korrelation zwischen allen vier Prüfräumen unter Einhaltung der wichtigsten Parameter Beladung, Luftwechsel und Raumbelastungsniveau bestätigt werden.

6.6 Einfluß verschiedener Parameter auf die Formaldehyd-Emission

Bisher wurde stets darauf hingewiesen, daß die Einhaltung der Parameter Beladung, Luftwechsel und Luftfeuchte wichtige Faktoren für vergleichende Messungen sind. In diesem Kapitel soll der Einfluß dieser Parameter näher untersucht werden.

6.6.1 Beladung

Die Beladung a ist die auf das Volumen des Prüfraumes bezogene emittierende Probenoberfläche.

$$a = \frac{A}{V}$$

a Beladung, in m^2/m^3 (m^{-1})

A Probenoberfläche, in m^2

V Volumen des Prüfraumes, in m^3

Die Versuche zeigen, daß die Raumbeladung eine Beziehung zur Formaldehyd-Emission aufweist; eine größere Raumbeladung erhöht die Raumluft-Konzentration. Eine eindeutige Beziehung zwischen Beladung und der Formaldehyd-Emission ließ sich jedoch nicht erkennen.

Bei einigen Geweben bzw. Teppichen führt eine Verdoppelung der Beladung zu einer Verdoppelung der Formaldehyd-Emission. Andere Proben wiederum weisen bei Verdoppelung der Beladung nur eine Erhöhung der Formaldehyd-Emission um den Faktor 1,6 auf. Diese Unstimmigkeiten treten in den verschiedenen Prüfräumen auf.

Die Erhöhung der Formaldehyd-Emission um den Faktor 1,6 bei Verdoppelung der Beladung wird für die Spanplatten als allgemein gültig angegeben. Dies wurde bei einer Anhörung von Sachverständigen im November 1987 dargestellt, die von dem Bundesgesundheitsamt, zusammen mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, initiiert wurde.

Warum diese Eindeutigkeit bei den Heimtextilien nicht gegeben ist, kann mit der verschiedenartigen Oberflächenbeschaffenheit erklärt werden.

6.6.2 Relative Luftfeuchtigkeit

Eine Erhöhung der Luftfeuchte bzw. der Temperatur bewirkt eine verstärkte Hydrolyse des Formaldehyds auf dem Gewebe und somit eine Erhöhung der Formaldehyd-Emission. Ausgehend von diesem Grundgedanken wurde zunächst die Formaldehyd-Emission an vier verschiedenen Textil-Proben bei drei verschiedenen Klimaten bestimmt:

- a) 23 °C und 50 % r. F. = 10,3 g Wasser pro m³ Luft
- b) 20 °C und 65 % r. F. = 11,2 g Wasser pro m³ Luft
- c) 25 °C und 60 % r. F. = 13,8 g Wasser pro m³ Luft

Beim Betrachten der dargestellten Klimate scheinen die Unterschiede nur geringfügig zu sein, die tatsächlichen Unterschiede treten in den absoluten Werten der Luftfeuchtigkeit hervor (Differenz von a zu c = 3,5 g Wasser pro m³ Luft).

In der Graphik (Abb. 18) sind die Formaldehyd-Emissionen, die in der Gasanalyse-Apparatur nach 18-stündiger Messung ohne vorherige Klimatisierung der Proben erhalten wurden, dargestellt. Die geringfügigen Unterschiede zwischen den Klimaten a und b schlagen sich ebenfalls nur in gering voneinander abweichenden Emissionswerten nieder. Größere klimatische Unterschiede zeigen deutlich eine höhere Formaldehyd-Emission (vergl. a und c).

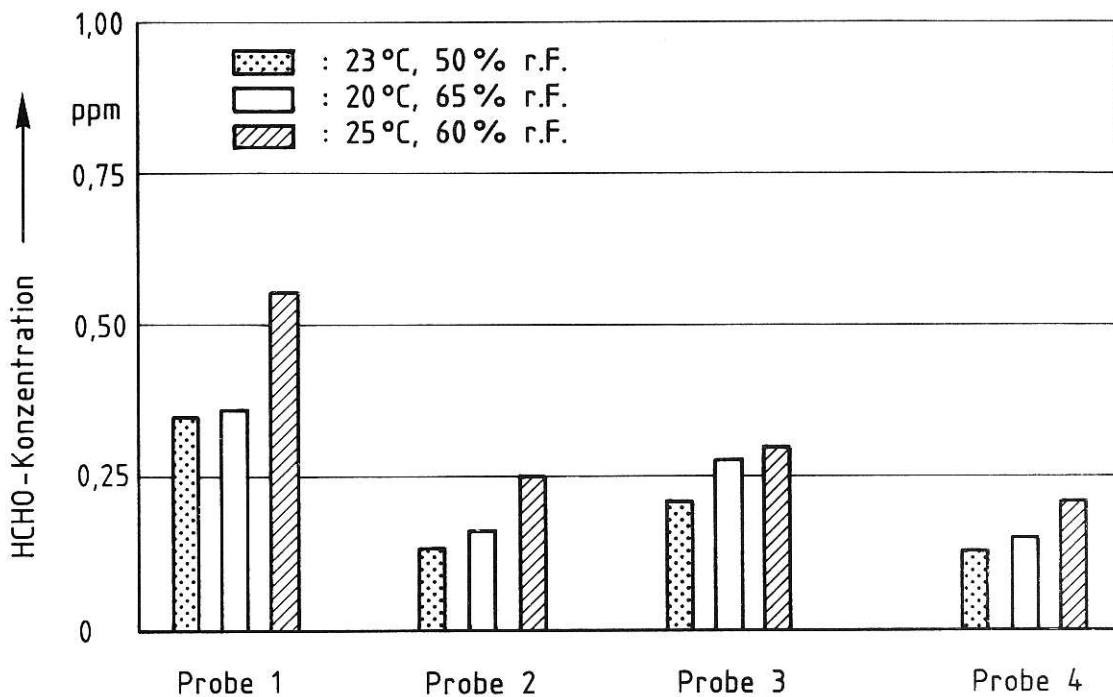


Abb. 18: Formaldehyd-Emission, ermittelt bei verschiedenen Klimaten

Um die Abhängigkeit der Formaldehyd-Emission von der relativen Luftfeuchtigkeit zu ermitteln, wurden an vier verschiedenen Proben (3 Viskose-Gewebe, 1 Samt) Messungen bei konstanter Temperatur unter Variation der relativen Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die Messungen erfolgten ebenfalls in der Gasanalyse-Apparatur. Die Formaldehyd-Emission wurde im Bereich von 35 %

bis 85 % relativer Luftfeuchte, bei einer Temperatur von 20 °C ermittelt.

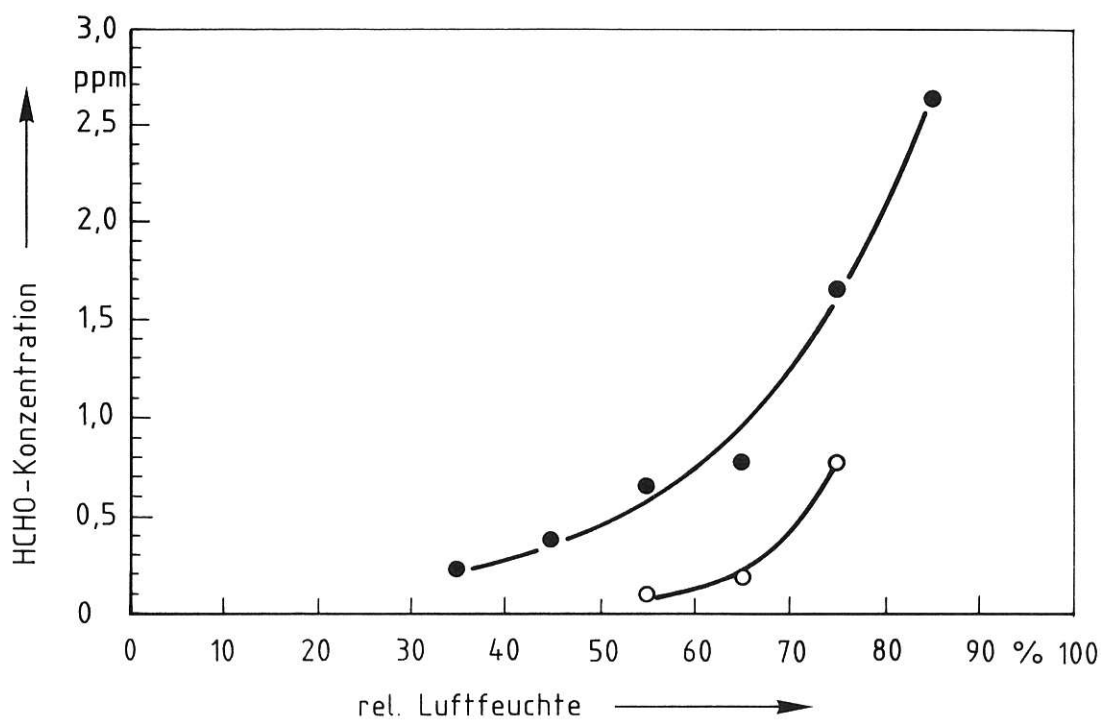


Abb. 19: Formaldehyd-Emission als Funktion der relativen Luftfeuchte von Proben, die einen exponentiellen Anstieg der Formaldehyd-Emission bewirken

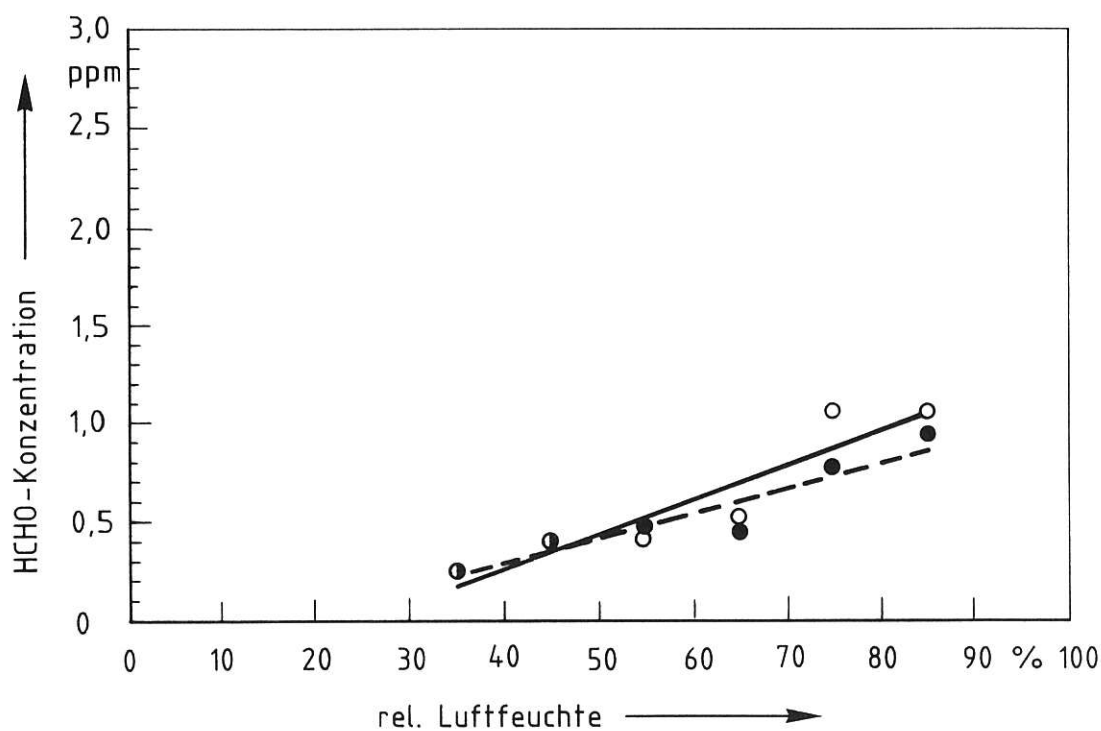


Abb. 20: Formaldehyd-Emission als Funktion der relativen Luftfeuchte von Proben, die eine lineare Beziehung zur Luftfeuchte zeigen

Bei den Untersuchungen wurden zwei verschiedenartige Kurvenverläufe erhalten. Im ersten Fall ist ein exponentieller Anstieg der Formaldehyd-Emission mit zunehmender Luftfeuchtigkeit zu beobachten, während im zweiten Fall ein linearer Zusammenhang zwischen Emission und Luftfeuchte aufgezeigt werden kann. In den Abbildungen 19 und 20 sind beide Kurvenverläufe dargestellt. Der Grund für die verschiedenen Kurvenverläufe muß unter dem Aspekt der unterschiedlichen Ausrüstungsbedingungen gesehen werden.

6.6.3 Luftwechselrate

Die Luftwechselrate n gibt an, wie oft die Luft im Prüfraum je Stunde gewechselt wird.

$$n = \frac{V_L}{t \cdot V}$$

Hierbei bedeuten:

n Luftwechselrate, in h^{-1}

V_L Volumen, in m^3 , der durch den Prüfraum gesaugten Luft

t Prüfzeit, in h

V Volumen, in m^3 , des Prüfraumes

Die Luftwechselrate steht in Beziehung mit dem Volumenstrom, eine Erhöhung des Volumenstromes hat eine Erhöhung des Luftwechsels zur Folge. Die Prüfraumgröße beschränkt lediglich den Bereich der Luftwechselrate für den jeweiligen Prüfraum.

Zunächst wurden zwei Versuche im Exsikkator durchgeführt, bei denen eine Variation des Volumenstromes unter verschiedenen Gesichtspunkten erfolgte. Beide Versuche wurden bei einem Klima von 20 °C und 65 % rel. Feuchte, ohne vorherige Klimatisierung der Textil-Proben (Baumwoll-Gewebe), durchgeführt. Im ersten Fall (a) wurde die Beladung im gleichen Verhältnis wie der Volumenstrom verändert, so daß das Raumbelastungsniveau stets konstant war; es wurden gleiche Emissionswerte erwartet. Im zweiten Fall (b) wurden die Messungen stets mit der gleichen Beladung durchgeführt, somit konnte ein konstantes Raumbelastungsniveau ausgeschlossen werden, was sich in unterschiedlichen Emissionswerten ausdrückt.

In der Tabelle 12 sind die wichtigsten Parameter sowie die Emissionswerte wiedergegeben.

Tab. 12: Formaldehyd-Emission als Funktion der Luftwechselrate

	Volumenstrom (l/h)	Luftwechsel (h ⁻¹)	Beladung (m ² /m ³)	Raumbelastungs- niveau (m/h)	Formaldehyd- Emission (ppm)
a)	50	2,4	4	0,6	0,34
	75	3,6	6	0,6	0,34
	100	4,8	8	0,6	0,33
b)	45	2,3	3	0,8	0,55
	60	3,0	3	1,0	0,44
	65	3,3	3	1,1	0,38
	80	4,0	3	1,3	0,31

In der Abbildung 21 ist die Formaldehyd-Emission als Funktion der Luftwechselrate, unter Berücksichtigung der oben genannten Gesichtspunkte dargestellt.

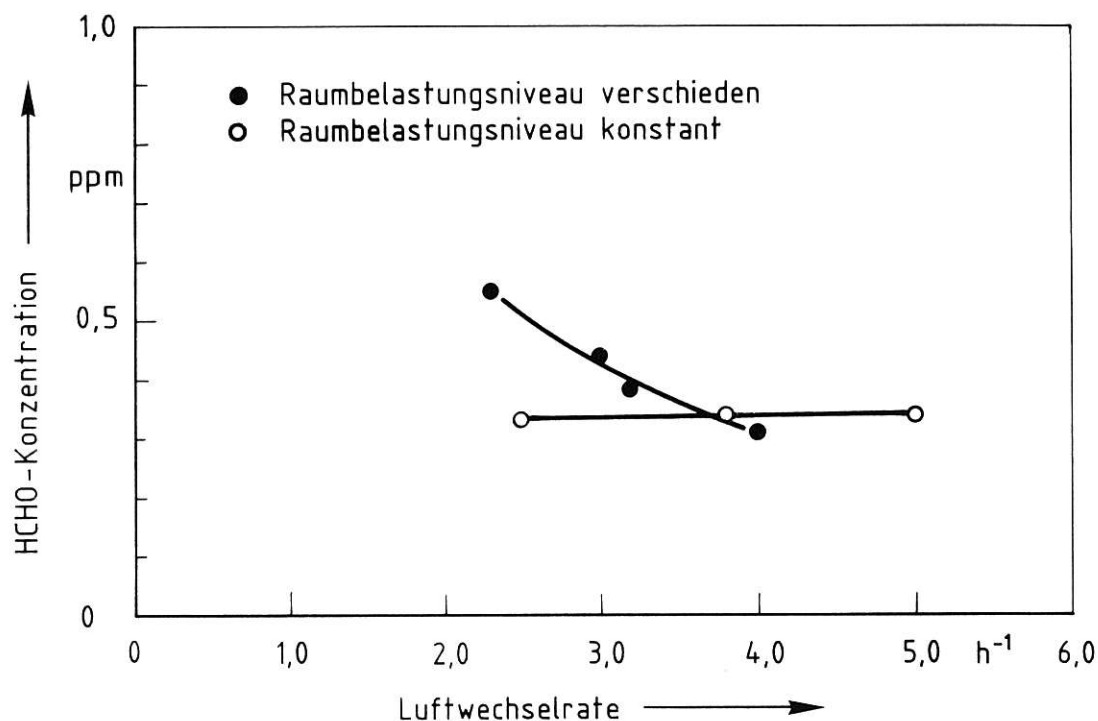


Abb. 21: Formaldehyd-Emission als Funktion der Luftwechselrate

Als Ergebnis kann festgehalten werden, daß die Veränderung der Luftwechselrate, bei Konstanthaltung des Raumbelastungsniveaus, keinen Einfluß auf die Formaldehyd-Emission hat; es wurden stets gleiche Konzentrationen ermittelt.

Wird mit der Luftwechselrate auch das Raumbelastungsniveau verändert (konstante Beladung), kann eine exponentielle Beziehung zwischen Luftwechselrate und Formaldehyd-Emission aufgestellt werden.

Um diese Beziehung noch deutlicher zum Ausdruck zu bringen, erfolgte ein weiterer Versuch.

Eine Probe wurde parallel in zwei Prüfräumen (1 m³-Kammer und Exsikkator) gemessen. Das Gewebe wurde vor der Untersuchung 24 Stunden klimatisiert (20 °C und 65 % rel. Feuchte), die Beladung wurde konstant gehalten. Aufgrund der verschiedenen großen Prüfräume konnten aus meßtechnischen Gründen nicht gleiche Luftwechselraten eingestellt werden. Im 1 m³-Prüfraum wurde der Bereich von 0,5 bis 1,0 pro Stunde gewählt, im Exsikkator lagen die Werte der Luftwechselzahl zwischen 1,5 und 4,0 pro h.

In der Tabelle 13 sind die Parameter sowie die Emissionswerte wiedergegeben.

Tab. 13: Formaldehyd-Emission als Funktion der Luftwechselrate, ermittelt in zwei verschiedenen Prüfräumen

Volumenstrom (l/h)	Luftwechsel (h ⁻¹)	Beladung (m ² /m ³)	Raumbelastungs- niveau (m/h)	Formaldehyd- Emission (ppm)
1 m ³ -Prüfraum:				
500	0,5	0,5	1,0	0,27
600	0,6	0,5	1,2	0,22
700	0,7	0,5	1,4	0,18
800	0,8	0,5	1,6	0,18
1000	1,0	0,5	2,0	0,18
Exsikkator:				
30	1,5	3	0,5	0,46
40	2,0	3	0,7	0,37
50	2,5	3	0,8	0,30
60	3,0	3	1,0	0,27
70	3,5	3	1,2	0,25
80	4,0	3	1,3	0,20

Die Graphik (Abb. 22) zeigt auch hier bei konstanter Beladung, unabhängig von der Prüfraumgröße, eine exponentielle Beziehung zwischen Luftwechselrate und Formaldehyd-Emission.

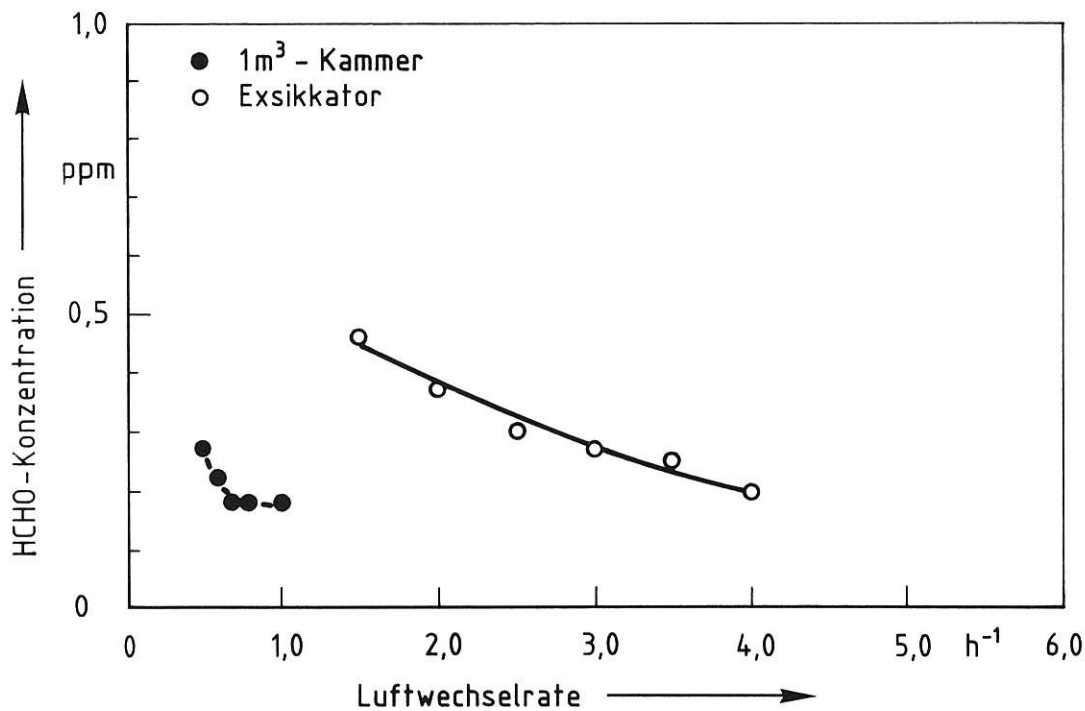


Abb. 22: Formaldehyd-Emission als Funktion der Luftwechselrate

In diesem Kapitel wurde gezeigt, daß die Beladung, die relative Luftfeuchte und die Luftwechselrate einen unterschiedlichen Einfluß auf die Formaldehyd-Emission haben.

Eine hohe Luftfeuchte bewirkt durch eine verstärkte Hydrolyse eine Erhöhung der Raumluft-Konzentration. Eine größere Raumbeladung erhöht ebenfalls die Emissionswerte, während eine höhere Luftwechselzahl die Raumluft-Konzentration verringert.

Welchen Einfluß die Parameter Beladung und Luftwechsel untereinander haben, ist in einer weiteren Graphik wiedergegeben.

In der Abbildung 23 ist die Formaldehyd-Konzentration eines Raumes in Abhängigkeit von der Raumbeladung und der Luftwechselzahl dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die erhöhte Raumluft-Konzentration mit steigender Raumbeladung durch eine Vergrößerung der Luftwechselzahl kompensiert werden kann.

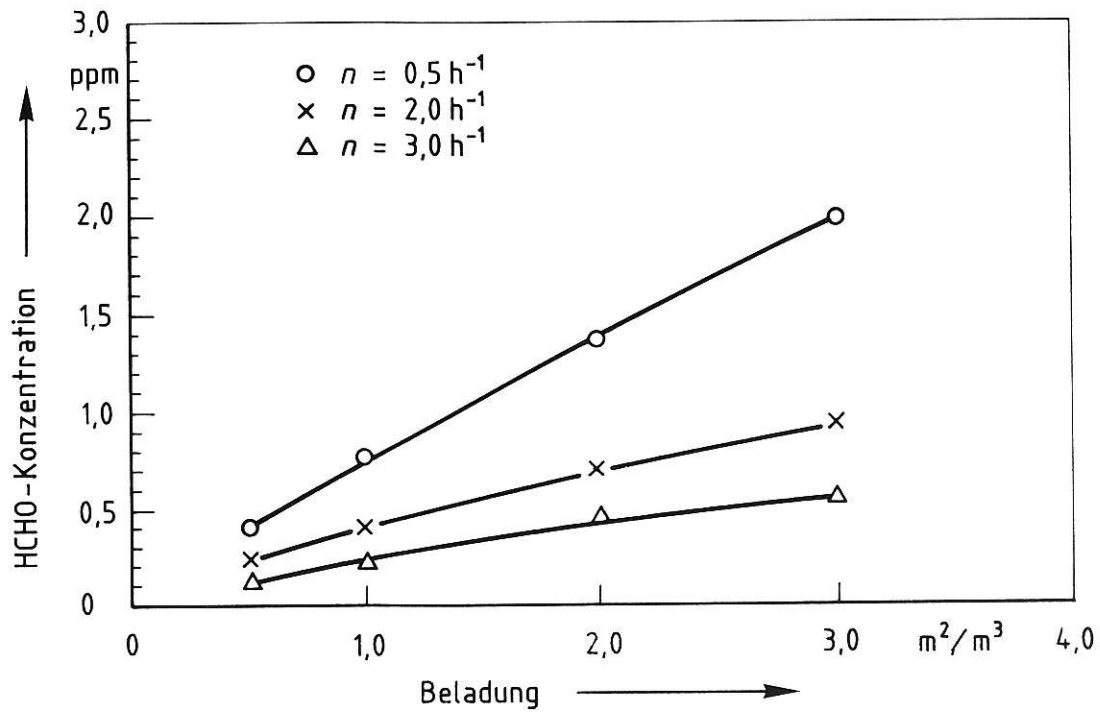


Abb. 23: Formaldehyd-Konzentration eines Raumes in Abhängigkeit von Raumbeladung und Luftwechselzahl

7. Kinetik der Formaldehyd-Abgabe von Textilien

Die Gehalte an freiem und abspaltbarem Formaldehyd in Textilien, ermittelt nach den verschiedenen Analyseverfahren, sind momentane Ergebnisse, die dem Warenzustand zum Zeitpunkt der Analyse entsprechen und keine Charakterisierung der Formaldehyd-Abgabe über diesen Zeitpunkt hinaus, erlauben. Eine Charakterisierung der Probe wäre jedoch nach Kenntnis der Abspaltungskinetik möglich.

Die Abspaltungskinetik läßt sich folgendermaßen formulieren:

$$\frac{dc}{dt} = k (c_a - c)$$

d. h., die Geschwindigkeit der Formaldehyd-Abspaltung dc/dt ist proportional dem jeweiligen Abspaltungspotential $(c_a - c)$, wobei c_a die Konzentration des abspaltbaren Formaldehyds in der Analysenprobe und c die Konzentration des unter den Analysenbedingungen abgespaltenen Formaldehyds ist.

Die Formaldehyd-Abgabe läuft im wesentlichen in zwei überlagerten Reaktionen ab. Dies wurde 1985 in einer Arbeit am Beispiel eines mit Dimethyloldihydroxyethylen ausgerüsteten Baumwoll-Gewebes beschrieben³⁰. In einem schnell ablaufenden Prozeß wird der freie und acetalisch gebundene Formaldehyd abgegeben, und in einem langsamer ablaufenden Prozeß erfolgt die Abspaltung von Formaldehyd aus den N-Methylolgruppen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist von der Hydrolysestabilität der nicht umgesetzten $-N-CH_2OH(R)$ -Gruppen der Vernetzer und von der Aktivierungsenergie der Abspaltungsreaktion abhängig, also von der chemischen Zusammensetzung des Vernetzers.

Unter den Randbedingungen der AATCC 112-Testmethode wurde die Formaldehyd-Abgabe an verschiedenen Textilien bei 49 °C nach verschiedenen Zeitabständen untersucht.

Die Abbildung 24 zeigt den Verlauf der Formaldehyd-Abspaltung an drei Proben über einen Zeitraum von 52 Stunden. Die unterschiedlichen Kurvenverläufe charakterisieren die verschiedenen Ausrüstungsprozesse. Ein hoher Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bedeutet eine geringe Hydrolysestabilität des Vernetzers.

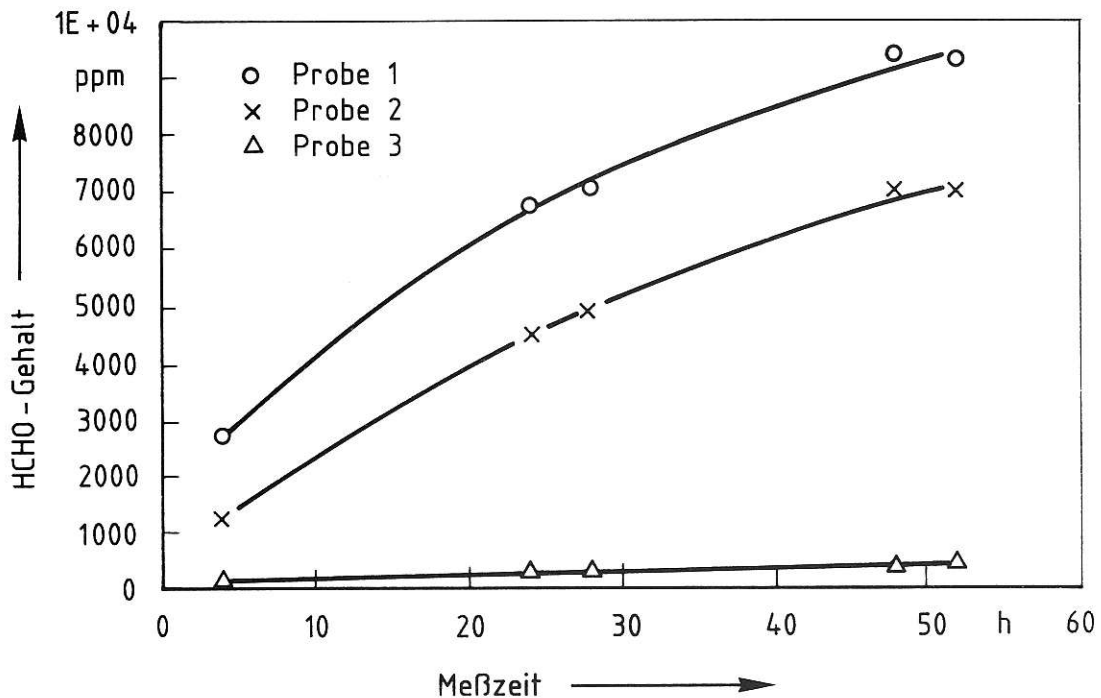


Abb. 24: Kinetik der Formaldehyd-Abgabe verschiedener Textilien

Die Proben 1 und 2 zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf, sie unterscheiden sich jedoch in ihren Formaldehyd-Gehalten. Die Abspaltung des Formaldehyds der dritten Probe nimmt dagegen einen anderen Kurvenverlauf.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k , die bei den ersten beiden Proben einen hohen Wert aufweist, läßt die Schlußfolgerung zu, daß bei der Produktion dieser Proben Vernetzer verwendet wurden, deren Hydrolysestabilität gering ist, bzw. ein hoher Anteil an hydrolysierbaren Gruppen vorliegt.

Die Ausrüstung der dritten Probe muß anderer Art gewesen sein, was durch den Kurvenverlauf der Abspaltungskinetik bestätigt wird. Der Anteil an hydrolysierbaren Gruppen ist gering und der eingesetzte Vernetzer zeigt eine höhere Hydrolysestabilität.

8. Zusammenfassung

Um einen Überblick über das Ausmaß der Formaldehyd-Abgabe von Heimtextilien zu erhalten, wurde ein repräsentativer Querschnitt dem Handel entnommen und untersucht (Stand 1986).

Aufgrund fehlender Erfahrung über die Bestimmung der Formaldehyd-Emission im Heimtextil-Bereich basierten anfänglich die Formaldehyd-Emissions-Messungen auf der Grundlage der Spanplatten-Norm DIN 52 368 bei einem Klima von 60 °C und ca. 2 % rel. Feuchte. Unter diesen Meßbedingungen lag der Anteil der Formaldehyd emittierenden Proben bei 8 %. Wurde das Klima dem Norm-Klima für Textilprüfungen - 20 °C und 65 % r. F. - angepaßt, dies entspricht einem in Wohnräumen realistischen Klima, so gaben ca. 20 Prozent der Proben Formaldehyd an die Raumluft ab. Durch die öffentliche Diskussion über die Formaldehyd-Belastung wird jedoch der Anteil der formaldehydhaltigen bzw. Formaldehyd emittierenden Textilien in den letzten Jahren abgenommen haben.

Wie bereits von anderen Autoren angegeben, besteht keine Korrelation zwischen dem gebundenen und hydrolysierbaren Formaldehyd zu dem an die Raumluft abgegebenen Formaldehyd. Dies gilt sowohl für den "freien" Formaldehyd nach DIN 54 260, als auch für den abspaltbaren Formaldehyd-Gehalt nach Japan LAW 112-1973. Die Formaldehyd-Emission an die Raumluft muß daher als solche gemessen werden.

Wegen der großen aktiven Oberfläche von Textilien war zu erwarten, daß - im Gegensatz z. B. von Holzwerkstoffen - unmittelbar nach dem Produktionsende keine reproduzierbaren Ergebnisse zu erhalten sind. Die Untersuchungen im Anlieferungszustand bestätigten diese Annahme.

Formaldehyd emittierende Textilien zeigen durch die Klimatisierung bzw. Lüftung in ihrem zeitlichen Verlauf eine deutliche Abnahme der Formaldehyd-Konzentration. Die größte Abnahme der Emission erfolgt innerhalb der ersten Woche. Nach etwa 7 Tagen ist die Formaldehyd-Abgabe so weit abgesunken, daß man in den Bereich der Ausgleichskonzentration gelangt. Die Ausgleichskonzentration ist der in einem bestimmten zeitlichen Abstand

wiederholt gemessene gleiche Meßwert. Für dessen Bestimmung ist eine Lüftung durch Klimatisieren zweckmäßig, da andernfalls die Meßzeit sehr lang ist.

Dieser Effekt des Auslüftens kann auch bei der Verarbeitung auftreten, aber andererseits nicht bei einer Lagerung z. B. auf Rolle. Ebenso wie die Klimatisierung der Proben führt eine vor der Messung durchgeführte Waschbehandlung der Proben zu einer Reduzierung der Formaldehyd-Emission.

Der Einfluß der Beladung des Prüfraumes wurde ebenso wie der Einfluß der Luftwechselrate aufgezeigt. Ist aber das Verhältnis von Luftwechselrate zu Beladung, d. h. das Raumbelastungsniveau konstant, sind die Ergebnisse auch zwischen großen und sehr kleinen Prüfräumen praktisch gleich. Die Korrelationskoeffizienten lagen in jedem Fall über 0,9.

Die eingesetzten Prüfräume waren

- a) Gasanalyse-Apparatur (12,5 l)
- b) Exsikkator (20 l)
- c) 1 m³-Prüfraum
- d) 12 m³-Prüfraum

Wird das Raumbelastungsniveau festgelegt, werden nicht nur in einem Prüfraum von 1 m³ sondern auch in noch kleineren Prüfräumen z. B. in einem Exsikkator nach DIN E 55 666 die gleichen Ergebnisse wie in einem großen Raum erhalten. Dies ist hinsichtlich des notwendigen Prüfaufwandes entscheidend.

Von entscheidendem Einfluß auf die Formaldehyd-Abgabe ist die Luftfeuchtigkeit. Mit der Erhöhung der Feuchtigkeit steigt die Hydrolyse und damit die Emission. Messungen unter sehr trockenen Bedingungen führen zu einer geringen Formaldehyd-Emission.

Für ein reproduzierbares Bestimmungsverfahren wird daher die Formaldehyd-Emission in einer 1 m³-Kammer oder in einem Exsikkator in Anlehnung an DIN E 55 666 unter folgenden Bedingungen vorgeschlagen:

- 1) 1 m³-Kammer

Prüfraumgröße	1 m ³
Raumtemperatur	20 °C \pm 1 °C

Relative Luftfeuchte	65 % \pm 3 %
Luftwechsel	0,5 pro h \pm 10 %
Raumbeladung	0,5 m ² /m ³
Probenanordnung	Allseitig gleichmäßig luftumspült Probenmaterial hängend angeordnet
Analysen-Verfahren	Acetylaceton-Methode

2) Exsikkator

Prüfraumgröße	20 l
Raumtemperatur	20 °C \pm 1 °C
Relative Luftfeuchte	65 % \pm 3 %
Luftwechsel	3 pro h \pm 5 %
Raumbeladung	3 m ² /m ³
Probenanordnung	Allseitig gleichmäßig luftumspült Probenmaterial hängend angeordnet
Analysen-Verfahren	Acetylaceton-Methode

Die Vorbehandlung der Proben sowie die Meßzeit sind bei beiden Prüfräumen gleich; es wird ein 7-tägiges Klimatisieren der Proben vor der Messung vorgeschlagen. Das Probenmaterial wird in dem jeweiligen Prüfraum hängend angeordnet. Eine Luftumwälzung wird durch Radiallüfter in entsprechender Größe zum Prüfraum erreicht.

Die anschließende Messung wird derart durchgeführt, daß pro Tag mindestens während einer Stunde die Luft für die Analyse zur Formaldehyd-Bestimmung entnommen wird. Die Untersuchung erfolgt so lange, bis die Ausgleichskonzentration der Probe erreicht ist. Die Ausgleichskonzentration von Formaldehyd in der Luft des Prüfraumes ist dann erreicht, wenn drei aufeinanderfolgende Meßwerte sich um 0,02 ppm oder weniger unterscheiden. Wird die Ausgleichskonzentration nach 10 Tagen noch nicht erreicht, so gilt der nach 10 Tagen gemessene Wert.

Befindet sich der Prüfraum in einem Klimaraum, kann die Klimatisierung über dessen Raumluft erfolgen; dabei muß der Formaldehyd-Gehalt der Raumluft als Blindwert erfaßt werden bzw. die Raumluft muß zur Entfernung des eventuell vorhandenen Formaldehyds über destilliertem Wasser gewaschen werden und anschließend entsprechend der erforderlichen relativen Feuchte neu eingestellt werden.

Unabhängig welches Meßverfahren gewählt wird, ist darauf zu achten, daß die Vergleichbarkeit mit anderen Werkstoffen, z. B. Holzwerkstoffen, sichergestellt ist. Wegen des großen Einflusses ist insbesondere die gleiche Luftfeuchtigkeit zu wählen, anderenfalls würden unterschiedliche Maßstäbe an die einzelnen Werkstoffe angelegt werden.

9. Literatur

- (1) W. MENZEL, R. MARUTZKY, L. MELHORN;
Formaldehyd-Meßmethoden. WKI-Bericht Nr. 13;
Fraunhofer-Institut für Holzforschung, Braunschweig (1981)
- (2) E. ROFFAEL; Die Formaldehyd-Abgabe von Spanplatten und
anderen Werkstoffen, DRW-Verlag Stuttgart (1982)
- (3) R. MARUTZKY; Prüfmethode als Grundlagen
der Formaldehydabgabeminderung bei Möbeln;
Holztechnologie 28 (1987) 6, 301-304
- (4) L. MELHORN; Normierungsfaktoren für die Formaldehyd-
abgabe von Spanplatten - Möglichkeiten der Ausdehnung
auf andere Produkte; Adhäsion 29 (1986) 7, 27-33
- (5) O. JANN, H. J. DEPPE; Formaldehydmessungen in 1 m³- und
20 m³-Prüfkammern zur Ermittlung der Verfahrens-Korrelation;
Holz als Roh- und Werkstoff 46 (1988) 4, 145
- (6) BMJFG (Bundesministerium für Jugend, Familie und Gesundheit):
Formaldehyd - Ein gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheits-
amtes, der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und des Umwelt-
bundesamtes, Kohlhammer-Verlag (1984)
- (7) R. MARUTZKY, A. FLENTGE, L. MELHORN; Zur Messung der Formal-
dehydabgabe von Holzwerkstoffen, Baustoffen und Möbeln
mittels der 1 m³-Kammer-Methode;
Holz als Roh- und Werkstoff 45 (1987) 339-343
- (8) P. WARDENBACH; Sicher ist Sicher, Zeitschrift
für Arbeitsschutz 2 (1986) 74 - 76
- (9) Deutsche Forschungsgemeinschaft: Maximale Arbeitsplatzkon-
zentrationen und biologische Arbeitsstofftoleranzwerte;
VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim (1987)

- (10) H. PETERSEN, N. PETRI; Formaldehyd - Allgemeine Situation, Nachweismethoden, Einsatz in der Textilhochveredlung; Melliand Textilberichte 66 (1985), 217-222, 285-295, 363-369
- (11) Pressemitteilung des Bundesgesundheitsamtes
- (12) ETB-Richtlinie 1980: Richtlinie über die Verwendung von Spanplatten hinsichtlich der Vermeidung unzumutbarer Formaldehyd-Konzentrationen in der Raumluft (Fassung April 1980) Herausgegeben vom Ausschuß für Einheitliche Technische Baubestimmungen (ETB). Beuth-Verlag, Berlin und Köln (1980)
- (13) Gefahrstoffverordnung; Verordnung über gefährliche Stoffe vom 26. August 1986; Bundesgesetzblatt Teil 1 (1986) 1470
- (14) Gefahrstoffverordnung; Verordnung über gefährliche Stoffe vom 26. August 1986; Bundesgesetzblatt Anhang I, Nr. 2.6
- (15) Kosmetik-Verordnung; Verordnung über kosmetische Mittel vom 16. Dezember 1977; Bundesgesetzblatt I, S. 2589; Anlage 2, Teil A, Nr. 14
- (16) J. J. de JONG, J. de JONGE; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 71 (1952), 643-660, 661-667, 890-898; 72 (1953) 88-90
- (17) DIN 54 260: Prüfung von Textilien, Bestimmung des freien Formaldehyds, Sulfit-Verfahren; Beuth-Verlag, Berlin (1988)
- (18) H. PETERSEN; Melliand Textilberichte 66 (1985) 674-687
- (19) R. M. REINHARDT, K. ANDREWS; Textile Research Journal, (Februar 1986) 144-150
- (20) K. ANDREWS, R. M. REINHARDT; Textile Research Journal, (Februar 1986)) 115-120
- (21) H. KLINGENBERGER, E. SCHRÖDER; Melliand Textilberichte 1 (1986) 59-61

- (22) Österreichische Norm ÖTN 083; Bestimmung der Schadstoffemission, Kammer-Verfahren, Wien (1985)
- (23) VDI Richtlinie 3484: Messen gasförmiger Immissionen, Messen von Aldehyden, Bestimmung der Formaldehydkonzentration nach dem Sulfit-Pararosanilin-Verfahren; VDI-Verlag, Düsseldorf (1979)
- (24) DIN 52 368: Prüfung von Spanplatten, Bestimmung der Formaldehydabgabe durch Gasanalyse; Beuth-Verlag, Berlin (1984)
- (25) DIN 55 666/Entwurf: Prüfung von Formaldehyd emittierenden Werkstoffen, Bestimmung der Ausgleichskonzentration an Formaldehyd in einem kleinen Prüfraum (Juni 1988)
- (26) Wohnhabitat; Formaldehydbelastung in österreichischen Wohnungen, Wien (1987)
- (27) A. AGSTER; Färberei- und textilchemische Untersuchungen, 10. Auflage, Springer-Verlag (1967) 146
- (28) J. WEGNER; Untersuchungen des natürlichen Luftwechsels in ausgeführten Wohnungen, die mit sehr fugendichten Fenstern ausgestattet sind; Gesundheits-Ingenieur 104 (1983) Heft 1, 1-5
- (29) H. J. DEPPE; Folgerungen aus der Umsetzung der Gefahrstoffverordnung für die Holzwerkstoffindustrie; Holz-Zentralblatt, 147. Jahrgang (Dezember 1988) 2280-2282
- (30) G. HEIDEMANN, M. L. KEHREN; Kinetik der Formaldehyd-Abgabe von Textilien; Melliand Textilberichte 4 (1986) 265

Dem **Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit** danken wir für die finanzielle Förderung dieses Forschungsvorhabens (Bewilligungsbescheid 357-5750/7 des Bundesministeriums für Familie, Jugend und Gesundheit).

Des weiteren gilt unser Dank verschiedenen Herstellern und Großhändlern. Für Anregungen und Diskussionsbeiträge, insbesondere aber für die Unterstützung durch Versuchsmaterial, danken wir dem **Gesamtverband der Deutschen Textilveredelungsindustrie** und den Firmen:

Gallion & Partner GmbH
Windel Textil GmbH & Co.
Textildruck Zimmer GmbH & Co. KG
Girmes Aktiengesellschaft

Unser Dank gilt **Herrn Dr. Wegner** vom Bundesgesundheitsamt, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, für die Bereitstellung eines 12 m³-Prüfraumes.

Ebenfalls möchten wir unseren Mitarbeitern, insbesondere **Herrn M. Grönmeier**, für den vorbildlichen Einsatz und die umsichtige Durchführung des großen Arbeitspensums zu diesem Forschungsvorhaben, danken.

Bisher erschienene Forschungsberichte der BAM

- Nr. 1/September 1968
Forschung und Entwicklung in der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
Rechenschaftsbericht für den Bundesminister für Bildung und Wissenschaft
- Nr. 2/Juli 1970 (vergriffen)
Zum Problem des Feuchtigkeitsschutzes von Dehnungsmeßstreifen und Halbleitergebern
von Dr.-Ing. Götz Andraea
- Nr. 3/September 1970 (vergriffen)
Über das mechanische Verhalten von Aluminium-Stahl-Freileitungsseilen als Beispiel für Verbundbauteile
von Dr.-Ing. Josef Ziebs
- Nr. 4/Dezember 1970 (vergriffen)
Formbeständigkeit von Holz gegenüber Feuchtigkeit — Grundlagen und Vergütungsverfahren
von Dr. rer. nat. Arno Burmester
- Nr. 5/März 1971
Die Bedeutung der Netzstellenart und der Netzwerkendichte für die Beschreibung der elastischen Eigenschaften und des Abbaus von elastomeren Netzwerken
von Dr. rer. nat. Norbert Steiner
- Nr. 6/April 1971
Zur Problematik der Prüfung und Beurteilung des Luftschallschutzes von Bauelementen bei unterschiedlichen Einbaubedingungen
von Prof. Dr.-Ing. Paul Schneider
- Nr. 7/Juli 1971
Chromatographie und chemische Konstitution — Untersuchungen über den Einfluß der Struktur organischer Verbindungen auf das Verhalten bei der Dünnschicht-Chromatographie
von Dr.-Ing. Hans-Joachim Petrowitz
- Nr. 8/November 1971
Zum Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Baustählen bei Wechselbeanspruchung
von Dr.-Ing. Helmut Veith
- Nr. 9/November 1971
Untersuchung über die sichernde Wirkung poröser Massen in Acetylenflaschen
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Möller
- Nr. 10/Januar 1972
Untersuchungen über die Korngrößenbestimmung mit Ultraschall zur Entwicklung einer für die Praxis geeigneten zerstörungsfreien Meßmethode
von Dr.-Ing. Dietmar Aurich und Prof. Dr. phil. Erich Martin
- Nr. 11/Februar 1972
Beitrag zur Kenntnis der Schnittriefenbildung und Schnittgütere bei Brennschneiden
von Dr.-Ing. Hans-Joachim Krause
- Nr. 12/Mai 1972
Über Veränderungen von Nylon-6-Fasern beim Texturieren
von Dir. u. Prof. Dr. rer. nat. Hubert Feuerberg
- Nr. 13/Juni 1972
Festkörpergleitreibung und Verschleiß von Eisen, Kobalt, Kupfer, Silber, Magnesium und Aluminium in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch zwischen 760 und $2 \cdot 10^{-7}$ Torr
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig (Berichter), Prof. Dr.-Ing. Kurt Kirschke, Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig und Dipl.-Phys. Harald Tischer
- Nr. 14/Juli 1972
Untersuchungen zur Amplitudenabhängigkeit der Ultraschalldämpfung in Metallen bei 20 kHz
von Eberhard Fischer
- Nr. 15/August 1972
Studie und Probleme der chemischen Edelmetall-Analyse
von Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Heinz Pohl
- Nr. 16/August 1972
Über Ausführung und Aussagefähigkeit des Normbrandversuches nach DIN 4102, Blatt 2, im Hinblick auf die Nachbildung natürlicher Schadensfeuer
von Dr.-Ing. Erwin Knublauch
- Nr. 17/August 1972
Aktivierungsanalyse mit schnellen Neutronen, Photonen und geladenen Teilchen
von Dr.-Ing. Peter Reimers
- Nr. 18/Januar 1973
Das Spröbruchverhalten des Baustahles R St 37-2 N in geschweißten Konstruktionen, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 19/Januar 1973
Die Bestimmung von Grenzfächentemperaturen bei tribologischen Vorgängen
Literaturrecherche von Dipl.-Phys. K. Kaffanke und Dr.-Ing. H. Czichos
- Nr. 20/April 1973
Brandrisiko elektrischer Leitungen und Installationen in Wänden
von Dipl.-Ing. R. Rudolphi
- Nr. 21/Juli 1973
Die kontinuumsmechanische Erfassung des zeitlichen Ablaufs der elastisch-plastischen Dehnungen bei der Zerrüttung
Literaturrecherche von Dipl.-Phys. D. Klaffke und Dr.-Ing. W. Maennig
- Nr. 22/Juli 1973
Untersuchungen für ein Prüfverfahren zur Bemessung der Brandschutzbekleidung von Stahlstützen
von Dipl.-Ing. R. Rudolphi und Dr.-Ing. E. Knublauch
- Nr. 23/November 1973
Reichs- und preußische Landesanstalten in Berlin Ihre Entstehung und Entwicklung als außeruniversitäre Forschungsanstalten und Beratungsorgane der politischen Instanzen
von Prof. Dr. rer. nat. habil. Walter Ruske
- Nr. 24/November 1973
Das Brandverhalten von Holzstützen unter Druckbeanspruchung
von Dipl.-Ing. J. Stanke, Ing. grad. E. Klement und Dipl.-Ing. R. Rudolphi
- Nr. 25/Dezember 1973
Über das Brandgeschehen vor der Fassade eines brennenden Gebäudes unter besonderer Berücksichtigung der Feuerbeanspruchung von Außenstützen
von Dr.-Ing. E. Knublauch
- Nr. 26/August 1974
Der Elektronen-Linearbeschleuniger der BAM — Eigenschaften und erste Anwendungen —
von Dipl.-Ing. P. Jost, Dr.-Ing. P. Reimers und Dr.-Ing. P. Weise
- Nr. 27/August 1974
Untersuchungen zum Schallfeld von Winkelprüfköpfen für die Materialprüfung mit Ultraschall
von Dr.-Ing. Hermann Wüstenberg
- Nr. 28/August 1974
Zum Ablauf von Gasexplosionen in mit Rohrleitungen verbundenen Behältern
von Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Heinrich
- Nr. 29/August 1974
Theorie der dissipativen Luftschalldämmung bei einem idealisotropen porösen Material mit starrem Skelett für senkrechten, schrägen und allseitigen Schalleinfall
von Prof. Dr.-Ing. P. Schneider
- Nr. 30/September 1974 (vergriffen)
The Application of Systems Thinking and Systems Analysis to Tribology
von Dr. Horst Czichos und Dr. Geert Salomon
- Nr. 31/August 1975
Untersuchungen zur Klärung des Verhaltens thermoplastischer Kunststoffe bei Wechseldehnungsbeanspruchung
von Dr.-Ing. Gerhard Fuhrmann
- Nr. 32/September 1975
Ein thermo-elektrisches Netzwerkverfahren zur Berechnung stationärer Temperatur- und Wärmestromverteilungen mit Anwendungsbeispielen
von Dipl.-Ing. Reinald Rudolphi und Dr.-Ing. Bernhard Böttcher
- Nr. 33/November 1975
Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Baustoffen mit Hilfe eines nichtstationären Meßverfahrens
von Dipl.-Ing. Armin Wagner, Dipl.-Phys. Gerhard Kieper und Dipl.-Ing. Reinald Rudolphi
- Nr. 34/Januar 1976 (vergriffen)
Untersuchungen zur Vergütung von Holzwerkstoffen
von Dipl.-Forsting. Dr. rer. sylv. Hans-Joachim Deppe
- Nr. 35/Januar 1976
Der Widerstand von Platten, die als Beplankungsmaterial leichter Wände verwendet werden, gegenüber dem Aufprall harter Körper — Vorschlag für ein Prüfverfahren —
von Dipl.-Ing. Ernst Limberger
- Nr. 36/Januar 1976 (vergriffen)
Wärme- und Feuchtigkeitsleitung in Beton unter Einwirkung eines Temperaturgefälles
von Dipl.-Ing. Jürgen Hundt
- Nr. 37/Februar 1976
Die stoßartige Beanspruchung leichter, nichttragender Bauteile durch einen mit der Schulter gegenprallenden Menschen — Vorschlag für ein Prüfverfahren —
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 38/Juni 1976
Verschleißuntersuchungen an gas-, bad- und ionisiertem Stahl 42 CrMo 4
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig
- Nr. 39/Juni 1976
Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften von Flüssigkeiten (mit nicht-Newtonschem Fließverhalten) insbesondere bei höherer Scherbeanspruchung
von Prof. Dr.-Ing. K. Kirschke und Dipl.-Phys. G. Kempf
- Nr. 40/Juni 1976
Zum Untergrundabzug bei energiedispersiven Spektren nach verschiedenen Verfahren
von Dr. rer. nat. H. Hantsche
- Nr. 41/Oktober 1976
Optische Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten
von Dr. rer. nat. Bernhard Böttcher
- Nr. 42/Oktober 1976
Ermittlung der Mindestzündenergie brennbarer Gase in Mischung mit Luft
von Dr.-Ing. Siegmund Dieltlen
- Nr. 43/Oktober 1976
Das Spröbruchverhalten geschweißter Bauteile aus Stahl mit zäh-sprödem Übergang im Bruchverhalten, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 44/November 1976
Berechnung von räumlichen, linear elastischen Systemen, die aus finiten Stab- und Balkenelementen zusammengesetzt sind, unter Verwendung des Programms „Stab-Werk“
von Dipl.-Ing. W. Mathees
- Nr. 45/Dezember 1976
Untersuchung des Elektrodenverhaltens im Vakuum aufgedampfter Metallschichten
von Dr.-Ing. W. Paatsch
- Nr. 46/Mai 1977 (vergriffen)
Versuchsergebnisse zur Festigkeit und Verformung von Beton bei mehraxialer Druckbeanspruchung
Results of Test Concerning Strength and Strain of Concrete Subjected to Multiaxial Compressive Stresses
von Dipl.-Ing. Gerald Schickert und Dipl.-Ing. Helmut Winkler
- Nr. 47/Juni 1977
Bautechnische Einflüsse auf die Tragfähigkeit von Kunststoffdübeln für Fassadenbekleidungen
von Dr.-Ing. Arno Plank
- Nr. 48/Oktober 1977
Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last, angewendet auf die Fundamente einer geplanten Schnellbahn
von Dr.-Ing. U. Holzlöhner
- Nr. 49/Dezember 1977
Untersuchungen zur Anwendung von Mikrowellen in der zerstörungsfreien Prüfung
von Dr.-Ing. Günther Wittig
- Nr. 50/Juni 1978 (vergriffen)
Zur Meßtechnik für die Sicherheitsbeurteilung und -überwachung von Spannbeton-Reaktordruckbehältern
von Prof. Dipl.-Phys. Norbert Czaika, Dipl.-Phys. Norbert Mayer, Dipl.-Ing. Claus Amberg, Dipl.-Ing. Götz Magiera, Dr.-Ing. Götz Andraea und Dipl.-Ing. Winfried Markowski
- Nr. 51/Juni 1978
Auswirkung von chemischen und physikalisch-technologischen Einflußfaktoren auf das Beständigkeitsverhalten von Oberflächenbeschichtungen auf der Basis von Reaktionsbeschichtungsstoffen
von Dr. rer. nat. J. Sickfeld
- Nr. 52/August 1978
Zum Einfluß der Gleitgeschwindigkeit auf das tribologische Verhalten von Werkstoffen hoher Härte bei reiner Festkörperreibung
von Dr.-Ing. Aleksandar Tomov
- Nr. 53/Oktober 1978
Bemessung und Optimierung beheizbarer Straßen- und Brückenbeläge
von Rolf Günter Rohrmann und Reinald Rudolphi

- Nr. 54/Okttober 1978
Magnetisches Verhalten dünner Eisenschichten bei mechanischer Wechselbeanspruchung
von Dr.-Ing. Harro Sander
- Nr. 55/November 1978
Beobachtung und Orientierungsbestimmung der Oberflächenkristallite polykristalliner 99,999 %-Al-Proben bei Biegewechselbeanspruchung
von Dr.-Ing. Dieter Klaffke
- Nr. 56/Januar 1979
Stabilität von Sandwichbauteilen
von Dipl.-Ing. W. Brünner und Prof. Dr.-Ing. C. Langlie
- Nr. 57/März 1979
Untersuchungen an Prüfmitteln für die Magnetpulverprüfung
Investigations on Inspection-Media for Magnetic-Particle-Testing
von Dipl.-Ing. Meinhard Stadthaus
- Nr. 58/März 1979
Ermittlung des Bauteilwiderstandes aus Versuchsergebnissen bei vereinbartem Sicherheitsniveau
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 59/Juli 1979
Ermittlung der Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken mit der Methode der Finiten Elemente unter besonderer Berücksichtigung des Verbundes zwischen Beton und Stahl
von Dr.-Ing. Günther Plauk
- Nr. 60/August 1979
Untersuchungen zur Erfassung der Kaltformbarkeit von Feinblechen beim Strecken
von Dr.-Ing. H. Spreckelmeyer, Dr.-Ing. R. Helms und Dr.-Ing. J. Ziebs
- Nr. 61/Dezember 1979
Beschreibung von Problemen der höheren Farbmetrie mit Hilfe des Gegenfarbensystems
von Dr. Klaus Richter
- Nr. 62/Dezember 1979
Geomagnetobiologisch bedingter Zusammenhang zwischen der Fraßaktivität von Termiten und der Zahl der Sterbefälle
von Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Gerisch und Prof. Dr. habil. Dr. h. c. Günther Becker
- Nr. 63/Dezember 1979
Untersuchungen an Stopfbuchsen von Ventilen und Schiebern für Gase
von Dipl.-Ing. E. Behrend und Dipl.-Ing. J. Ludwig
- Nr. 64/Februar 1980
Ermittlung der Schwingungserregung beim Betrieb schienengebundener Fahrzeuge in Tunneln sowie Untersuchung des Einflusses einzelner Parameter auf die Ausbreitung von Erschütterungen im Tunnel und dessen Umgebung
von Dr.-Ing. Werner Rücker
- Nr. 65/Februar 1980
Untersuchungen über den Einfluß des Spannungszustandes auf bruchmechanische Kennwerte
von Dr.-Ing. Peter Schmidt, Dr.-Ing. Dietmar Aurich, Dr.-Ing. Rolf Helms, Dr.-Ing. Helmut Veith und Dr.-Ing. Josef Ziebs
- Nr. 66/Mai 1980
Auswirkung von Druckentlastungsvorgängen auf die Umgebung
von Dr. rer. nat. Martin Hattwig
- Nr. 67/Mai 1980
Beitrag zur dynamischen Analyse von vorgespannten und vorbelasteten Feder-Masse-Systemen mit veränderlicher Gliederung unter stoßartiger Beanspruchung
von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees
- Nr. 68/Mai 1980
Oberflächenmeßverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Stereomeßtechnik.
Entwicklung eines vollzentrischen Präzisions-Goniometers
von Dr. rer. nat. Dieter Petersohn
- Nr. 69/Juni 1980
Untersuchungen zur Integrität des Liners von Reaktorsicherheitschillen (Containments) in Stahlbeton- und Spannbetonbauweise
von Dr.-Ing. Frank Buchhardt und Dipl.-Ing. Peter Brandl
- Nr. 70/August 1980 (vergriffen)
Schwellenwerte beim Betondruckversuch
von Dr.-Ing. Gerald Schickert
- Nr. 71/August 1980
Untersuchungen über durch den Boden gekoppelte dynamische Wechselwirkungen benachbarter Kernkraftwerksbauten großer Masse unter seismischen Einwirkungen
von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees und Dipl.-Ing. Götz Magiera
- Nr. 72/September 1980
Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen am Beispiel von Stahl- und Holzstützen
von Dr.-Ing. Reinald Rudolphi
- Nr. 73/November 1980
Vergleichende Untersuchungen zum Tragverhalten von Klemmkupplungen für Stahlrohrgerüste nach bestehenden deutschen Prüfvorschriften und geplanten europäischen bzw. internationalen Prüfnormen
von Dipl.-Ing. Peter Wegener
- Nr. 74/November 1980
ALGOL-Computerprogramm zur Berechnung zweidimensionaler instationärer Temperaturverteilungen mit Anwendungen aus dem Brand- und Wärmeschutz
von Dr.-Ing. Reinald Rudolphi und Dipl.-Inform. Renate Müller
- Nr. 75/November 1980
Beitrag zur Kenntnis des zeitlichen und örtlichen Druckverlaufs bei der plötzlichen Entlastung unter Druck stehender Behälter und Behälterkombinationen
von Dir. u. Prof. Dr. Hans-Jürgen Heinrich
- Nr. 76/November 1980
Deformationsverhalten von Rein- und Reinstaluminium sowie Cu 99,9 und St 37 bei Biegewechselbeanspruchung im Rasterelektronenmikroskop
von Dr.-Ing. Dieter Klaffke und Prof. Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig
- Nr. 77/April 1981
Untersuchung des Verhaltens von Lagerzementen
von Dipl.-Ing. Michael Gierloff und Dr.-Ing. Matthias Maultzsch
- Nr. 78/September 1981
Dynamische Wechselwirkung eines Schienenschwellensystems mit dem Untergrund
von Dr.-Ing. Werner Rücker
- Nr. 79/Dezember 1981
Ein Beitrag zur Untersuchung der wasserstoffbeeinflussten Kaltrißeignung höherfester niedriglegierter Feinkornbaustähle mit dem Implantversuch
von Dr.-Ing. Volker Neumann
- Nr. 80/Dezember 1981
Ursachen des Teileinsturzes der Kongreßhalle in Berlin-Tiergarten
von Dr.-Ing. Arno Plank, Dr.-Ing. Werner Struck und Dr.-Ing. Manfred Tzschätzsch
- Nr. 81/Dezember 1981
Graphisch-rechnerisches Verfahren zum Erfassen der Zündhäufigkeit zündbarer Stoffe; Anwendung auf Datenmaterial aus dem Bereich der Statistik
von Dipl.-Ing. Jürgen Schmidt
- Nr. 82/April 1982
Zur werkstoffmechanischen Beurteilung des Kerbschlagbiegeversuches
Assessment of the mechanical behaviour of materials in the notched bar impact test
von Rolf Helms, Hans-Joachim Kühn und Siegmard Ledworowski
- Nr. 83/Juli 1982
Tribologisches Verhalten von thermoplastischen Kunststoffen
— Kontaktdeformation, Reibung und Verschleiß, Oberflächenuntersuchungen —
von Prof. Dr.-Ing. Horst Czichos und Dr.-Ing. Paul Feinle
- Nr. 84/Juli 1982
Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen im Kleinprüfstand (Vergleichsversuche)
von Dipl.-Inform. Renate Müller und Dr.-Ing. Reinald Rudolphi
- Nr. 85/ISBN 3-88314-231-X/Okttober 1982
Technische Materialforschung und -prüfung
— Entwicklungstendenzen und Rahmenvorschläge für ein EG-Programm „Basic Technological Research“ —
Materials Research and Testing
— Development Trends and Outline Proposals for a Community Programme “Basic Technological Research“ —
von Prof. Dr. Horst Czichos
- Nr. 86/ISBN 3-88314-232-8/November 1982
Zur quantitativen Kennzeichnung des Verwitterungsverhaltens von Naturwerksteinen anhand ihrer Gefügekernmerkmale
von Dr.-Ing. Konrad Niesel und Dr. rer. nat. Peter Schimmelwitz
- Nr. 87/ISBN 3-88314-240-9/Dezember 1982
Einfluß baupraktischer Umgebungsbedingungen auf das Korrosionsverhalten von Spannstählen vor dem Injizieren
von Dr.-Ing. Bernd Isecke und Dr.-Ing. Wolfgang Stichel
- Nr. 88/ISBN 3-88314-254-9/Februar 1983
Untersuchungen zur Ausbreitung von Longitudinalwellen an Oberflächen bei der Materialprüfung mit Ultraschall
von Dr.-Ing. Anton Erhard
- Nr. 89/ISBN 3-88314-263-8/April 1983
Untersuchungen zur Zerfallsfähigkeit von Distickstoffoxid
von Dr. rer. nat. Dietrich Conrad und Dr.-Ing. Siegmund Dietlen
- Nr. 90/ISBN 3-88314-264-6/April 1983
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen
Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members
von Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 91/ISBN 3-88314-265-4/April 1983
Dreidimensionale Analyse von unbewehrtem Beton mit nichtlinear-elastischem Materialgesetz
von Dr.-Ing. Michael Weber
- Nr. 92/ISBN 3-88314-266-2/August 1983
Ausbreitung von Erschütterungen durch den Boden
von Dipl.-Ing. Lutz Auersch
- Nr. 93/ISBN 3-88314-283-2/August 1983
Unterdrückung stick-slip-induzierter Kurvengeräusche schienengebundener Fahrzeuge durch eine physikalisch-chemische Oberflächenbehandlung der Schienen
von Dr. rer. nat. Peter Studt
- Nr. 94/ISBN 3-88314-284-0/August 1983
Untersuchungen der Störerschwingungen beim Kerbschlagbiegeversuch und deren Abschwächungen
von Dr.-Ing. Xian-Quan Dong
- Nr. 95/ISBN 3-88314-289-1/August 1983
Über die Fokussierung des Schallfeldes von Ultraschall-Prüfköpfen mit Fresnelschen Zonenplatten
von Dr.-Ing. Manfred Römer
- Nr. 96/ISBN 3-88314-296-4/Okttober 1983
Verbundverhalten zwischen Beton und geripptem Betonstahl sowie sein Einfluß auf inelastische Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken
von Dr.-Ing. Heinz Eifler
- Nr. 97/ISBN 3-88314-297-2/November 1983
Typische Bruchflächenbildung thermoplastischer Kunststoffe nach wechselnder mechanischer Beanspruchung
von Dipl.-Ing. Gerhard Fuhrmann und Prof. Dr. rer. nat. Wolfram Schwarz
- Nr. 98/ISBN 3-88314-312-X/Dezember 1983
Bestimmung des elastischen Verhaltens von Maschinenwaren
— Stretch- und Erholungsvermögen —
von Dr. rer. nat. Edmund Schnabel
- Nr. 99/ISBN 3-88314-317-0/Dezember 1983
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen
Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members
von Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 100/ISBN 3-88314-298-0/Januar 1984
Untersuchungen zur Prüfung von Beton auf Frostwiderstand
von Günter Klamrowski und Paul Neustupny
- Nr. 101/ISBN 3-88314-327-8/Februar 1984
Röntgen- und Gammastrahlen Computer-Tomographie
von Dr.-Ing. Peter Reimers, Dr. rer. nat. Jürgen Goebels, Dr.-Ing. Heinrich Heidt, Dr.-Ing. Hans-Peter Weise und Dipl.-Phys. Kay Wilding
- Nr. 102/ISBN 3-88314-335-9/März 1984
Weiterentwicklung des hydraulischen Kompensationsverfahrens zur Druckspannungsmessung in Beton
von Dr.-Ing. Götz Magiera
- Nr. 103/ISBN 3-88314-328-6/März 1984
Radiographie mit Elektronen aus Metallverstärkerfolien
von Dr.-Ing. Dierk Schnitger
- Nr. 104/ISBN 3-88314-339-1/April 1984
Beeinflussung von Betoneigenschaften durch Zusatz von Kunststoffdispersionen
von Dr.-Ing. Michael Gierloff
- Nr. 105/ISBN 3-88314-345-6/Juni 1984
Beitrag zum Bremsverhalten energieumwandelnder Aufsetzpuffer in Aufzugsanlagen
von Dr.-Ing. Bernd Schulz-Forberg
- Nr. 106/ISBN 3-88314-360-X/Okttober 1984
Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last
von Dr.-Ing. Jan Lehnert

- Nr. 107/ISBN 3-88314-361-8/Oktober 1984
Korrosion von Stahlradiatoren
von Dr.-Ing. Wolfgang Stichel und Jörg Ehreke
- Nr. 108/ISBN 3-88314-363-4/Oktober 1984
Durch Bodenerschütterungen angeregte Gebäude-schwingungen — Ergebnisse von Modellrechnungen
von Dipl.-Ing. Lutz Auersich
- Nr. 109/ISBN 3-88314-381-2/Februar 1985
Zur Wirkung der Schrupfbehinderung auf den Schweißspannungszustand und das Sprödbruchverhalten von unterpulvergeschweißten Blechen aus St E 460 N
von Dr.-Ing. Mohamed Omar
- Nr. 110/ISBN 3-88314-382-0/Februar 1985
Wasserstoff als Energieträger
von Dr. Hermann Walde (Mitglied des Kuratoriums der BAM i. R.) und Dr. Bernhard Kropp
- Nr. 111/ISBN 3-88314-383-9/Februar 1985
Über den Einfluß der Initiierung auf die detonative Umsetzung von An-dex-Sprengstoffen unter Berücksichtigung sicherheitstechnischer Gesichtspunkte
von Dr.-Ing. Kurt Ziegler
- Nr. 112/ISBN 3-88314-409-6/Juli 1985
Zeitstandverhalten und strukturelle Veränderungen von vielfach wiederverarbeiteten Polyethylenen
von Dr.-Ing. Wolfgang Lützwow
- Nr. 113/ISBN 3-88314-410-X/Juli 1985
Untersuchungen zum Frequenzeinfluß auf die Schwingungskorrosion von Offshore-Konstruktionen
von Rolf Helms, Horst Henke, Gerhard Oelrich (BAM, Berlin) und Tetsuya Saito (NRIM, Japan)
- Nr. 114/ISBN 3-88314-419-3/Juli 1985
Neue Verfahren für die Prüfung von Reaktorkomponenten mittels Röntgen- und Gammastrahlen
von Dipl.-Ing. Peter Rose, Dipl.-Ing. Peter Raabe, Dipl.-Ing. Werner Daum und Andreas Szameit
- Nr. 115/ISBN 3-88314-420-7/Juli 1985
Farbempfindungsmerkmal Elementarantunten und Buntheitsabstände als Funktion von Farbart und Leuchtdichte von In- und Umfeld
von Privatdozent Dr. Klaus Richter
- Nr. 116/ISBN 3-88314-460-6/Oktober 1985
Theoretische Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizienten von Fensterkonstruktionen unter besonderer Berücksichtigung der Rahmenproblematik
von Dr. rer. nat. Franz-Josef Kasper, Dipl.-Inform. Renate Müller, Dr.-Ing. Reinald Rudolphi und Dr.-Ing. Armin Wagner
- Nr. 117/ISBN 3-88314-468-1/Oktober 1985
Materials Technologies and Techno-Economic Development
A study for the German Foundation for International Development (Deutsche Stiftung für Internationale Entwicklung)
by Prof. Dr. H. Czichos in cooperation with Dr. G. Sievers, Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT), Bonn
- Nr. 118/ISBN 3-88314-469-X/Oktober 1985
Brand- und Explosionsgefahren explosionsgefährlicher Stoffe bei Herstellung und Lagerung
Modellversuche mit pyrotechnischen Sätzen und Gegenständen
von Dr. rer. nat. Hartwig Treumann, Dipl.-Ing. Hilmar Andre, Dr. rer. nat. Eduard Blossfeld, Dr. rer. nat. Norbert Pfeil und Ing. grad. Matthias-Michael Zindler
- Nr. 119/ISBN 3-88314-472-X/November 1985
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen
Versuche an Stahlbetonplatten, Teil I
Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members
Tests on Reinforced Concrete Slabs, Part I
von Dipl.-Ing. Jürgen Herter, Dr.-Ing. Klaus Brandes und Dipl.-Ing. Ernst Limberger
- Nr. 120/ISBN 3-88314-514-9/April 1986
Zerstörungsfreie Korngrößenbestimmung an austenitischen Feinblechen mit Hilfe der Ultraschallrückstreuung
von Dr.-Ing. Andreas Hecht
- Nr. 121/ISBN 3-88 314-530-0/Juni 1986
Versagenskriterien von Stahlgleitpaarungen unter Mischreibungsbedingungen: Einflüsse von Stahzzusammensetzung und Wärmebehandlung
von Dr.-Ing. Paul Feinle und Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig
- Nr. 122/ISBN 3-88 314-521-1/Juli 1986
Entsorgung kerntechnischer Anlagen
von J. Mischke
Sonderkolloquium der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) am 10. 12. 1985 mit Beiträgen von B. Schulz-Forberg, K. E. Wieser und B. Droste
- Nr. 123/ISBN 3-88 314-531-9/Juli 1986
Physikalisch-chemische Analyse sowie toxische Beurteilung der beim thermischen Zerfall organischer chemischer Baustoffe entstehenden Brandgase
von Dr. rer. nat. Detlef Rennoch
- Nr. 124/ISBN 3-88 314-538-6/Juli 1986
Zur Anwendung des Impuls-Wirbelstromverfahrens in der zerstörungsfreien Materialprüfung
von Dr.-Ing. Hans-Martin Thomas
- Nr. 125/ISBN 3-88 314-540-8/Juli 1986 (vergriffen)
Untersuchungen zur Wirksamkeit der Brandschutzisolation von Flüssiggas-Lagertanks
von Dr.-Ing. Bernhard Droste und Dipl.-Ing. Ulrich Probst
- Nr. 126/ISBN 3-88 314-547-5/August 1986
Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen in Schwimmbädern
von Dr.-Ing. Wolfgang Stichel
- Nr. 127/ISBN 3-88 314-564-5/November 1986 (vergriffen)
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen
Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members
Versuche an Stahlbetonbalken, Teil I
Tests on Reinforced Concrete Beams, Part I
von / by Dipl.-Ing. Ernst Limberger, Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Jürgen Herter und Dipl.-Ing. Klaus Berner
- Nr. 128/ISBN 3-88 314-568-8/November 1986 (vergriffen)
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen
Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members
Versuche an Stahlbetonbalken, Teil II
Tests on Reinforced Concrete Beams, Part II
von / by Dipl.-Ing. Ernst Limberger, Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Jürgen Herter und Dipl.-Ing. Klaus Berner
- Nr. 129/ISBN 3-88 314-569-6/November 1986 (vergriffen)
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen
Kinetic Load Bearing Capacity of Reinforced Concrete Members under Impact Load
Zugversuche an Betonstahl mit erhöhter Dehngeschwindigkeit
Reinforcing Steel Tension Tests with high strain rates
von / by Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger, Dipl.-Ing. Jürgen Herter und Dipl.-Ing. Klaus Berner
- Nr. 130/ISBN 3-88 314-570-X/November 1986
Einfache Abschätzung der Durchbiegung und der Energieaufnahme von Trägern aus duktilem Material bei Belastung durch eine Einzelkraft
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 131/ISBN 3-88 314-585-8/November 1986
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen
Kinetic Load Bearing Capacity of Reinforced Concrete Members under Impact Load
Versuche an Stahlbetonplatten, Teil II
Tests on Reinforced Concrete Slabs, Part II
von / by Dipl.-Ing. Ernst Limberger, Dr.-Ing. Klaus Brandes und Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 132/ISBN 3-88 314-595-5/Januar 1987
Ermittlung der Ursachen von Schäden an bituminösen Dachabdichtungen unter besonderer Berücksichtigung klimatischer Beanspruchungen
von Dipl.-Ing. Christian Herold und Dipl.-Ing. Frank-Ulrich Vogdt
- Nr. 133/ISBN 3-88 314-609-9/Januar 1987 (vergriffen)
Technisch-physikalische Grundlagen zum tribologischen Verhalten keramischer Werkstoffe
von Dipl.-Ing. Mathias Woydt und Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig
- Nr. 134/ISBN 3-88 314-615-3/Februar 1987
Über den Kernstrahlungseinfluß auf Dehnungsmeßstreifen
von Dr. Götz Andreae und Gottfried Niessen
- Nr. 135/ISBN 3-88 314-618-8/Februar 1987
Untersuchungen über das Verhalten von Tankcontainern für unter Druck verflüssigte Gase bei Fallbeanspruchungen
von Dipl.-Ing. Jörg Ludwig, Dipl.-Ing. Wolf-Dietrich Mischke und Dipl.-Ing. Armin Ulrich
- Nr. 136/ISBN 3-88314-636-6/April 1987
Untersuchung zur Beurteilung von Brettschichtverleimungen für den Holzbau
von Prof. Dr. rer. silv. Hans-Joachim Deppe und Klaus Schmidt
- Nr. 137/ISBN 3-88314-637-4/Mai 1987
Analyse und Weiterentwicklung bruchmechanischer Versagenskonzepte auf der Grundlage von Forschungsergebnissen auf dem Gebiet der Komponentensicherheit
Projektleiter: Dr. Dietmar Aurich
- Nr. 138/ISBN 3-88314-635-8/Mai 1987
Zur geowissenschaftlichen Einordnung des Gebietes der Bundesrepublik Deutschland und einer sicheren Auslegung technischer Systeme gegen den Lastfall Erdbeben.
von Dipl.-Geol. Michael Dogunke und Dr.-Ing. Frank Buchhardt
- Nr. 139/ISBN 3-88314-658-7/Juni 1987
Numerische Untersuchung zum Verhalten des Hochtemperaturwerkstoffes Nimonic PE 16 unter monotoner und zyklischer Belastung bei Verwendung verschiedener plastischer und viskoplastischer Materialmodelle.
von Dipl.-Ing. Jürgen Olschewski und Sven-Peter Scholz
- Nr. 140/ISBN 3-88314-643-9/Juni 1987
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen
Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members
von / by Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 141/ISBN 3-88314-694-3/Oktober 1987
Zum Einfluß des Sicherheits- und Auslegungserdbebens auf die Bemessung von Kernkraftwerken
von Dr.-Ing. Frank Buchhardt, Dr.-Ing. Wolfgang Mathees, Dr.-Ing. Götz Magiera und Dr.-Ing. Friedrich Mathiak
- Nr. 142/ISBN 3-88314-695-1/Oktober 1987
Sicherheitstechnische Kenndaten und Gefahrezahlen binärer Mischungen aus oxidierenden und verbrennlichen Substanzen
von Dr. rer. nat. Hartwig Treumann, Ing. Günter Krüger, Dr. rer. nat. Norbert Pfeil und Dr. rer. nat. Sigrid von Zahn-Ullmann
- Nr. 143/ISBN 3-88314-701-X/November 1987
Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen
Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members
Experimentelle und numerische Untersuchungen zum Trag- und Verformungsverhalten von Stahlbetonbauteilen bei Stoßbelastung
Experimental and numerical Investigations concerning Load Bearing Behaviour of Reinforced Concrete Members under Impact Load
von/by Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger, Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 144/ISBN 3-88314-702-8/November 1987
Nichtlineare dynamische Berechnungen zum Penetrationsverhalten des AVR-Reaktorgebäudes
von Dr.-Ing. Frank Buchhardt, Dr.-Ing. Götz Magiera, Dr.-Ing. Wolfgang Mathees, Dr.-Ing. Michael Weber, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Dr.-Ing. Jürgen Altes, Kernforschungsanlage Jülich GmbH (KFA)
- Nr. 145/ISBN 3-88314-711-7/November 1987
Untersuchung selbstähnlicher Systeme zur Bestimmung von Materialeigenschaften von Reibungsböden
von Dr.-Ing. Ulrich Holzlöhner
- Nr. 146/ISBN 3-88314-714-1/November 1987
Untersuchungen zur Wirksamkeit von Wasserberieselungseinrichtungen als Brandschutzmaßnahme für Flüssiggas-Lagertanks
von Dipl.-Ing. Wolfgang Schön und Dipl.-Ing. Michael Mallon
- Nr. 147/ISBN 3-88314-720-6/Dezember 1987
Lösung dynamischer Biege- und Torsionsprobleme von Stabsystemen aus dünnwandigen elastischen Stäben mit offenem Querschnitt mittels frequenzabhängiger Ansatzfunktionen
von Dipl.-Ing. Hans-Dieter Kleinschrodt
- Nr. 148/ISBN 3-88314-774-5/Mai 1988
Theoretische Untersuchung von Variationsprinzipien für elastoplastisches Materialverhalten sowie Entwicklung und numerische Erprobung von Finite-Element-Verfahren für den ebenen Spannungszustand
von Dipl.-Ing. Wilfried Müller
- Nr. 149/ISBN 3-88314-775-3/Mai 1988
Bestimmung baugrunderdynamischer Kenngrößen aus der Untersuchung von Bodenproben
von Dr.-Ing. Ulrich Holzlöhner

- Nr. 150/ISBN 3-88314-776-1/Mai 1988
VG3D Zeichenprogramm für die Vektorgraphische Darstellung dreidimensionaler Strukturen
von Dr.-Ing. Michael Weber
- Nr. 151/ISBN 3-88314-785-0/Juni 1988
Wechselwirkung starrer und flexibler Strukturen mit dem Baugrund insbesondere bei Anregung durch Bodenerschütterungen
von Dipl.-Ing. Lutz Auersch-Saworski
- Nr. 152/ISBN 3-88314-796-6/Juli 1988
Untersuchung des baulichen Zustandes und der Tragfähigkeit vorgespannter Riegel von Verkehrszeichenbrücken der Berliner Stadtautobahn
von Dr.-Ing. Günther Plauk, Dipl.-Ing. Günter Kretschmann, Dipl.-Ing. Rolf-G. Rohrmann
- Nr. 153/ISBN 3-88314-797-4/Juli 1988
Magnetisches Verhalten von Eisenproben bei mechanischer Wechselbeanspruchung
von Dr.-Ing. Harro Sander, Professor Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig
- Nr. 154/ISBN 3-88314-822-9/Okttober 1988
Druckgesinterte Stähle als zertifiziertes Referenzmaterial für die Spektrometrie
von Dr. rer. nat. Konrad Breitreutz, Dr. rer. nat. Rüdiger Uttech, Dr.-Ing. Kurt Haedecke
- Nr. 155/ISBN 3-88314-825-3/Okttober 1988
Zur Entstehung und Ausbreitung von Schienenverkehrserschütterungen: Theoretische Untersuchungen und Messungen am Hochgeschwindigkeitszug Intercity Experimental
von Dr.-Ing. Lutz Auersch
- Nr. 156/ISBN 3-88314-887-3/April 1989
Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Faserzementen
von Dr.-Ing. Günter Klamrowski, Dipl.-Ing. Paul Neustupny, Prof. Dr. habil. Hans-Joachim Deppe, Ing. Klaus Schmidt und Dr.-Ing. Jürgen Hundt
- Nr. 157/ISBN 3-88314-888-1/April 1989
Versuche zum Verhalten von Stahlbetonbalken mit Übergreifungsstößen der Zugbewehrung unter stoßartiger Belastung
von Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dr.-Ing. Klaus Brandes
- Nr. 158/ISBN 3-88314-889-X/April 1989
Physikalisch-chemische Grundlagen der Feststoffschmierung — Literaturübersicht —
von Dr.-Ing. Rolf Wäsche und Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig
- Nr. 159/ISBN 3-88314-890-3/Mai 1989
Berechnung des Wärmedurchlaßwiderstandes und der Temperaturverteilung im Querschnitt von Hausschornsteinen nach DIN 18160 Teil 6
von Dipl.-Inform. Renate Müller und Dr.-Ing. Reinald Rudolphi
- Nr. 160/ISBN 3-88314-917-9/Juli 1989
Entwicklung eines Makroelementes durch Kondensation am Beispiel der Lastfälle Flugzeugabsturz und Erdbeben bei Boden-Bauwerk-Wechselwirkung mit biegeweichen Fundamenten
von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees
- Nr. 161/ISBN 3-88314-920-9/Juli 1989
Untersuchung zur Ermittlung der Biegefestigkeit von Flachglas für bauliche Anlagen
von Dipl.-Ing. Günter Mellmann, Dr.-Ing. Matthias Maultzsch
- Nr. 162/ISBN 3-88314-921-7/Juli 1989
Untersuchungen zur Tragfähigkeit großer Glasscheiben
von Dipl.-Ing. Wolfgang Brünner
- Nr. 163/ISBN 3-88314-922-5/Juli 1989
Biegefestigkeit und Tragfähigkeit von Scheiben aus Flachglas für bauliche Anlagen
von Dipl.-Ing. Wolfgang Brünner, Dipl.-Ing. Günter Mellmann, Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 164/ISBN 3-88314-934-9/September 1989
Zur Schwingfestigkeit großer geschweißter Stahlträger
Rolf Helms, Bernd Jaenicke, Hartmut Wohler, Claus-Peter Bork
- Nr. 165/ISBN 3-88314-935-7/September 1989
Untersuchung zur Erarbeitung von Kennwerten bei Einrichtungsmaterialien (Holzwerkstoffen, Möbeln und Textilien) hinsichtlich der Formaldehyd-Emission. Teil B: Textilien
von Dipl.-Chem. Petra Göbel, Dr.-Ing. Lothar Meckel, Dr. rer. nat. Wolfgang Schiller
- Nr. 166/ISBN 3-88314-936-5/September 1989
Modelle für Stereologische Analysen
von Dr. rer. nat. Konrad Breitreutz
- Nr. 167/ISBN 3-88314-937-3
Erschütterungsausbreitung im elastischen Halbraum bei transienten Belastungsvorgängen
von Dipl.-Ing. Alkiviadis Mitakidis, Dr.-Ing. Werner Rücker

**Bundesanstalt
für Materialforschung
und -prüfung (BAM)**

**Federal Institute
for Materials
Research and Testing**

**Institut Fédéral pour la
Recherche et l'Essai des
Materiaux**

Unter den Eichen 87
D-1000 Berlin 45

Telefon (030) 8104-1
Telex 183 261 bamb d
Telegramme BAM BERLIN

Telefax (030) 8 112 029
Teletex 2627-308 372=bamb

- **Berichte**
- **Gutachten**
- **Zulassungen**
- **Zertifikate**
- **Tagungspapiere**
- **Prüfungszeugnisse**
- **Prüfstellenanerkennungen**

