

Qualitative und quantitative Bestimmung der intrinsisch gebildeten Emittenten (Hexanal und Hexansäure) und deren Verteilungs - und Diffusionskoeffizienten während der chemischen Trocknung in Alkydharzlacken

Von der Fakultät für Mathematik, Naturwissenschaften und Informatik
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

M. Sc.

Robert Brezina

geboren am 19.06.1980 in Bad Neuenahr-Ahrweiler

Gutachter: Prof. Dr. sc. nat. Monika Bauer

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Bremser

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Klaus Schlitter

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Juni 2015

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Labor für Instrumentelle Analytik der Fachhochschule Münster im Zeitraum vom Mai 2009 bis Mai 2014.

Mein erster Dank an dieser Stelle geht an Frau Prof. Dr. Monika Bauer und Herrn Prof. Dr. Klaus Schlitter, die es mir durch ihre Kooperationsbereitschaft ermöglicht haben, diese Arbeit anzufertigen. Für die schriftliche Begutachtung meiner Dissertation möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bremser bedanken.

Herrn Prof. Dr. Klaus Schlitter danke ich herzlich für die Möglichkeit, die Arbeit in seinem Arbeitskreis durchgeführt zu haben, die Bereitstellung des sehr interessanten Themas, für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und für die Unterstützung und das Interesse an den Ergebnissen meiner Arbeit.

Bedanken möchte ich mich bei meinen Kollegen aus der Instrumentellen Analytik und ehemaligen Studenten aus dem Arbeitskreis. Hier möchte ich besonders der Laboringenieurin Frau M. Sc. Dipl. Ing. Karin Schulte meinen Dank aussprechen. Ferner seien hier Christine Rex, Carsten Großmann, Tim Averbeck, Marcus Oldekamp, Katharina Albers, Heike Koers, Silke Driftmann, Kim Kruse und Philipp Temming genannt, die diese Arbeit im Rahmen ihres Masterstudiums unterstützt haben.

Mein Dank geht ferner an die Mitarbeiter aus den Fachbereichen Chemieingenieurwesen, Elektrotechnik, Maschinenbau und der Werkstatt, die mir bei diversen Modifikationen und der Umsetzung an den Geräten im Labor, oder bei der Charakterisierung meiner Materialien, immer mit Rat und Tat zu Seite standen.

An Herrn Prof. Dr. Ulrich Kynast, an Herrn Prof. Dr. Klaus Schlitter und an Herrn Prof. Dr. Volkmar Jordan geht mein Dank für die Möglichkeit, in dem öffentlich geförderten FuE-Projekt w0711ck011a - „*Verbesserung von Absorption/Emission bei Lacken und Farben auf den verschiedenen Oberflächen, insbesondere Reduzierung von Geruchsbelästigungen*“ mitarbeiten zu dürfen. Im Rahmen dieses Projektes hatte ich die Möglichkeit, mit vielen Menschen aus unterschiedlichen Bereichen zusammen zu kommen.

Bei den Kooperationspartnern des FuE-Projekts Firma J. W. Ostendorf GmbH & Co. KG, Coesfeld und Firma Osmo Holz und Color GmbH & Co. KG, Warendorf bedanke ich mich für ihre Zusammenarbeit und für die zur Verfügung gestellten Materialien. Im Speziellen möchte ich mich für die angenehme Zusammenarbeit bei Herrn Hake bedanken.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich auch bei meiner Verlobten Andrea Schmidt, mit deren Hilfe ich immer wieder neue Kraft für meine Arbeit schöpfen konnte.

Mein letzter Dank gilt meinen Eltern Andrea und Rudolf Brezina für ihre große Unterstützung bei meiner Ausbildung und dafür, dass sie immer für mich da waren.

Zusammenfassung

Alkydharzlacke emittieren nach ihrer Applikation unter normalen Bedingungen (Raumtemperatur und relativer Luftfeuchte von 50 %) über einen Zeitraum von mehreren Wochen Stoffe, die einen negativen Einfluss auf die Qualität der Innenraumluft ausüben. In der vorliegenden Arbeit wurden schnelle und robuste Methoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der VOC - Emittenten (Hexanal und Capronsäure) von Alkydharzlacken während der Trocknung entwickelt. Dafür wurden eine Prüf - (nach dem AgBB-Schema) und eine Mikro-Kammer von Markes verwendet. Zudem konnte der Verteilungs - und Diffusionskoeffizient der in situ gebildeten Emittenten bestimmt werden, wodurch deren Emissionsraten besser verstanden und dadurch eine bessere Interpretation der Emissionsverläufe ermöglicht wird. Der Diffusionskoeffizient wurde in einem statischen und einem dynamischen System mit Hilfe eines neuen Applikations- und Herstellungsverfahrens der Lackproben bestimmt. Des Weiteren wurde ein physikochemischer Ansatz verfolgt, der die Löslichkeit von Hexanal in der Lackmatrix verringert. Die Verweilzeit des Hexanals in der Lackmatrix verkürzt sich und somit wird weniger Hexanal zu Capronsäure autoxydiert. Dadurch wird die Belastung der Innenraumluft durch die Trocknung von Alkydharzlacken gesenkt.

Alkyd paints emit over a period of several weeks after application under normal conditions (room temperature and relative humidity of 50 %) substances which have a negative impact on the Indoor Air Quality. In the present work, fast and robust methods for the qualitative and quantitative determination of the VOC - emitter (hexanal and caproic acid) during the drying of alkyd paints were developed.

For this test, a so called „test chamber“ (according to the AgBB scheme) and a micro - chamber from Markes were used. In addition, the distribution - and diffusion coefficients of the emitters formed in situ were determined, to get a competent knowledge of their emission rates and thereby an improved interpretation of the emission profiles. The diffusion coefficient was determined in a static and dynamic system with the help of a new application and manufacturing method of the coating samples. Furthermore, a physicochemical approach was used to reduce the solubility of hexanal in the coating matrix. The dwell time of hexanal in the paint matrix is reduced and thus less hexanal is autoxidized to caproic acid. According to this, the contamination of indoor air by the drying of alkyd resin is lowered.

Abkürzungsverzeichnis

A	Probenfläche [m^2]
ACN	Acetonitril
AgBB	Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert
ASTM	American Society for Testing and Materials
DAD	Diodenarraydetektor
DIPA	Diisopropylamin
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
DK	Diffusionskoeffizienten [cm^2/s]
D-K	Diffusions-Kammer
EPA	Environmental Protection Agency
FAME	Fetty Acid Methyl Ester
FID	Flammenionisations Detektor
FLEC	Field and Laboratory Emission Cell
GC/MS	Gaschromatograph / Massenspektrometrie
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie
HS	Headspace
HS Co	High Solid Klarlack mit Cobalt - Sikkativ
IAQ	Indoor Air Quality
L	Schichtdicke [m]
LD Co	Low Density Klarlack mit Cobalt - Sikkativ
LWR	Luftwechselrate

M-K	Mikro-Kammer
Mod	Modifizierter Klarlack
NIK	niedrigste interessierende Konzentration
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
PRVM	Phase Ratio Variation Method
R	molare Gaskonstante [$JK^{-1}mol^{-1}$]
Ref	Referenz
rel. LF	relative Luftfeuchtigkeit
T	Temperatur [K]
TD	Thermodesorption
TMSH	Trimethylsulfoniumhydroxid
VK	Verteilungskoeffizient [g/cm^3]/[g/cm^3]
VOC	Volatile Organic Compounds

Symbolverzeichnis

β	Phasenverhältnis (V_m/V_c)
δD	Disperser Anteil des Hansen-Löslichkeitsparameters
δH	H-Brücken-Anteil des Hansen-Löslichkeitsparameters
δP	Dipolarer Wechselwirkungs-Anteil des Hansen-Löslichkeitsparameters
D_0	Diffusionskonstante, nicht temperaturabhängig [cm^2/s]
E_j	Aktivierungsenergie [J/mol]
γ	Aktivitätskoeffizient
\dot{m}	Massentransfer [$\mu g/s$]
p_i^0	Partialdruck eines Analyten i
V_g	Volumen der Gasphase [mL]
V_k	Volumen der Prüfkammer [mL]
V_m	Volumen der Matrix [mL]
\dot{V}	Volumenstrom [mL/min]

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	v
Abkürzungsverzeichnis	vii
Symbolverzeichnis	viii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Beschichtungsstoff	5
2.1.1 Aufbau	5
2.2 Alkydharzlack	7
2.2.1 Physikalische Trocknung	7
2.2.2 Chemische Trocknung	8
2.2.3 Alterung	17
2.2.4 Charakterisierung der Alkydharzlacke	17
2.3 Messung der Emission	18
2.3.1 Direktbestimmung der Emissionen mittels Thermodesorption	18
2.3.2 Indirekte Bestimmung der Emissionen mittels DNPH	19
2.4 Emissionen in Kammersystemen	20
2.4.1 Beladungsverhältnis	22
2.4.2 Probenposition	22
2.4.3 Luftwechselrate	23
2.4.4 Verweilzeit	23

2.5	Modifikation der Lackmatrix	25
2.5.1	Inaktivierung der Sikkative in der Lackmatrix	26
2.6	Charakteristische Koeffizienten	27
2.6.1	Verteilungskoeffizient	29
2.6.2	Diffusionskoeffizient	31
3	Aufgabenstellung	37
4	Ergebnisse	39
4.1	Charakterisierung der Lackproben	40
4.1.1	Fettsäurespektrum	40
4.1.2	Säurezahl	42
4.1.3	Probenhomogenität	43
4.1.4	Trocknungszeiten	46
4.1.5	Schichtdicke	47
4.2	Validierung der Prüfkammersysteme	48
4.2.1	Emissionen aus der Prüfkammer	49
4.2.2	Emissionen in der Headspace Vial-Kammer	54
4.2.3	Emissionen aus der Mikro-Kammer	55
4.3	Verteilungskoeffizient	74
4.3.1	Modifikation: Basische Salzlösung	74
4.3.2	Inaktivierung der Sikkative in der Lackmatrix	77
4.3.3	Modellmatrix	79
4.4	Massentransfer und Diffusion	81
4.4.1	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus einem stationären System	81
4.4.2	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus einem dynamischem System	85
4.4.3	Vergleich beider Bestimmungsmethoden	94
4.4.4	Bestimmung des Verteilungskoeffizienten der Capronsäure	96

5 Zusammenfassung & Diskussion	99
6 Ausblick	109
7 Experimenteller Teil	113
7.1 Materialien	113
7.2 Messkammersysteme	120
7.3 Probenahme	125
7.4 Methoden	127
Literaturverzeichnis	133
Anhang	143
1 Herstellerangaben zu den Filmbildnern	143
2 Ausgewählte Messwerte	145
3 Ausgewählte Kalibrierungen	148
4 Geräte und Parameter	152

1 Einleitung

In Mitteleuropa verbringen Menschen bis zu 90 % ihrer Zeit in Innenräumen und atmen dabei 10 - 20 m^3 Luft pro Tag ein.[1] Unter Innenräumen sind alle Wohnräume, öffentliche Gebäude, Verkehrsmittel und Arbeitsräume zu verstehen, die keinen gesetzlichen Bestimmungen unterliegen.[2] Dabei spielt die Qualität der Innenraumluft eine wichtige Rolle, da sie das Wohlbefinden stark beeinflusst.

Die Qualität der Raumluft richtet sich maßgeblich nach der Schadstoffbelastung in Innenräumen, wobei diese in verschiedene Gruppen aufgeteilt ist. Die für diese Arbeit interessanteste Gruppe ist die der flüchtigen organische Verbindungen (VOC).

Verstärkt wurde diese Schadstoffbelastung durch die Ölkrise vor über 25 Jahren. Um die Energiekosten von Gebäuden zu senken, wurde damit begonnen, diese immer luftdichter zu bauen. Ziel war es, das Eindringen von kalter Außenluft zu reduzieren. Dafür sollten die in Gebäuden verwendeten Baustoffe oder Einrichtungsgegenstände keinen oder nur einen sehr geringen Beitrag zur Verschlechterung der Indoor Air Quality (IAQ) beitragen.

Ist man den Schadstoffen in geringen Konzentrationen über einen langen Zeitraum ausgesetzt, können diese gefährlicher für die Gesundheit sein, als höhere Konzentrationen für einen kurzen Zeitraum.[3] Symptome wie z. B. Irritation der Augen, der Nase oder des Rachens, Kopfschmerzen oder unspezifische hyperreaktive Reaktionen können die Folge sein. Diese Symptome werden in der Literatur unter dem Begriff „Sick Building Syndrom“ beschrieben.[4]

Da die Emittenten aus einer Vielzahl von trockenen Materialien freigesetzt werden (z. B.: Hausaltgeräte, Wand - und Bodenbeläge, Bürobedarfsgegenstände, Lacke und Farben zur Substratveredelung, usw.), wurden bereits mehrere hundert verschiedene VOC in Innenräumen gemessen.[5]

Verkehr oder Industrieanlagen können ebenfalls zur Verschlechterung der Qualität der Innenraumluft beitragen und somit die Gesundheit, das Wohlbefinden und die Produktivität negativ beeinflussen.[6]

Die Emissionen von Lacken und Farben, hier speziell die Alkydharzlacke, sind größtenteils seit den 80er Jahren bekannt.[7] Nach der Emission der Lösemittel werden Aldehyde, die zur Gruppe der VOC - Schadstoffe gehören, emittiert.

Die Entwicklung von Beschichtungsstoffen geht dahin, den Lösemittelanteil durch den Einsatz von z. B. HighSolid -, Wasser - oder Pulverlacken zu minimieren. Jedoch lassen sich dadurch die intrinsisch gebildeten Emittenten wie Hexanal und Capronsäure, die erst bei der oxidativen Trocknung von Alkydharzlacken entstehen, nicht verringern.[8]

Eine Produktionsmenge von über 60.000 Tonnen an Alkydharzlacken in Deutschland im Jahr 2012 zeigt, dass dieser Lacktyp trotz seines negativen Emissionsverhaltens heute sowohl im industriellen als auch im privaten Bereich sehr gefragt ist.[9] Gründe für die Verwendung sind seine Langlebigkeit, vielfältige Einsatzmöglichkeiten und einfache Verarbeitung.

Ein entscheidender Nachteil gegenüber z. B. den Acryl-Lacken ist die Emission unangenehm riechender Stoffe, wie der Capronsäure, über einen Zeitraum von mehreren Wochen. Diese Emittenten entstehen bei der oxidativen Trocknung des Alkydharzlackes und sind am Anfang hauptsächlich Aldehyde. Nach kurzer Zeit treten weitere Emittenten auf (Carbonsäuren), welche durch Autoxidation der Aldehyde entstehen und durch ihre sehr geringe Flüchtigkeit über einen langen Zeitraum an die Umgebungsluft abgegeben werden.

Da Carbonsäuren darüber hinaus einen erheblich kleineren NIK - Wert (NIK: niedrigst interessierende Konzentration) als Aldehyde aufweisen, tragen solche Emittenten sehr stark zur Belastung der Raumluft bei.

Der NIK - Wert ist eine Größe zur Bewertung der Emissionen nach dem AgBB - Schema (AgBB: Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten) und wird aus dem Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) abgeleitet.[10] Nach dem AgBB - Schema werden die Emissionen von einem mit z. B. Alkydharzlack beschichteten Produkt aus einer Prüfkammer nach DIN 16000-9 nach 3 und 28 Tagen ausgewertet.[11]

Mit Hilfe der Emissionen und der NIK-Werte kann die Gesamtemission und eine Bewertung dieser zum entsprechenden Zeitpunkt erfolgen, die eine Aussage darüber gibt, ob dieses Produkt für die Verwendung in Innenräumen geeignet ist (siehe Abbildung 2.9, Seite 21).

Aufgrund der negativen Eigenschaft der Capronsäure (niedriger Dampfdruck und gute Löslichkeit in der Lackmatrix) ist es wichtig, die Bildung in der Lackmatrix und deren Emission aus der Lackmatrix zu verstehen, um Maßnahmen zur Verringerung der Emittenten treffen zu können.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung und Aufnahme der Emissionen von Emittenten aus Alkydharzlacken während der chemischen Trocknung. Die drei verwendeten Messkammersysteme sind eine Prüfkammer nach DIN 16000-9, eine Mikro-Kammer und eine Headspace Vial-Kammer.[11] Dabei wird, ausgehend von bestehenden Prüfverfahren, eine Methode dargestellt, die eine schnelle und robuste Aufnahme von Emissionsverläufen der Emittenten aus trocknenden Lackmatrices mit der Mikro-Kammer erlaubt. Des Weiteren werden die Verteilungs - und Diffusionskoeffizienten der in situ gebildeten Hauptemittenten in der Lackmatrix in der Headspace Vial-Kammer und mit Hilfe eines neuen Applikations- und Herstellungsverfahrens für die Proben in der Diffusions-Kammer bestimmt.

Zudem kommt eine Modifikation der Löslichkeit der Emittenten in der Lackmatrix mittels basischer Salzlösung zum Einsatz, die das Emissionsverhalten der Alkydharzlacke günstig beeinflusst.

2 Grundlagen

2.1 Beschichtungsstoff

Beschichtungsstoffe, wie Lacke und Farben, nehmen einen bedeutenden Platz im täglichen Leben ein. Dabei erfüllen sie zwei wesentliche Aufgaben: Sie schützen den Untergrund vor Witterungseinflüssen, z.B. vor Feuchtigkeit, Licht oder Wärme, und haben einen dekorativen Effekt. Dadurch geben sie vielen Substraten ihr Finish. Lacke gibt es als flüssige, pastenförmige oder pulverförmige Produkte. Eine wichtige Klasse der flüssigen Beschichtungsstoffe sind die Alkydharzlacke.

2.1.1 Aufbau

Grundsätzlich besteht ein Lack aus vier Komponenten: dem Filmbildner, den Hilfsstoffen (Additive und Sikkative), den Pigmenten und Füllstoffen und dem Lösemittel.[12] Die wichtigste Komponente ist der Filmbildner, gefolgt von den Hilfsstoffen, die die Sikkative beinhalten. Pigmente, Füllstoffe und Lösemittel werden dem Lacksystem zugegeben, um z. B. den dekorativen Effekt oder deren Verarbeitbarkeit durch Anpassung der Viskosität einzustellen.

Filmbildner

Der Filmbildner ist die wichtigste Komponente eines Beschichtungsstoffes, da er für die Ausbildung der Beschichtung verantwortlich ist. Durch ihn werden grundsätzlich die mechanischen Eigenschaften und die Beständigkeit vorgegeben.

Wesentliche Aspekte sind unter anderem die Sicherstellung der Untergrundhaftfestigkeit, die Pigmentverankerung und der Schutz des Untergrundes.[12] Der Anteil des Filmbildners liegt typischerweise bei ca. 50 %.[8]

Hilfsstoffe

Hilfsstoffe werden eingesetzt, um die Lagerfähigkeit / Haltbarkeit (z. B. Biozide, Hautverhinderungsmittel) und Verarbeitbarkeit (z. B. Sikkativ, Dispergierhilfsmittel) der Lacke zu verbessern. Im Falle der Alkydharzlacke sind die Sikkative wesentliche Bestandteile der Rezeptur. Sie werden auch als Vernetzungskatalysatoren bezeichnet, die die oxidative Härtung des Filmbildners beschleunigen. Dadurch trocknet ein Lack innerhalb eines Tages, wofür er ohne Sikkative mehrere Wochen benötigen würde. Typische Anteile von Hilfsstoffen an der Gesamt Rezeptur liegen bei jeweils $< 1\%$.[8]

Lösemittel, Pigmente und Füllstoffe

Das Lösemittel erfüllt mehrere Aufgaben im Lacksystem. Die Dispersion von Füllstoffen und Pigmenten erfolgt durch vorheriges Lösen homogen ins Lacksystem. Andererseits werden Lösemittel zum Einstellen der Viskosität für die Verarbeitung während des Beschichtungsvorganges und der gleichmäßigen Trocknung verwendet. Ihr Anteil an der Gesamt Rezeptur kann von 20 bis 40 % variieren.

Pigmente sind keine essentiellen Bestandteile eines Lacksystems. Sie werden hauptsächlich wegen ihres Farbeindrucks eingesetzt oder als Schutz für eine bessere Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung. Daher schwankt deren Anteil sehr stark in der Formulierung und kann zwischen 0 bis 25 % der Gesamt Rezeptur betragen.

Füllstoffe (z. B. Calciumcarbonat) werden hauptsächlich aus Kostengründen dem System zugegeben und können einen Anteil an der Gesamt Rezeptur von bis 25 % ausmachen.[8]

2.2 Alkydharzlack

Die Alkydharzlacke gehören zu den flüssigen Systemen. Der Begriff „Alkyd“ bildet sich aus der Kombination „alcohol + acid“. Nach Beginn ihrer industriellen Herstellung (1930er) entwickelten sich die Alkydharze in der Lackchemie schnell zum wichtigstem Kunstharz-Typ. Der Grund dafür liegt in der Kombination von Polyester- und Öl-Eigenschaften. Der Polyester besteht meist aus Phthalsäureester und spielt im ausgehärteten Lack eine wichtige Rolle, da sich über ihn die Härte und somit die Witterungsbeständigkeit des Lackes einstellen lässt. Der Ölanteil besteht aus größtenteils mit Glycerin veresterten ungesättigten Fettsäuren. Dieser gibt dem System die Geschmeidigkeit und vor allem die Fähigkeit zur oxidativen Vernetzung, die im Folgenden als chemische Trocknung bezeichnet wird.[12, 13]

Bevor die chemische Trocknung einsetzen kann, muss zuvor das Lösemittel verdunsten, welches den Sauerstoff daran hindert, an und in den Lack zu diffundieren. Daher wird im Folgenden die Trocknung von Alkydharzlacken in zwei unterschiedliche Schritte unterteilt.

Die Verdunstung des Lösemittels wird als physikalische Trocknung bezeichnet und die anschließende Vernetzung als chemische Trocknung. Der Übergang dieser beiden Schritte ist dabei fließend.

2.2.1 Physikalische Trocknung

Im ersten Abschnitt trocknet der Lack physikalisch, indem das Lösemittel aufgrund des Dichteunterschiedes zur Oberfläche wandert und verdunstet. Ein Lösemittelfilm an der Oberfläche verhindert so den Kontakt von Sauerstoff mit dem Filmbildner. Dabei kann sich der Lackfilm auf dem Substrat gleichmäßig verteilen und eine glatte Schicht ausbilden.

Die physikalische Trocknung besteht zum größten Teil aus der Verdampfung des Lösungsmittels und ist daher stark von der Umgebungstemperatur und Luftströmung oberhalb der Lackprobe abhängig.

Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes kann gemäß der Gleichung nach Clausius-Clapeyron wie folgt physikochemisch beschrieben werden:[14]

$$p_j \propto e^{\frac{\Delta_b H}{RT_j}} \quad (2.1)$$

Dabei ist p_j der Dampfdruck des Stoffes j , $\Delta_b H$ die Verdampfungsenthalpie (kJ/mol), R die molare Gaskonstante ($JK^{-1}mol^{-1}$) und T die Temperatur (K). Kommt zu der Verdunstung ein Konvektionsstrom, verursacht durch einen Luftstrom oberhalb der Lackprobe, so wird die Verdunstung stark beschleunigt.

Der Übergang von physikalischer zu chemischer Trocknung ist fließend. Während der fortgeschrittenen Verdunstung des Lösemittels gelangt stellenweise Sauerstoff zum Filmbildner und somit setzt die chemische Trocknung ein. Dabei findet die Polymerisation statt und es entsteht ein unlöslicher, duromerer Film.

2.2.2 Chemische Trocknung

Die chemische Trocknung beschreibt zum Einen die Polymerisation des Filmbildners und zum anderen mögliche Nebenreaktionen der Fettsäureester. Die aus den Nebenreaktionen gebildeten Emittenten können wiederum durch Autoxidation oder kammer-spezifische Bedingungen zu weiteren Emittenten reagieren. Diese Reaktionen werden in nachfolgenden Abschnitten dargestellt.

Polymerisation

Alkydharze (siehe Abbildung 2.1) sind ein Polykondensat aus Di- oder Tricarbonsäuren (z.B. Phthalsäure), mehrwertigen Alkoholen (z. B. Glycerin oder Pentaerythrit) und Fettsäuren (z. B. Linol- oder Ölsäure). Der Filmbildner besteht aus einem Polyester (hier dem Alkydharz) und Triglyceriden mit gesättigten, einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren.

Der in dieser Arbeit untersuchte Alkydharz gehört zur Gruppe der langöligen Alkydharze, da sein prozentualer Ölanteil höher als 60 % liegt.

Der Ölteil gibt den prozentualen Anteil der mit Glycerin veresterten Fettsäuren im Alkydharz an. Die mittlere Molmasse von Alkydharzen liegt meist zwischen ca. 2000 und 5000 g/mol.[13]

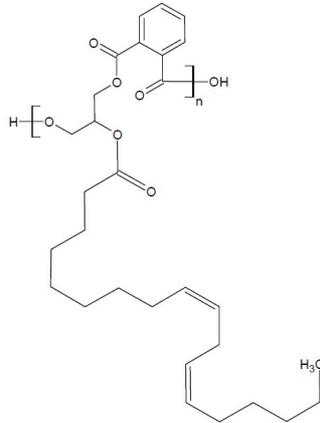


Abbildung 2.1: Strukturformel eines Alkydharzmonomers

Die Vernetzung beruht auf dem Prinzip der radikalischen Polymerisation, in dem der Sauerstoff aus der Umgebungsluft als Diradikal mit Hilfe eines Katalysators (Sikkativ) und den Fettsäuren die Kettenreaktion startet.

Als Sikkative werden hier Metallseifen eingesetzt, die durch ihre Wertigkeitsänderung an zwei wesentlichen Prozessen beteiligt sind: [15]

1. Transport von diradikalem Sauerstoff und
2. Aktivierung des diradikalen Sauerstoffes.

Diese Metallseifen werden in der Lackchemie als Oberflächentrockner oder primäres Sikkativ bezeichnet. Des Weiteren gibt es Durchtrockner oder Koordinationstrockner und Hilfstrockner oder Promotoren.[16] Die Koordinationstrockner sind meist Komplexe aus Zirkon - oder Bariumsalzen und können z. B. Fettsäuren durch die Vernetzung der Carboxylgruppen miteinander verknüpfen. Bei den Hilfstrocknern handelt es sich um Salze von z. B. Calcium oder Kalium. Aufgrund ihres Lewis-Säure-Charakters üben diese eine verstärkende Wirkung auf die Primärtrockner aus.[17]

Die im Alkydharz oder im Triglycerid enthaltenen Fettsäuren bestehen aus einer geraden Anzahl an Kohlenwasserstoffen. Grund dafür ist die Biosynthese dieser Fettsäuren über das Acetyl-Coenzym A. Das Enzym überträgt eine C_2 -Einheit auf vorhandene Ketten, so dass die Fettsäuresynthese formal als eine Polykondensation von Essigsäure unter Abspaltung von Wasser betrachtet werden kann.[18] Den Hauptteil der eingesetzten Fettsäuren machen die C_{18} -Ketten aus. Dabei sind die wichtigsten natürlichen ungesättigten Fettsäuren für den Filmbildner, die Öl (18:1)¹ -, Linol (18:2) - und Linolensäure (18:3). Die radikalische Polymerisation lässt sich in Start-, Wachstums- / Verzweigungs- und Abbruchreaktion einteilen. Dabei beginnt die Vernetzung an der Oberfläche des Lackes und dringt im zeitlichen Verlauf in die Probentiefe ein. Die Vernetzungszone wandert aufgrund der Sauerstoffdiffusion von der Oberfläche zum Substrat hin.

Die Abbildung 2.2 auf der folgenden Seite zeigt die Abnahme der Sauerstoffkonzentration C_{O_2} von der Filmoberfläche (V_O) zur Vernetzungszone (V_x) hin (gestrichelte Linie). Daraus resultiert ein Diffusionsstrom des Sauerstoffs hin zur Vernetzungszone, wo die C_{O_2} praktisch auf Null abfällt. Vom Substrat bis zur Vernetzungszone hin ist die Doppelbindungskonzentration (C_D), die aus den nicht vernetzten Fettsäuren stammt, hoch und nimmt aufgrund der Vernetzungsreaktionen stark im Bereich der Vernetzungszone ab (durchgezogene Linie).

Von der Vernetzungszone bis zum Substrat ist der O_2 - Gehalt praktisch gleich Null, so dass hier keine Vernetzung stattfindet.

Für das Fortschreiten der Vernetzungszone zum Substrat hin ist weiterer Sauerstoff nötig, welcher jedoch zuerst durch die schon polymerisierte Lackschicht diffundieren muss. Diese Diffusion des Sauerstoffes ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der chemischen Trocknung von Alkydharzlacken.[19, 20]

¹18 steht für die Anzahl der C-Atome und 1 für die Zahl der Doppelbindungen im Molekül.

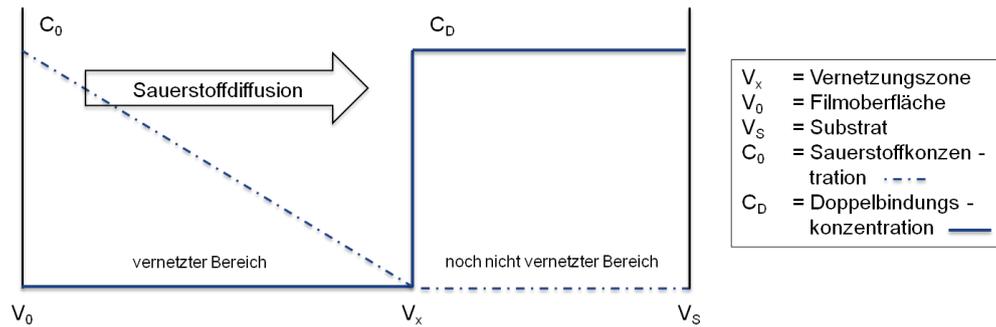


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der chemischen Trocknung mit Wanderung der Vernetzungszone (V_x) von der Filmoberfläche (V_0) zum Substrat (V_S) hin im Alkydharzlack nach Erich et al. [19]

Damit kann die Polymerisation des Filmbildners von Alkydharzlacken als diffusionskontrollierte Reaktion beschrieben werden.

Diffusionskontrollierte Reaktionen in Lösungen zeichnen sich dadurch aus, dass sich die Reaktanten ihren Weg durch eine Matrix bahnen müssen und somit seltener aufeinander treffen, als in Gasen. Da sie sich andererseits auch viel langsamer wieder von einem Ort wegbewegen, können sie nach der Bildung eines Stoßpaares genügend Energie aus der Matrix aufnehmen, um miteinander zu reagieren. Die eigentliche Reaktion ist dabei viel schneller als der Diffusionsprozess. Dadurch kann die effektive Geschwindigkeitskonstante mit der Diffusionskonstanten beschrieben werden.[21]

Nebenreaktionen

Als Nebenreaktionen sind nachfolgend eine Reaktion, die während der Polymerisation stattfindet, und zwei Folgereaktionen dieser Nebenreaktion dargestellt.

Durch die Oxidation von Fettsäuren bzw. deren Ester entstehen Lipidhydroperoxide (siehe Abbildung 2.3), die mittels radikalischer Polymerisation vernetzen. Dabei kann es auch zur β -Kettenspaltung des Alkoxyradikals kommen (siehe Abbildung 2.4, Seite 14). Dies führt zum Bruch einer C-C-Bindung auf jeweils einer der beiden Seiten des Alkoxyradikals. Daraus entsteht dann eine Mischung aus niedermolekularen abgespaltenen Carbonylen und freien Radikalen.[22, 23]

Bei ungesättigten Fettsäuren erfolgt die Bildung der Radikale durch Abstraktion eines allylischen Wasserstoffatoms. Das somit erhaltene freie Elektron wird aufgrund der Doppelbindungen über mehrere C-Atome delokalisiert und ist dadurch mesomer stabilisiert. Aus der Abbildung 2.3 wird deutlich, dass der Angriff von Sauerstoff an einem doppelt ungesättigten System an mehreren Stellen erfolgen kann. Dies führt zur Bildung von mehreren isomeren Hydroperoxiden.

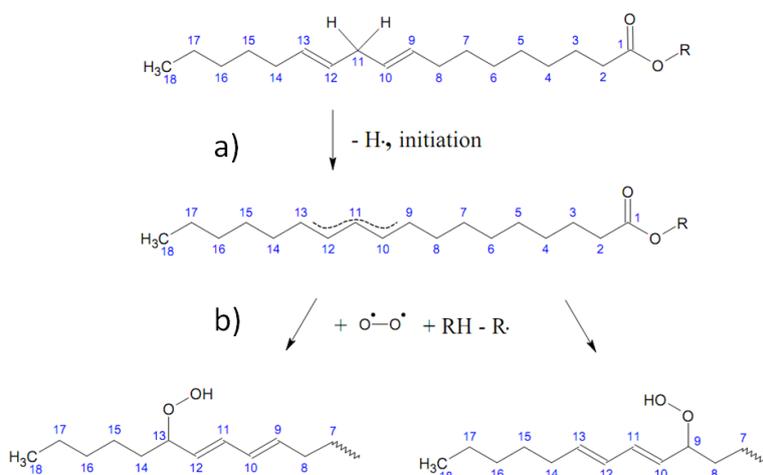


Abbildung 2.3: Hydroperoxidbildung am doppelt allylischen System am Beispiel eines Linolsäureesters nach Chang et al. [22]: a) Abstraktion des allylischen Wasserstoffes und b) Bildung des Hydroperoxides.

Aus den Hydroperoxiden entstehen dann unterschiedliche Bruchstücke, wie beispielsweise Hexanal. Diese sind in Tabelle 2.1 für Ölsäure und der Linolsäure dargestellt, wobei aus der Linolsäure bevorzugt die 9- und 13-Hydroperoxydverbindungen entstehen.[24]

Tabelle 2.1: Mögliche Emittenten der ungesättigten C18 Fettsäuren nach der β -Kettenspaltung aufgrund der gebildeten isomeren Hydroperoxide

Hydroperoxid	Linolsäure	Ölsäure
14-OOH	Pentanal	-
13-OOH	Hexanal	-
12-OOH	2-Heptenal	-
11-OOH	2-Octenal	Octanal
10-OOH	3-Nonenal	Nonanal
9-OOH	2,4-Decadienal	2-Decenal
14-OOH	2,5-Undecadienal	2-Undecenal

Bei der Autoxidation ungesättigter Fettsäuren wird allgemein aus energetischen Gründen die Bildung von Hydroperoxiden bevorzugt, die ein konjugiertes Doppelbindungssystem aufweisen.

Die wesentlich höhere Oxidationsempfindlichkeit mehrfach ungesättigter Fettsäuren liegt am Energieaufwand zur Abstraktion eines H-Atoms. Dieser beträgt bei einem einfach allylischen H-Atom etwa 322 kJ/mol und nur 272 kJ/mol für ein zweifach allylisches H-Atom. Daraus folgt ein wesentlich schnellerer Start der radikalischen Polymerisation bei mehrfach ungesättigten Fettsäuren.[25, 26, 24]

Die Bildung von 2-Octenal weist hierbei eine Besonderheit auf, da dieser Stoff durch Bildung des 11-OOH - Hydroperoxids vor der mesomeren Stabilisierung des Radikals entsteht.[27]

Hexanalbildung und Autoxidation zur Capronsäure Untersuchungen von Chang et al. zeigen, dass hauptsächlich Hexanal während der Polymerisation von Linolsäureestern emittiert wird.[22] Die Hydroperoxidbildung am Triglycerid oder am Alkydharz erfolgt dabei aufgrund der sterischen Hinderung bevorzugt am C13-OOH.

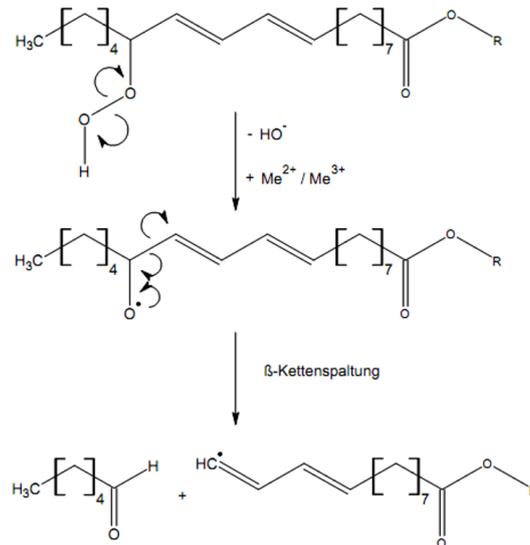


Abbildung 2.4: Hexanalbildung aus einem Linolsäureester durch β -Kettenspaltung nach Chang et al. [22]

Die Trocknung der Alkydharzlacke verläuft über mehrere Wochen, wobei stetig Hexanal gebildet wird. Zudem hat das Hexanal aufgrund seiner guten Löslichkeit in der Matrix eine hohe Verweilzeit. Somit spielt auch dessen Autoxidation zur Capronsäure eine große Rolle bei der Emission aus Alkydharzlacken während der Trocknung.[28] Dies liegt an der Oxidationsempfindlichkeit der Aldehyde in Anwesenheit von Sauerstoff. Diese Reaktion wird durch Licht und einige Metallionen beschleunigt, soweit diese zu einem Einelektronen-Redoxübergang in der Lage sind (z.B. $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$).[29] Die zur Trocknung eingesetzten Metallseifen begünstigen somit die Autoxidation der gebildeten Aldehyden zu ihren Carbonsäuren.

Für die Hexanalautoxidation kann ein zweistufiges Reaktionsschema aufgestellt werden, welches aus zwei aufeinander folgenden Reaktionen besteht (Abbildung 2.5):

1. die freie radikalische Oxidation von Hexanal zur Peroxyhexansäure und
2. die Bayer-Villiger-Reaktion von Hexanal mit der Peroxyhexansäure zur Capronsäure.

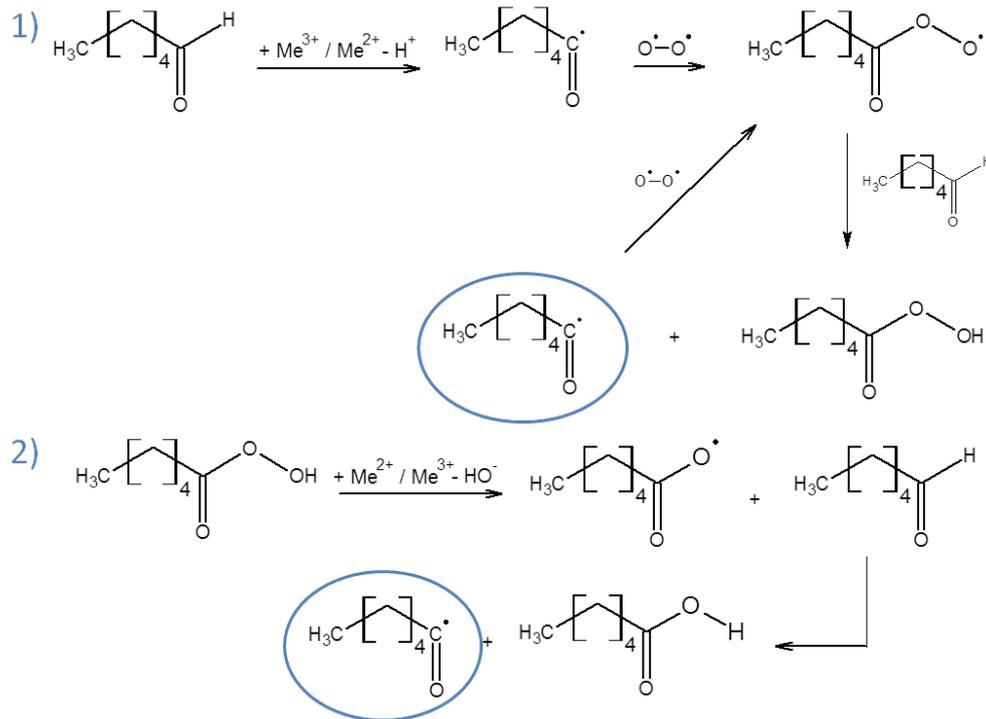


Abbildung 2.5: Hexanalautoxidation mit Hilfe von Metallionen nach Sykes [29]: 1) Peroxyhexansäurebildung und 2) Bildung der Capronsäure aus der Peroxyhexansäure

Die freie radikalische Oxidation beinhaltet die Initiierung, den freien Radikaltransfer und die Propagierung des Radikals. Dabei kann das Radikal in der zweiten Stufe (blau eingekreist) unter Anwesenheit von Sauerstoff direkt wieder wie in der erste Stufe zum Peroxyradikal reagieren. Kruse et al. konnten die Reaktionsenthalpie dieser Oxidation mit -294 kJ/mol bestimmen, die sich gleichmäßig auf beide Reaktionsschritte verteilt. [28]

Die Autoxidation des Hexanals geschieht vorwiegend in der anvernetzten Schicht oberhalb der Vernetzungszone, an der das Hexanal gebildet wird. Ein konstanter Konzentrationsgradient zur Lackoberfläche hin begünstigt die Diffusion des Hexanals in diese Richtung. Die Diffusion zum Substrat hin nimmt mit der Zeit stetig ab, da hier aufgrund von Sauerstoffmangel keine Oxidationen stattfinden und somit keine Analyten dem Stoffstrom entzogen werden können.

Formiatbildung Die Bildung von Formiaten verläuft über die Baeyer-Villiger-Oxidation (siehe Abbildung 2.6), bei der aus Aldehyden gebildete Carbonsäurehydroperoxide mit neuen Aldehyden reagieren. Diese Reaktion findet nur unter Bedingungen statt, wie sie in einer statischen Prüfkammer vorliegen. In realen, dynamischen Systemen ist die Bildung der Formiate nicht zu beobachten, da die stationäre Konzentration der Analyten in den Lacksystemen niedrig ist und dadurch die Wahrscheinlichkeit zu gering, ein Stoßpaar zu bilden.[29]

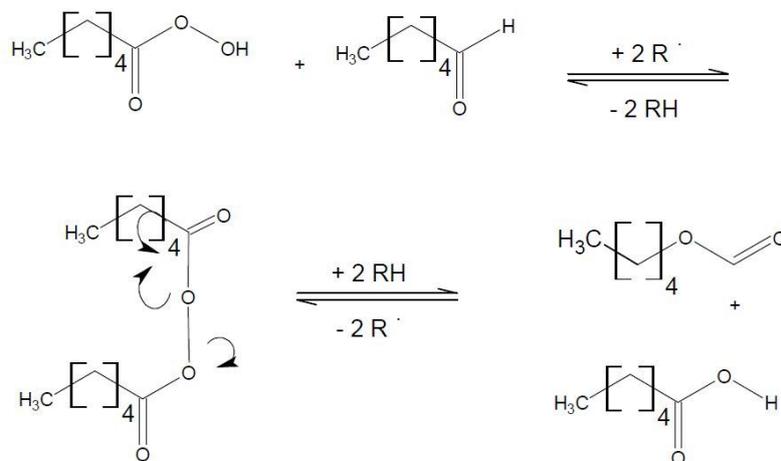


Abbildung 2.6: Pentylformiatbildung über die Baeyer-Villiger-Oxidation aus Hexanal und Peroxyhexansäure nach Sykes.[29]

2.2.3 Alterung

Lacke auf Basis von Alkydharzlacken vernetzen mit Hilfe von Sikkativen nach radikalischer Polymerisation. Dabei wird der Filmbildner während der Härtung mit der Zeit immer polarer. Grund dafür ist die Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen während der Vernetzung. Mittels Invers - GC konnten Castro et al. die Abhängigkeit der Polarität vom Alter ihrer untersuchten Öle zeigen. Dabei wird die zu untersuchende Matrix als stationäre Phase verwendet und die Änderung der Retentionszeit von Analyten mit Änderung der stationären Phase (Oxidation) beobachtet. Zudem konnten sie darstellen, dass die Polymerisation von Ölsäure und Linolsäure grundsätzlich nach dem gleichen Schema ablaufen, der Unterschied besteht nur in der Induktionsphase.[30] Dieser Unterschied erklärt sich durch einen Vergleich der Energien, welche zur Abstraktion des einfach- und doppelt-allylischen Protons benötigt werden (siehe 2.2.2).

2.2.4 Charakterisierung der Alkydharzlacke

Fettsäurespektrum

Die Fettsäurebestimmung erfolgt durch Umesterung der schwer flüchtigen Triglyceride in die entsprechende Fettsäuremethylester (FAME) mittels Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH). Im ersten Schritt werden die Ester hydrolysiert und anschließend der Methylester gebildet (siehe Abbildung 2.7). Diese weisen einen hinreichend hohen Dampfdruck auf und können mittels Gaschromatographie analysiert werden.

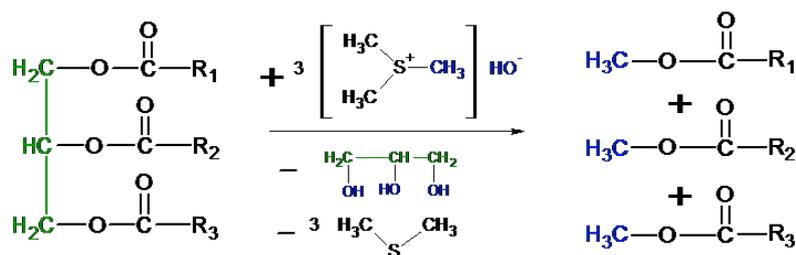


Abbildung 2.7: Umesterung eines Triglycerids zu deren Fettsäuremethylester mittels TMSH nach Schulte et al. [31]

Überschüssiges Reagenz zersetzt sich im GC-Injektor bei 250°C zu Dimethylsulfid und Methanol.[31] Das TMSH ist ein starkes Alkylierungsreagenz, so dass die Umesterung bereits bei Raumtemperatur mit einfacher Probenvorbereitung stattfindet.[32]

Säurezahl

Die Filmbildner der Alkydharzlacke werden zum Teil synthetisch hergestellt. Das Alkydharz wird durch Polykondensation hergestellt, daher verbleibt immer ein kleiner Teil ungebundener Fettsäuren im fertigen Bindemittel. Diese sind bis zu einem gewissen Grad erwünscht, da sie die Löslichkeit der Additive oder Füllstoffe positiv beeinflussen. Die Triglyceride enthalten in der Regel keinen freien Fettsäuren.[12, 13, 8] Alkydharze weisen meist eine Säurezahl zwischen 3 und 20 mg KOH/g auf.[8] Die Rohstoffdatenblätter der verwendeten Filmbildner geben im Mittel eine Säurezahl von 10 mg KOH/g an.

2.3 Messung der Emission

Die Kenntnis des Emissionsverhaltens von Lacken und Farben und hier im Speziellen von Alkydharzlacken ist von großer Bedeutung. Der zeitliche Verlauf der Freisetzung der Emittenten hat einen erheblichen Einfluss auf die Qualität der Innenluft und lässt Rückschlüsse auf den Bildungszeitraum der Emittenten zu. Daher wird die gemessene Emission immer unter Angabe des Probenahmezeitpunktes in [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] angegeben.[10] Zur Bestimmung der Emissionen wird in dieser Arbeit hauptsächlich die Direktbestimmung mittels Thermodesorption und zur Kontrolle die indirekte Bestimmung mittels DNPH angewandt.

2.3.1 Direktbestimmung der Emissionen mittels Thermodesorption

Da es sich bei den Hauptemittenten der Alkydharzlacke während der chemischen Trocknung um Aldehyde und deren Carbonsäuren handelt, bietet sich die Probenahme mit Thermodesorptionsröhrchen an.

Dabei wird als Adsorbens Tenax TA gewählt, da dieses Material in der Lage ist, das

gesamte Emissionsspektrum an organischen Verbindungen von Alkydharzlacken quantitativ bei Raumtemperatur zu adsorbieren.

Die Thermodesorption ist eine direkte Methode, da die Proben aus der Luft ohne zusätzliche Lösemittel und weitere Aufbereitungsschritte analysiert werden können. Nach gaschromatographischer Trennung und Detektion mittels Massenspektrometer (GC/MS) ist eine qualitative und quantitative Bestimmung der Aldehyde und Carbonsäuren in den genommenen Luftprobe möglich.

2.3.2 Indirekte Bestimmung der Emissionen mittels DNPH

Das Adsorbiermaterial Tenax TA ist gegenüber den Analyten inert, jedoch raten Rothweiler et al., aufgrund der Polarität der kurzkettigen Aldehyde die Quantifizierung dieser mit einer weiteren Methode zu überprüfen.[33]

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) ist in der Lage, im sauren Milieu Aldehyde und Ketone selektiv und quantitativ chemisch zu binden.[34]

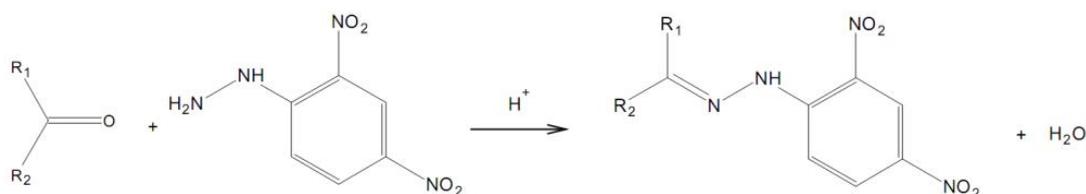


Abbildung 2.8: Derivatisierung von Carbonylen mit DNPH

Die Abbildung 2.8 zeigt, dass bei der Derivatisierung der Analyten mit DNPH als erstes der nukleophile Angriff des Elektronenpaars der Aminogruppe auf die Carbonylgruppe erfolgt. Nach der intermolekularen Verschiebung eines Protons vom Stickstoff zum Sauerstoff, erhält man durch eine weitere Protonierung am Sauerstoff und anschließender Wasserabspaltung ein Iminium-Ion als intermediäres Produkt. Dieses bildet unter Deprotonierung des Stickstoffs eine stabile Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung aus.

Die gebildeten Hydrazone, auch Schiff'sche Basen genannt, besitzen Absorptionsmaxima zwischen 350 nm und 410 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten um $28000 \text{ L/mol} \cdot \text{cm}^2$. [35, 29]

Somit sind die Aldehyde an ein Chromophor gebunden und können u. a. mit Hilfe der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und Detektion mittels Diodenarray-Detektor (HPLC-DAD) quantifiziert werden.

2.4 Emissionen in Kammersystemen

In dieser Arbeit werden zur qualitativen und quantitativen Bewertung der Emissionen aus Alkydharzlacken drei unterschiedliche Kammersysteme eingesetzt. Diese Kammersysteme unterscheiden sich in der eingesetzten Probenfläche, dem Beladungsverhältnis (Probenfläche/Kammervolumen), der relativen Luftfeuchtigkeit, der Luftwechselrate und der daraus resultierenden Verweilzeit der Analyten in den Kammern.

Als Erstes kommt ein Exsikkator in einem Klimaschrank nach den Bedingungen aus der DIN 16000-9 zum Einsatz, der nachfolgend als „Prüfkammer“ bezeichnet wird. [11] In Prüfkammern werden z. B. Baustoffe nach dem AgBB-Schema geprüft um ihre Eignung zur Verwendung in Innenräumen zu bestimmen. Dieses AgBB-Schema ist auf der folgenden Seite in Abbildung 2.9 dargestellt.

Als zweites Kammersystem kommt ein Headspace Vial zum Einsatz, nachfolgend als „Headspace Vial-Kammer“ bezeichnet. Diese Vials werden in der statischen Headspace-Analyse zur Bestimmung des z. B. Restmonomergehaltes in Polymeren routinemäßig eingesetzt. [36]

Als drittes Kammersystem, welches in dieser Arbeit am intensivsten eingesetzt wird, kommt die „Mikro-Kammer“ zum Einsatz.

Nachfolgend sind die für diese Arbeit wichtigsten Einflüsse der Kammersysteme auf das Emissionsverhalten im Vergleich zueinander dargestellt.

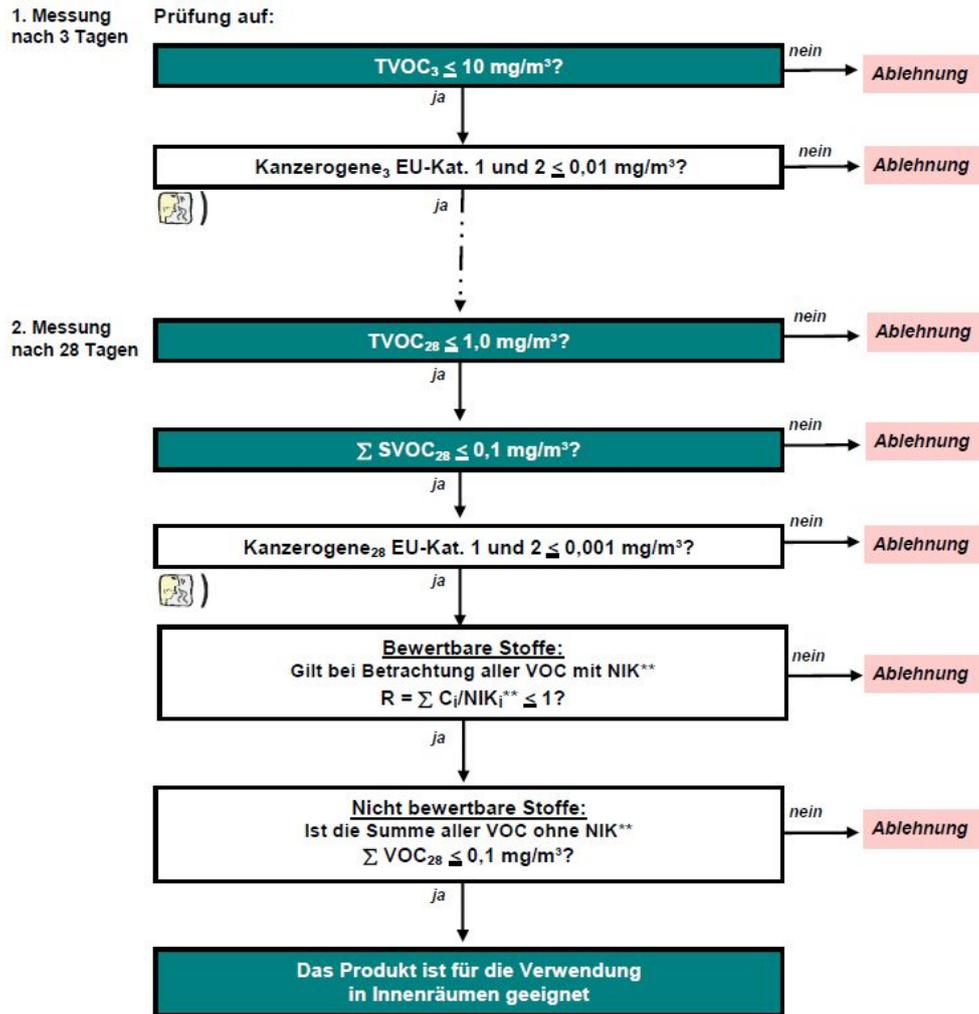


Abbildung 2.9: Schema zur gesundheitlichen Bewertung von VOC und SVOC - Emissionen aus Bauprodukten nach dem AgBB.[10]

2.4.1 Beladungsverhältnis

Das Beladungsverhältnis nach DIN 16000-9 gibt das Verhältnis von Probenfläche zum Kammervolumen an und ist für die Prüfkammer mit $0,4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ vorgegeben. Bei einem Kammervolumen V_k von 22 L ergibt sich eine Probenfläche von 89 cm^2 . In der Mikro-Kammer ist dieses Beladungsverhältnis von $0,4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ nicht realisierbar, da dies eine Probenfläche von ca. $0,2 \text{ cm}^2$ ergeben würde. Zur Auswertung der Emissionsverläufe und Steigerung der Messempfindlichkeit der Analyten bei der Probenahme hat sich in dieser Arbeit eine Probenfläche von $12,56 \text{ cm}^2$ bewährt. Dies ist die maximal einstellbare Probenfläche für die Mikro-Kammer. Daraus ergibt sich ein um ca. den Faktor 70 höheres Verhältnis von ca. $28 \text{ m}^2/\text{m}^3$. In der Headspace Vial-Kammer wird, zur besseren Vergleichbarkeit mit der Mikro-Kammer, bei einem gegebenen Volumen von 0,022 L eine Probenfläche $6,15 \text{ cm}^2$ eingestellt, um das gleiche Beladungsverhältnis zu erhalten.

2.4.2 Probenposition

Die hier eingesetzte Prüfkammer hat ein Kammervolumen V_k von 22 L und die Probe liegt auf einer Edelstahlplatte etwa 1 cm über dem Glasboden des Exsikkators. Die Durchmischung der Luft wird durch einen zusätzlichen Ventilator in der Kammer gewährleistet, der eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,1 cm/s oberhalb der Probe sicherstellt.

Die Arbeit von Schripp et al. zeigt, dass bei der Variation des geringen V_k in der Mikro-Kammer (0,044 L) der Luftstrom direkt über der Probe stark beeinflusst wird. Die Probenpositionierung direkt auf dem Kammerboden zeigt dabei die gleichmäßigsten Strömungen oberhalb der Probe. Bei Luftströmen von 100 mL/min treten zudem keine Senkeffekte in der Mikro-Kammer auf.[37] Die Proben für die Versuche in der Headspace Vial-Kammer liegen ebenfalls auf dem Boden der Kammer. Die Position hat in diesem Fall keinen Einfluss, da diese Kammer als statisches System genutzt wird und daher keine Luftbewegung stattfindet.

2.4.3 Luftwechselrate

Die Luftwechselrate ergibt sich aus dem Volumenstrom \dot{V} und dem Kammervolumen V_k der jeweiligen Kammer und ist in $[h^{-1}]$ angegeben. Sie gibt an, wie oft pro Zeiteinheit das V_k ausgetauscht wird.

In der Mikro-Kammer ist für den Großteil der hier durchgeführten Messungen ein \dot{V} von 100 mL/min eingestellt mit einem V_k von 0,044 L und für die Prüfkammer 180 mL/min mit einem V_k von 22 L. Das ergibt eine Luftwechselrate von 138 $[h^{-1}]$ für die Mikro-Kammer und 0,5 $[h^{-1}]$ für die Prüfkammer.

2.4.4 Verweilzeit

Aus dem Volumenstrom \dot{V} und dem Kammervolumen V_k kann die mittlere Verweilzeit τ der Analyten in der Prüfkammer bestimmt werden.

$$\tau = V_k / \dot{V} \quad (2.2)$$

Um die Kammern mit einander vergleichen zu können, wird die reduzierte Verweilzeit Θ berechnet. Diese dimensionslose Größe wird aus dem Quotienten der Aufenthaltszeit eines Teilchens t_i und der mittleren Verweilzeit τ gebildet.

$$\Theta = \tau / t_i \quad (2.3)$$

Mit der reduzierten Verweilzeit lässt sich in der folgenden Funktion die Verweilzeit-Summenfunktion darstellen.

$$F(\Theta) = 1 - e^{-\Theta} \quad (2.4)$$

Mit der Verweilzeit-Summenfunktion kann z. B. angegeben werden, wie lange ein Stoff, der sich zum Zeitpunkt $t=0$ in der Kammer befand, nahezu vollständig aus der Prüfkammer gespült wird.

Die mittlere Verweilzeit für die Mikro-Kammer (0,44 min) im Vergleich zu einer Prüfkammer (120 min) nach DIN 16000-9 zeigt deutlich, dass es sich um zwei grundlegend verschiedene Messkammersysteme handelt. In der Mikro-Kammer ist die Konzentration der Emittenten in der Gasphase nahezu 0 aufgrund der dort eingestellten hohen Luftwechselrate.

Zusammenfassend sind die eingestellten Parameter der verwendeten Kammersysteme, die das Emissionsverhalten von Alkydharzlacken beeinflussen, nachfolgend in Tabelle 2.2 zusammen gefasst.

Tabelle 2.2: Parameter und daraus resultierende Bedingungen der verwendeten Kammersysteme im Vergleich

Parameter / Bedingung	Prüfkammer	Headspace Vial-Kammer	Mikro-Kammer
Volumen [L]	22	0,022	0,044
Proben - fläche [cm^2]	89	6,15	12,56
Volumen - strom [mL/min]	180	-	100
Beladungs - verhältnis [m^2/m^3]	0,4	28	28
Luftwechsel - rate [h^{-1}]	0,5	-	138
mittlere Verweilzeit [min]	120	∞	0,44

2.5 Modifikation der Lackmatrix

Um das Emissionsverhalten von Alkydharzlacken während der chemischen Trocknung zu verbessern, besteht ein Ansatz darin, die Hexanalemission zu reduzieren. Dafür wurden Untersuchungen in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Prof. Kynast an der FH Münster durchgeführt. Eine Idee war die Zugabe von modifizierten Zeolithen, die aufgrund ihrer Käfigstruktur die Emittenten einfangen sollen. Es zeigte sich jedoch, dass die Vielzahl an unterschiedlichen Komponenten in der Lackmatrix ein direktes Abfangen oder Binden der Emittenten in der Matrix nicht ermöglichen.

Zudem kann die Autoxidation des Hexanals zur Capronsäure in der Lackmatrix mit Hilfe der Sikkative nicht unterbunden werden, da die Sikkative für die Trocknung essentiell und auch nach der Trocknung wirksam sind.

Daher wird im Folgenden ein physikochemischen Ansatz gewählt, das Emissionsverhalten von Alkydharzlacken während der chemischen Trocknung zu beeinflussen, indem die Löslichkeit von Hexanal in der Matrix gesenkt wird. Dadurch sinkt die Verweilzeit des Hexanals und es wird weniger Capronsäure gebildet.

Aufgrund der katalytischen Wirkung der Sikkative auf die Autoxidation der Emittenten in der Lackmatrix wird nachfolgend eine Möglichkeit zur Inaktivierung der Sikkative mittels Aminen dargestellt. Diese wird für die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten (VK) der Analyten zwischen dem Dampfraum und der Lackmatrix benötigt.

Die Grundidee der physikochemischen Modifikation der Lacke ist das Prinzip des „Aus-salzens“ aus der Probenvorbereitung für die Headspace-GC. Dabei wird ein Salz in eine Matrix gegeben, um die Aktivitätskoeffizienten der in den Matrices gelösten, unpolaren Analyten zu erhöhen. Der Aktivitätskoeffizient (γ) beschreibt die intermolekulare Interaktion zwischen den Analyten und der Matrix und ist invers proportional zum Verteilungskoeffizient (VK). Durch Zugabe von Salzen in die Lackmatrix sollte somit der VK verringert werden.[38]

$$VK = \frac{1}{p_i^0 * \gamma_i} \quad (2.5)$$

Der Effekt vom „Aussalzen“ ist am stärksten ausgeprägt, je unpolarer Matrix und Analyt sind. Um diesen Effekt in den Lacken anzuwenden, spielen die freien Fettsäuren aus den Filmbildnern eine wichtige Rolle. Diese werden zum Teil durch die zugegebene basische Salzlösung verseift und die gebildeten Tenside stabilisieren so die Emulsion.

Avila et al. zeigen, dass durch Zunahme der Polarität des Lösungsmittels der Beta-Kettenbruch begünstigt wird und die Umsetzungsraten steigen können.[39] Grund dafür ist die Stabilisierung des gebildeten polaren Übergangszustandes. Die Umwandlung eines nicht-polaren Alkoxyradikals zu einem polaren Aldehyd wird erleichtert. Dadurch kann es zu einer gesteigerten Bildung von Hexanal kommen.

2.5.1 Inaktivierung der Sikkative in der Lackmatrix

Die Inaktivierung der Sikkative in den getrockneten Lackmatrices dient der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten der oxidationsempfindlichen Emittenten in den getrockneten Lackmatrices (siehe Abschnitt 4.3, Seite 74).

Amine sind in der Lage, Metallionen, wie z. B. die primären Sikkative, zu komplexieren. Sie bilden je nach Amin unterschiedlich starke Komplexe. Das 2-Butanonoxim, das Cyclohexanonoxim oder diverse sekundäre und tertiäre Amine in Kombination mit 2,4-Dioxoverbindungen sind schwache Liganden und werden als gängige Antioxidantien zur Verhinderung einer Hautbildung in der Lackdose eingesetzt. Ziel ist es, den Angriff von Luftsauerstoff, der zu unerwünschten Hautbildung während der Lagerung führt, zu verhindern.[15] Nach der Applikation des Lackes löst sich dieser Komplex auf, da die Amine sehr flüchtig sind. Zudem ist bei der Zugabe von Aminen in die Lackmatrix ein induzierter Zerfall der Peroxide möglich. Ursache dafür sind die Wechselwirkungen der Peroxide mit dem freien Elektronenpaar des Amin-Stickstoffs.[40]

Durch Zugabe von nicht-flüchtigen oder primären Aminen können Komplexe hergestellt werden, die das Sikkativ dauerhaft inaktivieren. Die Komplexe sind sehr stabil und verhindern einen Ligandenaustausch, so dass kein Ligandenaustausch mit Wasser oder Sauerstoff stattfindet. Das elektrochemische Potential des Metallions verschiebt sich und der Effekt der katalytischen Initiierung der Radikalbildung wird aufgehoben.

Eine weitere Möglichkeit sind Hindered Amine Light Stabilisers (HALS-Amine), die in Polymeren die Alterung durch Sauerstoff und UV-Strahlung verhindern. Nach dem Kreisprozess von Denisov reagiert das Amin mit Peroxiden und Radikalen und fängt somit diese ab.[41]

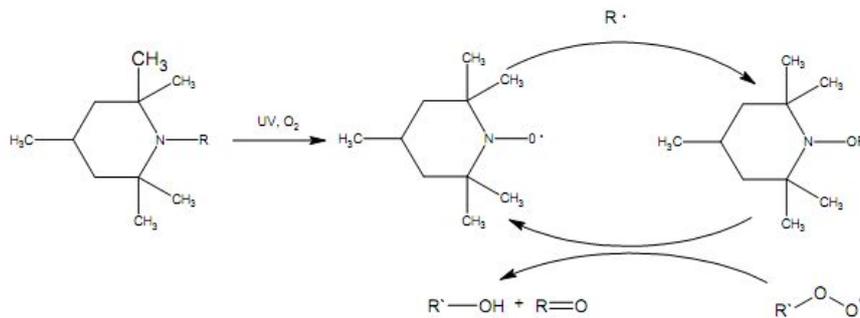


Abbildung 2.10: Mechanismus von HALS-Aminen nach dem Kreisprozess von Denisov.[41]

Zudem komplexieren diese Amine auch Übergangsmetalle und Hydroperoxide.[42]

2.6 Charakteristische Koeffizienten

Zur Beurteilung, wie sich die Analyten in der Matrix verhalten, ist die Kenntnis derer Verteilung, Diffusion und Permeation sowie der Löslichkeit eine wichtige Voraussetzung. Daraus können Rückschlüsse gezogen werden, welche Effekte die Variation der Prüfkammerparameter (z. B. Temperatur, Phasenverhältnis (β)) und die Modifikationen der Proben selber ausüben.

Untersuchungen zeigen, dass die Diffusion bei Abnahme des Molekulargewichtes eines VOC steigt, wobei der Verteilungskoeffizient mit steigendem Dampfdruck der Analyten sinkt.[43, 44, 20]

In der Literatur werden zur Bestimmung der Koeffizienten die Emissionen von trockenen Materialien untersucht.[45, 46] Alle diese Untersuchungen haben den Vorteil gegenüber den hier untersuchten Systemen, dass die Emittenten weder erst in situ gebildet werden, noch in der Matrix weiter reagieren.

Des Weiteren haben sich Yang et al. mit nassen Beschichtungsmaterialien beschäftigt, wobei sich deren Untersuchungen auf die Emission von Lösemitteln beschränken.[47] Eine weitere Methode zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten in Baumaterialien zeigen Xiong et al. auf, die mit Hilfe eines mathematischen Modells über die Emission/Sorption der Analyten die Stoffparameter berechnen.[48]

Yang et al. zeigen zudem in ihrer Arbeit, dass der Diffusionskoeffizient (DK) sowohl die langfristige als auch die kurzzeitige Emission beeinflusst. Grund dafür ist, dass sich bei hoher Diffusion eine hohe Emissionsrate am Anfang und eine schnelle Abnahme der Emission einstellen. Der Verteilungskoeffizient (VK) übt einen starken Einfluss auf die kurzzeitige Emission der Analyten am Anfang aus.[49]

Mit den in dieser Arbeit eingesetzten Methoden kann der VK und DK der Emittenten Hexanal und Capronsäure in einer Alkydharzlackmatrix bestimmen werden. Dabei können Phänomene, wie die Autoxidation von Hexanal zur Capronsäure, die sehr gute Löslichkeit von Hexanal in der Matrix oder die Reaktivität der Sikkative in der Matrix beobachtet werden.

Konzentration der Analyten in der Matrix

Die Auswahl geeigneter VOC-Mengen in den Prüfsystemen zur Bestimmung der Koeffizienten konnte aufgrund voriger Arbeiten von Little et al. und Schwope et al. getroffen werden. Schwope et al. zeigen, dass die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration der VOCs vernachlässigbar ist, wenn deren Konzentration geringer als 1 % im Polymer beträgt.[50]

Little et al. stellten Konzentrationen unterhalb von 0,1 % eines VOCs in einer Teppichmatrix ein und erhielten vergleichbare Werte.[20]

2.6.1 Verteilungskoeffizient

Die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten (VK) erfolgt im Headspace Vial und kann nach folgender Beziehung definiert werden.

$$VK = \frac{C_m}{C_g} \quad (2.6)$$

Mit C_m , der Gleichgewichtskonzentration in der Materialphase [g/m^3] und C_g , der Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase [g/m^3]. Der Massenerhaltungssatz ist definiert über:

$$C_{a,0} * V_g = C_m * V_m + C_g * V_g \quad (2.7)$$

Ist die zugegebene Stoffmenge des Analyten $n_{a,0}$ und β (das Phasenverhältnis) bekannt, so kann mit Hilfe der Gleichung zur Berechnung der Stoffmengenkonzentration ($C=n/V$) der VK bestimmt werden.

$$VK = \left(\frac{C_{a,0}}{C_g} - 1 \right) \frac{1}{\beta} \quad (2.8)$$

Da sich Aldehyde leicht unter Anwesenheit von Sauerstoff zu ihren Carbonsäuren oxidieren lassen, ist es nicht möglich, ihre Verteilung in der Gasphase und Lackmatrix in Anwesenheit von Sauerstoff zu bestimmen. Die hier aufgenommenen VK wurden unter Stickstoff als Schutzatmosphäre aufgenommen, um den Einfluss von Sauerstoff auszuschließen. Des Weiteren bietet sich eine Vergleichsmessung mit einem internen Standard an, der nicht oxidiert wird und sich in der Matrix nahezu gleich verhält.

Die Hansen-Löslichkeitsparameter bieten zur Auswahl eines geeigneten internen Standards eine gute Hilfe. Sie bestehen aus dem dispersen Anteil (δD), dem polaren Anteil (δP) und dem H-Brücken-Anteil (δH) und charakterisieren so ein Material. Diese Parameter bieten eine Möglichkeit, im Vorfeld zu überprüfen, ob und wie gut sich ein Material in einem Anderen löst. Dadurch kann eine Abschätzung der Löslichkeit des Analyten in einer Matrix getroffen werden. Die Parameter in Tabelle 2.3 zeigen, dass sich Cyclopentanon als interner Standard für Hexanal eignet.

Tabelle 2.3: Hansen-Löslichkeitsparameter von Hexanal, Cyclopentanon und Wasser (δ in $(MPa)^{1/2}$) [51]

Analyt	δD	δP	δH
Hexanal	15,8	8,5	5,4
Cyclopentanon	17,9	11,9	5,2
Wasser	7,6	7,8	20,7

Ein Vergleich der Parameter der Analyten (siehe Tabelle 2.3) mit denen von Alkydharzen zeigt (siehe Tabelle 2.4), dass die Analyten sehr gut in der Matrix löslich sind. Daraus ergeben sich hohe Verteilungskoeffizienten der Analyten zwischen den Lackmatrices und dem Dampfraum. Dies führt zu einer langsamen Abnahme der Konzentration der Emitenten in der Matrix. Somit ist die Verweilzeit hoch und Hexanal kann zur Capronsäure autoxydiert werden.

Tabelle 2.4: Hansen-Löslichkeitsparameter von Alkydharzen (δ in $(MPa)^{1/2}$) [52]

Alkydharz	δD	δP	δH
Alkyd 66 % Öllänge	20,4	3,4	4,6
Alkyd 34 % Öllänge	18,5	9,2	4,9

2.6.2 Diffusionskoeffizient

Die Diffusion von Stoffen durch eine Matrix kann mit Hilfe eines Stofftransportmodells, welches auf der fundamentalen Grenzschichttheorie basiert, bestimmt werden. Die Grundlage dafür ist das erste Fick'sche Gesetz, bei dem ein gerichteter Stofftransport proportional zum Konzentrationsgradient ist.

Das Modell geht davon aus, dass der gesamte Stofftransport mittels eindimensionaler Diffusion durch die stationäre, nicht-reagierende Matrix stattfindet.[53, 54, 55]

$$\dot{m} = \frac{DK * A}{L}(C_{m1} - C_{m2}) \quad (2.9)$$

Mit (\dot{m}) als Massentransfer [$\mu\text{g}/\text{s}$], DK als Diffusionskoeffizient [m^2/s], A als Probenfläche [m^2] und L Probendicke [m], (C_{m1}) als Konzentration an der Grenzschicht in der Matrix auf der Spurstoffseite [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] und (C_{m2}) als Konzentration an der Grenzschicht in der Matrix auf der Abströmseite [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]. In der Gleichung (2.9) sind die Probenfläche (A) [m^2] und - dicke (L) [m] gemessene Größen.

Diffusion in einem stationären System

Zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten der Analyten durch eine Lackmatrix wurde hier eine Kombination der „Cup method“ und „Twin chamber method“ verwendet.[43, 56] Dadurch können mehrere VOC gleichzeitig, bei kontrollierbaren Konzentrationen und einfachem Aufbau, analysiert werden.

Mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten (siehe Gleichung (2.8)) kann die Konzentration (C_{m1}) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] an der Grenzschicht in der Matrix auf der Spurstoffseite berechnet werden (siehe Abbildung 2.11, Seite 32). Die Konzentration (C_{m2}) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] wird dabei gleich null gesetzt.

Der Massentransfer (\dot{m}) [$\mu\text{g}/\text{s}$] in Gleichung (2.10) wird durch Umrechnung der Konzentration (C_{g2}) und dem Volumenstrom auf der Abströmseite berechnet.

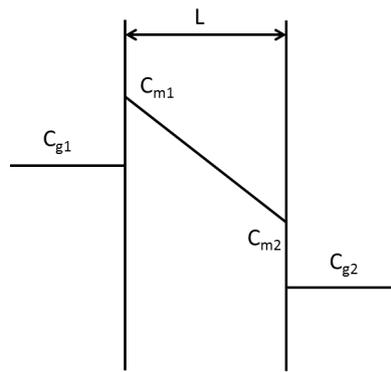


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung zur Berechnung des Massentransfers eines Analyten durch den Lackfilm im stationären Zustand

Mit der Probenfläche (A) und - dicke (L) und den oben dargestellten Randbedingungen kann aus dem ersten Fick'schen Gesetz der Diffusionskoeffizient [m^2/s] im statischen System berechnet werden.

$$DK = \frac{\dot{m} * L}{A * VK * C_{g1}} \quad (2.10)$$

Spurstoff Zur Gewährleistung einer konstanten Konzentration für die Anströmseite der Diffusions-Kammer muss eine Quelle mit einer sehr kleinen Analytkonzentration [mg/m^3] realisiert werden. Die Stoffstromdichte der Analyten aus einem Gefäß bekannter Dimensionen kann mit dem Ansatz der einseitigen Diffusion bestimmt werden.

Diese setzt sich aus der Diffusion des Analyten weg von der Oberfläche und dem konvektiven Transport zusammen, verursacht durch den Verdrängungsstrom (Stefan-Strom). [57]

$$\dot{n}_i = -DK_A \frac{dc}{dx} + \dot{n}_i y \quad (2.11)$$

Durch Einsetzen des idealen Gasgesetzes ($p \cdot V = n \cdot R \cdot T$) und Umformen ergibt sich:

$$\dot{n}_i = -DK_A \frac{p}{R * T} \frac{dy}{dx} + \dot{n}_i y \quad (2.12)$$

$$\dot{n}_i * (1 - y) = -DK_a \frac{p}{R * T} \frac{dy}{dx} \quad (2.13)$$

$$\dot{n}_i * dx = -DK_A \frac{p}{R * T} \frac{dy}{1 - y} \quad (2.14)$$

$$\dot{n}_i * dx = DK_A \frac{p}{R * T} \frac{d1 - y}{1 - y} \quad (2.15)$$

$$\dot{n}_i * \int dx = DK_A \frac{p}{R * T} \int \frac{d1 - y}{1 - y} \quad (2.16)$$

Durch Integration in den Grenzen von 0 bis L ergibt sich:

$$\dot{n}_i = \frac{p}{R * T} A_i \frac{DK_{iA}}{L_i} \ln \frac{1 - \frac{p_i L}{p}}{1 - \frac{p_i^0}{p}} \quad (2.17)$$

Aus der Gleichung geht hervor, dass der Stoffmengentransport im Wesentlichen von der Länge und dem Durchmesser der Kapillare und vom Dampfdruck des Analyten abhängt. Zur Abschätzung der Diffusionskoeffizienten in Luft (DK_{Luft}) können Methoden von z. B. Tucker und Nelken [58] herangezogen werden (siehe Gleichung (2.18)).

$$DK_{Luft} = 0,001 T^{1,75} M_r^{1/2} / (P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2) \quad (2.18)$$

Mit DK_{Luft} als Diffusionskoeffizient in Luft [cm^2/s], T als Temperatur [K], M_r als Funktion der Molmassen: $M_r = (M_A + M_B) / (M_A * M_B)$, M_A als molare Masse von Luft (28,97 g/mol), M_B als molare Masse von der gesuchten Verbindung, V_A als molares Volumen von Luft (20,1 cm^3/mol), V_B als molares Volumen von der gesuchten Verbindung und P als Druck in atm.[58] Somit kann mit Hilfe der physikalischen Eigenschaften der Analyten (siehe Tabelle 7.2) die Dimensionen der Kapillare für vergleichbare Stoffströme definiert werden.

Diffusion in einem dynamischen System

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten kann auch in einem dynamischen System erfolgen (siehe Abbildung 2.12). Dafür muss eine definierte Stoffmenge in der Probe vorliegen und es darf kein Analyt intrinsisch gebildet werden. Der Analyt tritt dabei nach der Equilibrierphase, in Abhängigkeit der momentanen Probenkonzentration (C_{mi}), mit einem Massentransfer (\dot{m}_i) zu einem definierten Zeitpunkt (t_i) aus der Probe. Da hier

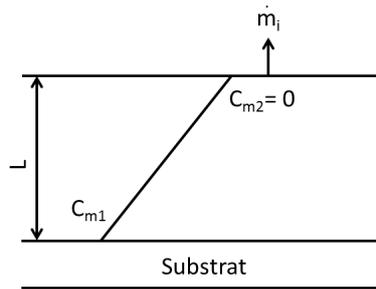


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung zur Berechnung des Massentransfers eines Analyten durch einen Lackfilm im dynamischen Zustand

die Konzentration $C_{g2} = 0$ und dadurch auch $C_{m2} = 0$ angenommen wird, ergibt sich folgender Zusammenhang zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten:

$$\dot{m}_i = \frac{DK * A}{L} * C_{mi} \quad (2.19)$$

Durch Linearisieren und Integration des exponentiellen Verlaufes des Massentransfers der Analyten aus der Prüfkammer gegen die Zeit (Gleichung (2.20)) kann die entsprechende Analytkonzentration in der Lackmatrix C_{mi} bei t_i bestimmt werden (Gleichung (2.21)).

$$\dot{m}_i = \dot{m}_0 * \exp(-b_{MT} * t_i) \quad (2.20)$$

$$c_{mi} = \frac{\exp(\dot{m}_0 - (b_{MT} * t_i))}{b_{MT}} \quad (2.21)$$

Durch Auftragen von \dot{m}_i gegen C_{mi} (aus Gleichung (2.19)) ergibt sich eine Gerade und mit den jeweiligen Probandimensionen (Schichtdicke (L) und Fläche (A)) kann aus der Steigung (ST_D) der Diffusionskoeffizient berechnet werden (Gleichung (2.22)).

$$DK = \frac{ST_D * L}{A} \quad (2.22)$$

Temperaturabhängigkeit

Die Diffusion und der Diffusionskoeffizient sind stark temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit kann mit der Boltzmann-Gleichung (2.23) beschrieben werden.[55]

$$DK_j = DK_0 * e^{\frac{-E_d}{R*T_j}} \quad (2.23)$$

Dabei ist der DK_j der Diffusionskoeffizienten eines Stoffes j in (cm^2/s) und E_d der Aktivierungsenergie (kJ/mol).

Sind die Diffusionskoeffizienten eines Analyten in einer Matrix bei zwei verschiedenen Temperaturen bekannt, so lässt sich durch Gleichsetzen der beiden Gleichungen von D_1 und D_2 die Aktivierungsenergie E_d in diesem Temperaturbereich nach folgender Gleichung (2.24) berechnen.

$$E_d = \frac{R * \ln \frac{DK_1}{DK_2}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (2.24)$$

Die temperaturunabhängige Diffusionskonstante eines Analyten in einer Matrix folgt durch Einsetzen von Q in Gleichung (2.23). Wenn mehrere Wertepaare vorliegen, kann über diesen Temperaturbereich E_d und D_0 berechnet werden, indem man $\ln(D)$ gegen $1/T$ aufträgt (2.25). Die Steigung ergibt E_d und der Achsenabschnitt temperaturunabhängige Diffusionskonstante D_0 .

$$\ln DK = \ln DK_0 - \frac{E_d}{R} * \frac{1}{T} \quad (2.25)$$

3 Aufgabenstellung

Alkydharzlacke emittieren nach ihrer Applikation unter normalen Bedingungen (Raumtemperatur und relativer Luftfeuchte von 50 %) über einen Zeitraum von mehreren Wochen Stoffe, die einen negativen Einfluss auf die Innenraumqualität ausüben. Die Hauptemittenten gehören zur Klasse der VOC (flüchtigen organischen Verbindungen) und sind in NIK - Listen (NIK: niedrigst interessierende Konzentration) des AgBB (Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten)-Schemas bewertet. Dadurch ist eine Einstufung möglich, wie stark der jeweilige Emittent zur Gesamtbelastung der Innenraumluftqualität beiträgt.[10]

Dabei kommen den Emittenten, wie Hexanal und Capronsäure, eine wesentliche Bedeutung zu. Diese Stoffe werden während der chemischen Trocknung von Alkydharzlacken gebildet und emittieren über ein Zeitraum von mehreren Wochen.

Zudem soll eine Alternative zu dem toxikologisch wirksamen primären Sikkativ (Co^{2+} - Salz) untersucht werden, ob eine vergleichbare Wirksamkeit im Hinblick der chemischen Trocknung gegeben ist.

Ein Ziel dieser Arbeit ist deshalb die Entwicklung einer schnellen und robusten Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Emittenten von Alkydharzlacken während der Trocknung. Für die Untersuchungen sollen drei verschiedene Messkammer-systeme zum Einsatz kommen, die sich an bestehende Prüfverfahren anlehnen, sowie erstmalig zur Aufnahme von Emissionsverläufen der Emittenten in vernetzten Lackmatrices eingesetzt werden.

Zudem sollen der Verteilungs (VK) - und der Diffusionskoeffizient (DK) der in situ gebildeten Emittenten bestimmt werden, wodurch eine bessere Interpretation der Emissionsverläufe ermöglicht wird.

Zur Validierung der Ergebnisse sollen die Diffusionskoeffizienten anschließend in einem statischen und einem dynamischen System bestimmt werden. Dafür müssen die getrockneten Lackproben von der Ober- und Unterseite anströmbar sein. Mit Hilfe eines neuen Applikations- und Herstellungsverfahrens der Lackproben könnten die Diffusionskoeffizienten der Emittenten von getrockneten Alkydharzlacken bestimmt werden.

Die Bestimmung der Koeffizienten (VK und DK) ist von großer Bedeutung, da mit ihnen Emissionsraten besser verstanden und Modifikationen der Lacksysteme charakterisiert werden können.

Um das Emissionsverhalten der Alkydharzlacke günstig zu beeinflussen, soll ein physikochemischer Ansatz verfolgt werden, der darin besteht, die Löslichkeit von Hexanal in der Lackmatrix zu verringern. Dadurch verkürzt sich die Verweilzeit des Hexanals in der Lackmatrix und somit die Autoxidation zur Capronsäure. Es werden weniger unangenehm riechende Stoffe emittiert und die Belastung der Innenraumluft durch die Trocknung von Alkydharzlacken gesenkt.

Des Weiteren soll im Verlauf der chemischen Trocknung von Alkydharzlacken die Änderung der Koeffizienten studiert werden und welchen Einfluss die Modifikation auf die Koeffizienten ausübt.

Darüber hinaus soll die Modifikation der Löslichkeit der Emittenten in den Lackproben dazu dienen, herauszufinden, inwieweit das neu entwickelte Messsystem in der Lage ist, geänderte Lackrezepturen in Hinblick auf ihr Emissionsverhalten zu prüfen.

4 Ergebnisse

Untersuchungen von VOC - Emissionen aus Baustoffen sind seit mehreren Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. Grund dafür sind die gesundheitlichen Auswirkungen der VOC auf den Menschen beim Aufenthalt in Innenräumen. Zum einen ist es wichtig, die Emittenten zu identifizieren und zum anderen deren Emission zu charakterisieren. Dies führte zur Entwicklung einer Vielzahl an numerischen und analytischen Modellen, die Parameter wie z. B. den Verteilungs- und den Diffusionskoeffizient der Emittenten in den Baustoffen benötigen.

In der Literatur sind bereits über 8000 emittierte Stoffe in Innenräumen identifiziert, wodurch sich eine Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten an Emittenten und Matrices ergibt. Jedoch existieren erst wenige Daten zur Beschreibung der Emissionen aus Alkydharzlacken.[59]

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den Emissionen aus Alkydharzlacken, wofür Chang et al. bereits ein Emissionsmodell erstellt haben. Es beschreibt die Hexanalbildung aus der Linolsäure als Nebenreaktion der radikalischer Polymerisation.[22] Die Linolsäure ist der reaktive Hauptbestandteil der Filmbildner von Alkydharzlacken und deshalb von besonderer Relevanz. Es wird in dem Modell angenommen, dass das gesamte gebildete Hexanal während der Trocknung in einer Prüfkammer direkt in die Kammerluft übergeht und von der Lackmatrix emittiert wird. Die folgenden Untersuchungen zeigen, dass dieses Modell und die beschriebenen Emissionsverläufe und -spektren stark von den Kammerparametern und Probendimensionen abhängen.

Die nachfolgend verwendeten Materialien, Kammern, Proben und deren Vorbereitungen, sowie die eingesetzten Methoden sind in Kapitel 7 aufgelistet. Für die untersuchten Lackproben werden folgende Abkürzungen verwendet: LD Co für den LowDensity Klarlack mit Kobalt als primäres Sikkativ und HS Co oder HS Mn für den HighSolid Klarlack mit jeweils Kobalt oder Mangan als primäres Sikkativ (siehe Kapitel 7.1).

4.1 Charakterisierung der Lackproben

Im ersten Schritt werden die eingesetzten Filmbildner hinsichtlich ihrer Fettsäurespektren und Säurezahlen analysiert. Anschließend wird mit Hilfe der $\mu - RFA$ die Homogenität der Elemente in den getrockneten Lackschichten untersucht, inwiefern die Modifikation mit der basische Salzlösung (siehe 2.5, Seite 25) homogen in der Lackprobe verteilt ist. Danach wird der Einfluss der Modifikation auf das Trocknungsverhalten mit einem „Dry-Recorder“ gegen die Referenz untersucht. Zum Schluss wird mit Hilfe der Schichtdickenmessung die Dichte der getrockneten Lackmatrices bestimmt, um die Probenschichtdicke für die Versuche mit der Diffusionskammer (siehe 4.4.1, Seite 81) zu berechnen.

4.1.1 Fettsäurespektrum

Untersucht werden hier die Filmbildner der jeweiligen Alkydharzlacke. Der eingesetzte Filmbildner für den HighSolid Klarlack (HS) ist eine Mischung aus den drei unterschiedlichen Filmbilder HS-Alkyd , HS-Gelkyd und HS-Uralac (siehe Abschnitt 1 im Anhang, Seite 143). Der Filmbildner für den LowDensity -Klarlack (LD) ist eine Mischung, zu der keine genauen Daten vorliegen.

Die Analyse der Fettsäureverteilung in den Filmbildnern erfolgt über die Derivatisierung der Alkydharze und Triglyceride mit Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH). Die Esterbindungen vom Glycerid werden dabei gebrochen und es werden Methylester der Fettsäuren gebildet (siehe 2.2.4, Seite 17). Diese haben einen ausreichend hohen Dampfdruck, so dass sie mittels GC/FID getrennt und detektiert werden können.

Mit Hilfe einer Standardmischung an Fettsäuremethylestern kann das Fettsäurespektrum des jeweiligen Filmbildners zugeordnet werden. Die Ergebnisse der prozentualen Verteilung der Fettsäuren in den Filmbildnern des HS und des LD sind nachfolgend dargestellt.

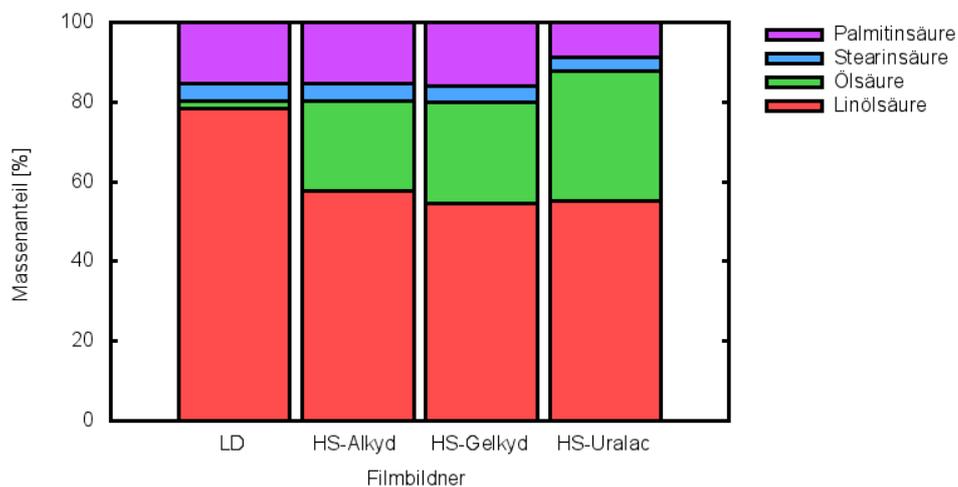


Abbildung 4.1: Prozentuale Fettsäureverteilung der jeweiligen Filmbildner des LowDensity Klarlacks und des HighSolid Klarlacks

Der Anteil an gesättigten Fettsäuren (Palmitin - und Stearinsäure) ist in allen hier untersuchten Filmbildnern sehr ähnlich.

Die Filmbildner des HS zeigen alle ein zueinander ähnliches Fettsäurespektrum auf. Der Unterschied zum LowDensity Klarlack (LD) ist hier der signifikant niedrigere Anteil an Linölsäure und höhere Anteil an Ölsäure. Der LD sollte daher bei gleichen Mengen an Filmbildner schneller Trocknen und eine stärkere Emission an Hexanal/ g Lack aufweisen, da die Linölsäure reaktiver ist und nur aus dieser das Hexanal gebildet werden kann (siehe Tabelle 2.1, Seite 13).

Bei dieser Untersuchung wird auch die Phthalsäure, die Bestandteil des Alkydharzes ist (siehe 2.2.2, Seite 8), vom TMSH derivatisiert. Die Gehalte sind mittels externer Kalibrierung quantifiziert worden.

Nachstehende Tabelle 4.1 zeigt, dass die Konzentrationen der Phthalsäure in den einzelnen Filmbildnern zwischen 3 - 10 % liegen und mit den Herstellerdaten korrelieren (siehe Abschnitt 1 im Anhang, Seite 143).

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Phthalsäurekonzentrationen mittels TMSH-Derivatisierung der einzelnen Filmbildnern (Gewichts-%)

	LD	HS-Al	HS-Ge	HS-Ur
Phthalsäure	4,4	9,8	7,5	2,7

4.1.2 Säurezahl

Die Kenntnis der Stoffmenge an freien verseifbaren Fettsäuren in den Lacksystemen wird benötigt, um die Zugabe der Modifikation mit basischer Salzlösung (im Folgenden als „Mod“ bezeichnet) so zu dimensionieren, dass die Eigenschaften der Lacksysteme erhalten bleiben. Dazu eignet sich die Bestimmung der Säurezahl mittels alkoholischer KOH - Lösung. Einen ersten Anhaltspunkt zur Säurezahl bieten die Angaben von 6 - 13 mg KOH/g Filmbildner aus den Datenblättern der Filmbildner des Herstellers. Die Lacke bestehen aus etwa 50 % Filmbildner und durch Annahme einer mittleren Molmasse für die freien Fettsäuren von 280 g/mol (für Linolsäure), liegen bis zu 35 mg freie Fettsäuren/g Lack vor. Durch die Zugabe von 2 % der basischen Salzlösung, bezogen auf die Lackmenge, werden die folgenden zwei Randbedingungen in den Lacken erfüllt:

1. Es werden ausreichend Seifen gebildet, um die durch die Modifikation zugefügten Salze zu emulgieren und dadurch zu stabilisieren.
2. Es wird nur ein Teil der Fettsäuren verseift und dadurch keine Triglyceride oder Alkydharze, wodurch keine direkte Änderung der Zusammensetzung der Filmbildner stattfindet.

Die gemessenen Werte der Ausgangslacke (im Folgenden als „Ref“ bezeichnet) in Tabelle 4.2 stimmen mit den Angaben der Hersteller sehr gut überein und zeigen zudem, dass nur freie verseifbare Fettsäuren durch die Modifikation verseift wurden (siehe Abschnitt 1 im Anhang, Seite 143).

Tabelle 4.2: Säurezahlen der Lacke Ref und Mod [mg KOH/g Lack]

	HS Mn	HS Co	LD Co
Ref	5,5	7,2	5,4
Mod	3,5	5,1	3,5

Die Differenzen von ca. 2 mg KOH/g Lack zwischen der Referenz und der Modifikation in der Tabelle 4.2 entsprechen genau der Zugabe an basischer Salzlösung. Durch die Zugabe werden etwa 1/3 der freien verseifbaren Fettsäuren und nicht der Polyester (Alkydharz) oder die Triglyceride verseift.

4.1.3 Probenhomogenität

Die Lackproben werden in speziellen Kunststoffschalen eingewogen und für zwei Wochen getrocknet (siehe Kapitel 7.1, Seite 119). Mit diesen Proben wird mittels $\mu - RFA$ über eine Fläche von ca. 10cm^2 die Homogenität der Elemente in der Matrix geprüft, ob die basische Salzlösung in den Lackproben homogen verteilt vorliegt.

Zum Vergleich werden die Verteilungen der Elemente der Katalysatoren aufgenommen, da hier von einer homogenen Verteilung in der Lackmatrix ausgegangen werden kann.

Die Elementverteilungen der untersuchten Elemente zeigen in der folgenden Abbildung 4.2 am Beispiel des HS Mn, dass sowohl die Katalysatoren als auch die basische Salzlösung homogen in der Lackmatrix verteilt sind.

In den Spektren der Abbildung 4.3 sind gemittelte Spektren über den ganzen Scanbereich dargestellt, mit denen Unterschiede zwischen den Ref- und Mod-Lacken und untereinander aufgezeigt werden können.

Aufgrund der energiedispersiven Detektion können nur halb quantitative Spektren dargestellt werden, da sich kleine Unterschiede in den Anregungsintensitäten ergeben. Grund dafür ist die Sekundäranregung der Elemente mit niedrigeren Anregungsenergien von Elementen mit einer höheren Anregungsenergie (z. B. $\text{Co K } \alpha$ von $\text{Zr K } \alpha$). Zudem sind kleine Unterschiede in den Intensitäten mit der Normierung der Basislinie im Bereich der Anregungsenergie der Rhodiumquelle in den Spektren zu erklären.

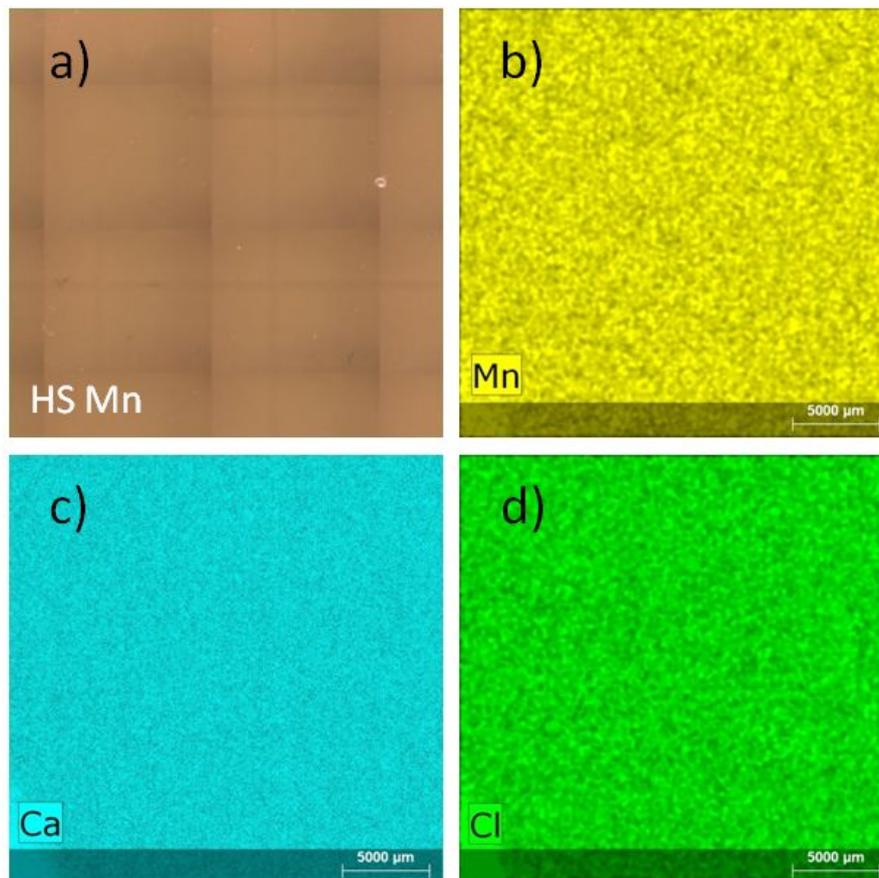


Abbildung 4.2: Darstellung der Probenhomogenität am Beispiel des HS Mn: (a) Bildaufnahme der untersuchten Probenfläche, (b) Elementverteilung des primären und (c) des sekundären Sikkativs, sowie (d) der basischen Salzzugabe in der Probe.

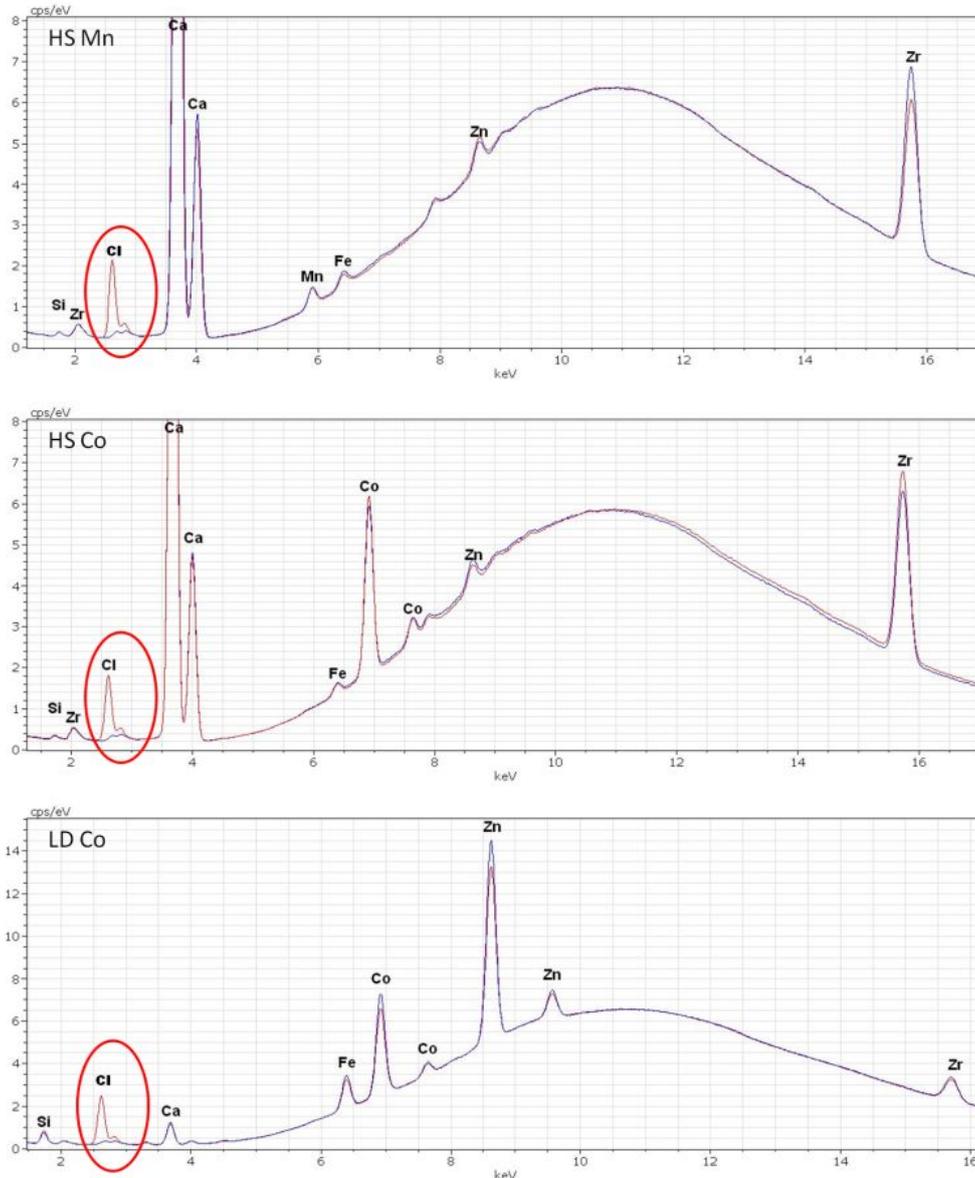


Abbildung 4.3: Ausschnitte von RFA-Spektren der Lackproben sind jeweils übereinander gelegt: Ref (blau) und Mod (rot). Signifikanter Unterschied in allen Spektren ist Cl aus der basischen Salzlösung des Mod (rot eingekreist).

Die gemittelten Spektren des Ref und Mod in Abbildung 4.3 sind jeweils für einen Lack übereinander gelegt, um die Änderung durch die Modifikation darzustellen. Der Strahlungsverlauf in allen drei Spektren ist bis auf den Energiebereich von Chlor als vergleichbar anzusehen.

Aus den Spektren der Abbildung 4.3 kann entnommen werden, dass Mangan und Eisen als primäre Trockner für den HS Mn, Cobalt und Eisen für den HS Co und den LD Co zum Einsatz kommen. Die sekundären Trockner Zirkon, Calcium und Zink sind in allen drei Lacken enthalten. Zu erkennen ist weiterhin, dass Chlor nur in der modifizierten Matrix vorliegt.

4.1.4 Trocknungszeiten

Der Trocknungsprozess an der Oberfläche von Beschichtungen kann in vier Stufen eingeteilt werden. Dabei kann mit Hilfe eines DryRecorders (siehe 7.4, Seite 131) dieser Prozess optisch und reproduzierbar dargestellt werden. Dabei taucht eine Nadel in den frischen applizierten Lackfilm ein und wird über einen Motor mit konstanter Geschwindigkeit über den Lackfilm gezogen. In Abhängigkeit der Trocknungsstufen hinterlässt die Nadel eine charakteristische Bahn und über den Abstand zum Startpunkt können die Trocknungsstufen zeitlich definiert werden.

In der ersten Stufe verdunstet das Lösemittel. Die zweite Stufe ist ein Sol-Gel-Übergang (zwischen Zahl 1 und 2), wobei kontinuierlich mit einer Nadel eine Bahn durch den Film gezogen wird. Als dritte Stufe setzt die Oberflächentrocknung ein (zwischen Zahl 2 und 3) und zum Schluss die Trocknungszeit (dritte Zahl), bei der die Nadel nicht mehr durch den Film dringt.

Die Ergebnisse in folgender Tabelle zeigen, dass sowohl die Verdampfung des Lösemittels als auch die Trocknung für alle Lacke durch die Modifikation verkürzt werden. Der LD Co hat aufgrund seines höchsten Lösemittelanteils die längste erste Stufe. Der HS Mn weist bei der Referenz ein kurzes Zeitfenster für den Übergang der Oberflächentrocknung zur Trocknung auf und in der Modifikation ist dieser Übergang gar nicht mehr zu erkennen. Die beiden Lacke (HS Co und LD Co mit Cobalt als Primärsikkativ) hingegen trocknen in beiden Varianten gleichmäßig.

Tabelle 4.3: Trocknungszeiten [h] der drei Lackproben von Ref und Mod, gemessen mit dem DryRecorder bei 23°C und den daraus resultierenden Trocknungsstufen.

	HS Mn				HS Co				LD Co						
Ref	4,5	-	9,0	-	10,0	5,0	-	9,8	-	15,8	6,0	-	11,4	-	13,6
Mod	4,0	-	7,0	-	7,0	3,8	-	8,4	-	12,1	4,8	-	7,4	-	8,6
Stufen	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4			

4.1.5 Schichtdicke

Folgende Messungen erfolgen an Lackproben, die nach Abschnitt 7.1 auf Seite 116 hergestellt und für zwei Wochen bei Raumtemperatur im Abzug getrocknet wurden. Die Schichtdicken werden mit FischerScope[®] MMS[®] PC für alle Proben in einer 10-fach Messung aufgenommen und als Ergebnis der jeweilige Mittelwert angegeben. Nachfolgend sind die Ergebnisse in Tabelle 4.4 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die HighSolid-Lacke (HS) eine höhere Dichte aufweisen, als der LowDensity-Lack (LD Co). Grund dafür ist der wesentlich höhere Feststoffanteil von ca. 80 % zu ca. 50 % beim LD Co.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Bestimmung der Lackdichte mit Hilfe der Schichtdickenmessung

Probe	Fläche [cm^2]	Masse [mg]	Schichtdicke [μm]	Dichte [g/cm^3]
HS Mn	6,16	18,4	22,41	1,34
HS Mn + Salz	6,16	19,7	23,43	1,37
HS Co	6,16	18,0	22,20	1,32
HS Co + Salz	6,16	18,5	22,93	1,31
LD Co	6,16	11,4	16,77	1,11
LD Co + Salz	6,16	12,6	18,81	1,09

Der Feststoffanteil im LowDensity-Lack besteht hauptsächlich aus dem Alkydharz und den Triglyceriden ohne zusätzliche anorganische Füllstoffe. Daher ergibt sich auch eine niedrigere Dichte.

4.2 Validierung der Prüfkammersysteme

Es werden drei verschiedene Kammersysteme eingesetzt, um die Emissionen der Alkydharzlacke zu untersuchen. Zudem wird aufgezeigt, welchen Einfluss z. B. die relative Luftfeuchtigkeit oder die Temperatur während der Trocknung auf das Emissionsverhalten und -spektrum der Alkydharzlacke ausüben. Des Weiteren konnte in der Mikro-Kammer die Trennung der physikalischen und chemischen Trocknung reproduzierbar realisiert werden. Abschließend wird eine qualitative und quantitative Bewertung der Modifikation der Lackmatrix durch die basische Salzlösung auf das Emissionsverhalten in der Mikro-Kammer dargestellt.

4.2.1 Emissionen aus der Prüfkammer

Die Untersuchungen in der Prüfkammer erfolgen in Anlehnung an die DIN 16000-9 in einem dafür modifizierten Exsikkator (siehe Kapitel 7.2), mit definierter Luftwechselrate, Beladungsverhältnis und eingestellter relativer Luftfeuchtigkeit der Zuluft.[11]

Ein vollständiger Messzyklus einer Probe nach dem AgBB - Schema dauert 28 Tage (siehe Abbildung 2.9, Seite 21). Dieser wird hier nicht im vollen Umfang durchgeführt, sondern nur die ersten vier Tage. Grund dafür ist, dass die Oberflächentrocknung schon nach etwa einem halben Tag abgeschlossen ist (siehe Abschnitt 4.1.4, Seite 46) und der charakteristische Emissionsverlauf während der chemischen Trocknung in den ersten vier Tagen dargestellt werden kann (siehe Abbildung 4.4).

Die erste Probenahme der Kammerluft erfolgt nach ca. 24 Stunden. In den ersten 24 Stunden überlagert die Verdunstung der im Lack enthaltenen Lösemittel die Emission der Emittenten aus der chemischen Trocknung. Aufgrund der geringen Luftwechselrate werden die Lösemittel nur sehr langsam aus dem Kammer-System gespült.

Daher können die mit dem DryRecorder ermittelten Trocknungszeiten auch nur bedingt direkt mit den Emissionsverläufen verglichen werden.

Eine Probenahme in diesem Zeitfenster auf ein Thermodesorption-Röhrchen (TD-Röhrchen) zeigt zudem nur die Bestandteile des Lösemittels und überlagert die Emittenten der Trocknung in der anschließenden Analyse mittels Gas-Chromatographie mit Massenspektrometrie-Detektor (GC/MS). Die Probenahme mittels DNPH-Kartuschen zur Kontrolle der Gesamtemission in den untersuchten Zeiträumen konnte jedoch aufgrund der selektiven Anreicherung der Emittenten in der Kartusche durchgeführt werden.

In der Abbildung 4.4, Seite 50 sind die Hauptemittenten während der Trocknung in der Prüfkammer bei 23°C und 50 % rel. Luftfeuchte (rel. LF) für den Lack „HS Co“ dargestellt. Diese sind die Aldehyde Hexanal und Pentanal und die Carbonsäuren Valeriansäure und Capronsäure auf.

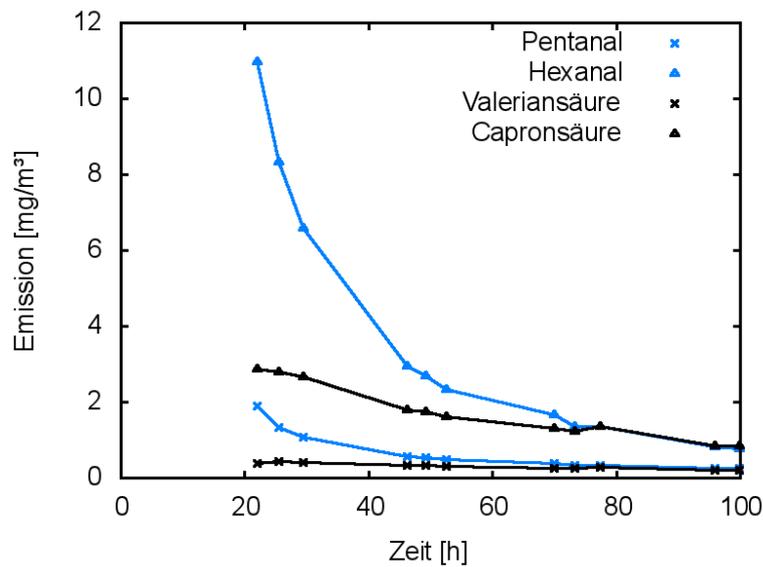


Abbildung 4.4: Emission der Hauptemittenten der chemischen Trocknung des HS Co aus der Prüfkammer bei 23°C und 50 % rel. Luftfeuchte

Der Verlauf des Hexanals nimmt über den Beobachtungszeitraum stark ab.

Nach etwa 3 Tagen erreichen die Emissionen der vier in Abbildung 4.4 dargestellten Emittenten nahezu konstante Werte.

Hier findet auch die erste Messung nach dem AgBB - Schema statt. Dabei darf der TVOC-Wert (Total Volatile Organic Compound) die Konzentration von 10 mg/m^3 nach 3 Tagen nicht überschreiten, um nicht vorzeitig die Verwendung des untersuchten Produktes in Innenräumen abzulehnen. Summiert man die vier am stärksten emittierten Substanzen, so ergibt sich ein TVOC-Wert von ca. 4 mg/m^3 , der unterhalb des Grenzwertes liegt.

Bei den untersuchten Lackproben handelt es sich um handelsübliche Beschichtungsstoffe, die zuvor die Untersuchung nach dem AgBB-Schema durchlaufen und bestanden haben. Somit ist davon auszugehen, dass die hier verwendete Prüfkammer für die Emissionsmessung geeignet ist, da ein vergleichbares Ergebnis mit der hier verwendeten Prüfkammer erzielt wird.

Im Folgenden wird der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf das Emissionsverhalten der Emittenten in der Prüfkammer untersucht, da weitere Messungen in der Mikro-Kammer nur mit relativ trockener Luft (8 % rel. LF) durchgeführt werden können. Die Zuluft der einzelnen Messkammern in der Mikro-Kammer wird mit Restriktor-Kapillaren realisiert und diese funktionieren nur bei einem bestimmten Vordruck. Daher kann eine Regelung der relativen Luftfeuchtigkeit hier nicht umgesetzt werden.

Nach Wolkoff, Haghghat und de Bellis sollte die Variation der rel. Luftfeuchte einen Einfluss auf das Emissionsverhalten ausweisen.[60, 61] Die Zunahme der rel. Luftfeuchtigkeit bewirkt eine Erhöhung der Polarität in der Kammerluft und somit eine schlechtere Löslichkeit der Emittenten in der Luft.

Die Emissionsverläufe zeigen für Hexanal und Capronsäure während der Trocknung der ersten vier Tage des „HS Co“ in der Prüfkammer bei 23°C keine signifikanten Unterschiede zwischen 8 % rel. LF und 50 % rel. LF (siehe Abbildung 4.5). Grund dafür könnte die sehr gute Löslichkeit der Analyten in der Lackmatrix sein. Die Änderung der Polarität in der Kammerluft durch die rel. LF scheint keinen messbaren Effekt in dem Beobachtungszeitfenster aufzuweisen.

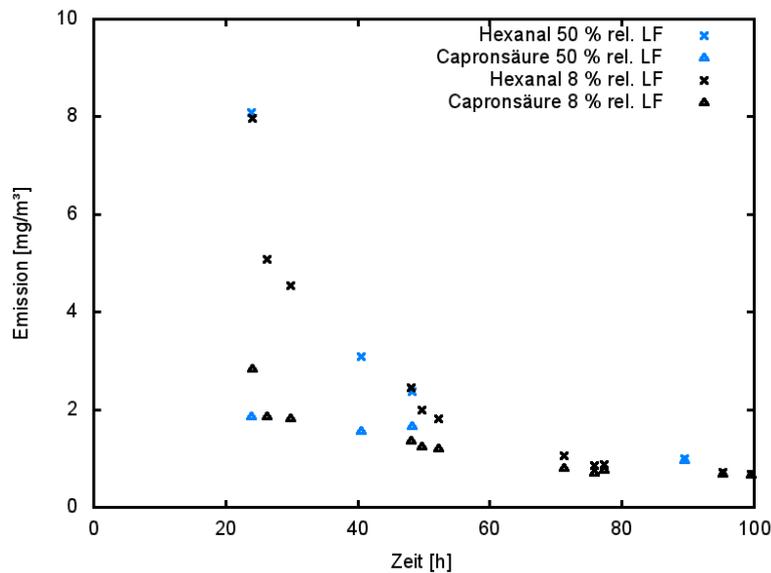


Abbildung 4.5: Einfluss der rel. LF auf die Emission der chemischen Trocknung des HC Co in der Prüfkammer in den ersten vier Tagen bei 23°C

Die Integration der beiden Verläufe zeigt nahezu gleiche Stoffmengen der Emittenten, bei vergleichbaren Applikationsmengen um 350 mg. In diesem Zeitintervall werden bereits der größte Teil an Hexanal (5 mg/g Lack) und an Capronsäure (fast 3 mg/g Lack) emittiert und aus der Prüfkammer gespült (siehe Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: Integration der Emission der chemischen Trocknung des HS Co aus der Prüfkammer bei 23°C

Analyt	8 % rel. LF	50 % rel. LF
Hexanal	4,5 mg	5,4 mg
Capronsäure	2,5 mg	2,8 mg

Die Differenz der Stoffmengen beim Hexanal in Tabelle 4.5 sind durch eine fehlende Probenahme im Bereich von 30 h zu erklären (siehe Abbildung 4.5). Dies führt durch die numerische Integration zu einer vermeintlich größeren Fläche.

Ein Vergleich mit dem Ergebnis von Chang et al. zeigt einen sehr ähnlichen Emissionsverlauf, jedoch eine geringere Gesamtemission an Hexanal von 2 mg/g Lack über einen Untersuchungszeitraum von 0-100 h.[22] Grund dafür kann der Anteil an Filmbildner und die Fettsäurezusammensetzung der untersuchten Alkydharzlacke sein.

Eine Korrelation der Emission mit der chemischen Trocknung, sowie der Oberflächentrocknung kann nur bedingt getroffen werden, da die mittlere Verweilzeit (siehe 2.4.4, Seite 23) der Analyten in der Prüfkammer bei 2 h liegt und somit die Emittenten als auch das Lösemittel im Durchschnitt erst nach ca. 10 h zu 100 % die Prüfkammer verlassen haben (siehe Abbildung 4.6). Dadurch ergibt sich eine starke Verzögerung von der Verdunstung des Lösemittels und der chemischen Trocknung zur Emission aus der Prüfkammer. Die zur Berechnung benötigten Daten (Kammer-Parametern und -Einstellungen) für die nachfolgend dargestellte Funktion sind aus Abschnitt 2.4, Seite 20 entnommen.

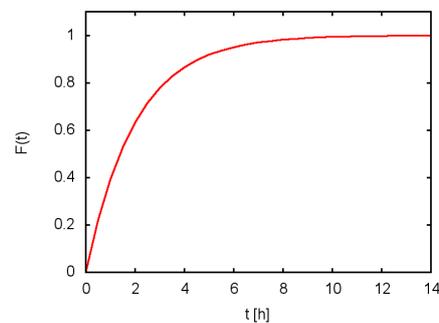


Abbildung 4.6: Theoretische Verweilzeit-Summenfunktion der Analyten aus der Prüfkammer bei einer Luftwechselrate von $0,5h^{-1}$

Um die ermittelten Emissionen der Alkydharzlacke mit der Literatur zu vergleichen, ist der gesamte Emissionsverlauf von Anfang an notwendig. Dafür müsste das Lösemittel am Anfang der Messung sauber von der Emission während der chemischen Trocknung getrennt werden.

Zudem ist die Messung sehr zeit- und materialaufwendig, da nur eine Probe pro Kammer untersucht werden kann.

Um eine schnellere Aussage über das Emissionsverhalten von Alkydharzlacken treffen zu können, werden im Folgenden Untersuchungen im Headspace Vial und in der Mikro-Kammer durchgeführt.

4.2.2 Emissionen in der Headspace Vial-Kammer

Mit der Headspace Vial-Kammer soll überprüft werden, ob qualitative und in Abhängigkeit der Trocknungszeit quantitative Aussagen und Korrelationen zwischen der geschlossenen Headspace Vial-Kammer und der Prüfkammer getroffen werden können.

Dazu werden parallel zu den Ergebnissen zur Prüfkammer die Lackproben in einem Headspace Vial getrocknet (siehe Abschnitt 7.1, Seite 116) und anschließend ein Aliquot aus dem Dampfraum des Vials mittels GC/FID analysiert.

Die im Dampfraum gemessenen Emittenten entstehen dabei in der Vernetzungszone und diffundieren aus der Lackmatrix in Richtung Gasphase (siehe Abbildung 4.7). Aufgrund der stetig steigenden Konzentration der Emittenten in der Gasphase, sinkt der Diffusionsstrom aus der Matrix in diese (1). Die Verweilzeit der Aldehyde in der Matrix ist somit erhöht, wodurch auch die Oxidation zur Capronsäure vermehrt stattfindet. Die Sauerstoffdiffusion sinkt ebenfalls, da die Konzentration in der Gasphase stetig abnimmt (2). Daraus folgt ein verminderte Hexanalbildung an der Vernetzungszone (3). Der Konzentrationsgradient zu Lackoberfläche hin sinkt und da beide Stoffe nun hinreichend lange in der Matrix vorliegen, kommt es zur verstärkten Bildung der Carbonsäuren, aufgrund der Autoxidation der Aldehyde und zur Bildung von Formiaten. Die Bildung zum Formiat verläuft über die Baeyer-Villiger-Oxidation, die im Abschnitt 2.2.2 dargestellt ist. Die Emissionsverhältnisse verschieben sich und quantitative Aussagen über die Emission von z. B. modifizierten Proben zu Standard-Proben können nicht reproduzierbar getroffen werden, da sich durch stetig gebildete Emittenten kein Gleichgewicht einstellt.

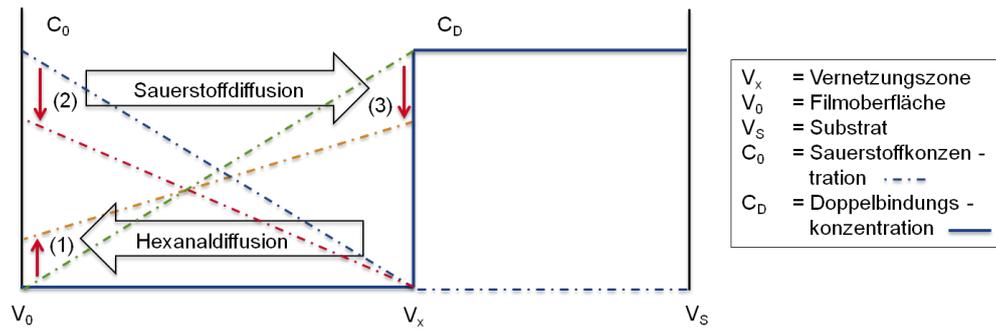


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der Änderung der Sauerstoff- und Hexanaldiffusion im Alkydharzlack während der chemischen Trocknung in einem statischen System (Headspace Vial-Kammer) nach Erich et al. [62]

Untersuchungen der Emission von Alkydharzlacken sind daher in einem statischen System nicht mit den anderen Kammer-Systemen, wie z. B. der Prüfkammer nach dem AgBB-Schema vergleichbar.[10]

4.2.3 Emissionen aus der Mikro-Kammer

Im Folgenden werden die Lackproben in der Mikro-Kammer untersucht, da hier die Trennung der physikalischen und der chemischen Trocknung realisiert werden kann. Durch Umschalten von Stickstoff auf Umgebungsluft (katalytisch gereinigt mit einem Nullluft-generator, siehe Anhang 4, Seite 158) kann die Trennung umgesetzt werden.

Dafür wird zuerst das Zeitintervall bestimmt, welches für die physikalische Trocknung unter verschiedenen Kammerbedingungen erforderlich ist. Danach werden der Einfluss der Temperatur, der Probenfläche, der Sauerstoffkonzentration und der applizierten Masse auf das Emissionsverhalten der Lackproben dargestellt.

Physikalische Trocknung

Nach der Applikation der Lackprobe auf das Substrat verdunstet zuerst das Lösungsmittel aus der Probe bevor der eigentliche chemische Trocknungsvorgang beginnt.

Zu diesem Zeitpunkt kann kein Sauerstoff zum Sikkativ oder den ungesättigten Fettsäuren vordringen. Da der Übergang zur chemischen Trocknung fließend ist, setzen die Emissionsverläufe unterschiedlich stark zu unbestimmten Zeitpunkten ein. Daher ist ein Vergleich zwischen verschiedenen Proben nur bedingt möglich.

Die Verdunstung ist ein rein physikalischer Effekt, deren Untersuchung mittels gravimetrischer Bestimmung des relativen Masseverlustes möglich ist.

$$rMV = m_t/m_{t=0} \quad (4.1)$$

Mit rMV als relativer Masseverlust, m_t als Masse [mg] zum Zeitpunkt t und $m_{t=0}$ als Masse [mg] zum Beginn der Messung. Die Lösemittlemission fällt dabei mit exponentiellem Verlauf ab und kann als Funktion der Zeit graphisch aufgetragen werden. Die daraus resultierende Exponentialfunktion lässt sich durch Logarithmieren in eine lineare Funktion transformieren. Mit Hilfe dieser Funktion lässt sich die Trocknungsgeschwindigkeit und das Ende der physikalische Trocknung bestimmen.

Ziel ist es, den Parameter zu identifizieren, der den stärksten Einfluss auf die physikalische Trocknung ausübt. Untersucht werden dafür folgende vier Kombinationen aus Temperatur und Volumenstrom.

- 25°C & 20 mL/min,
- 25°C & 100 mL/min,
- 40°C & 20 mL/min und
- 40°C & 100 mL/min.

Der Einfluss der Parameter wird im Folgenden an einem LD Co Lack geprüft, da dieser den höchsten Lösemittelanteil aller hier verwendeten Proben aufweist und unter 4.1.4 auch am längsten physikalisch trocknet.

Das Diagramm (siehe Abbildung 4.8) zeigt jeweils eine physikalische Trocknung der Kombinationen. Dabei wird der natürliche Logarithmus des relativen Masseverlustes gegen die Zeit aufgetragen. Alle weiteren Rohdaten der Sechsfachmessungen der Lösemittelmmissionen sind im Anhang beigefügt.

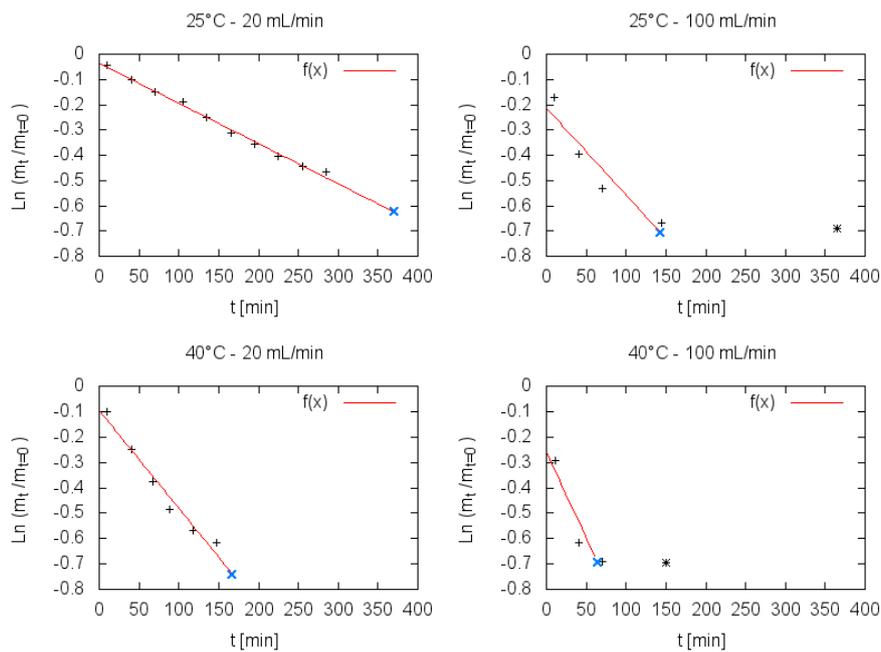


Abbildung 4.8: Physikalische Trocknung des LD Co in der Mikro-Kammer unter verschiedenen Bedingungen, dargestellt durch den natürlichen Logarithmus des relativen Masseverlustes gegen die Zeit

Alle Verläufe in Abbildung 4.8 sinken auf einen Wert von ca. -0.6 ab, welcher einen Massenverlust von etwa 40 % entspricht. Vergleichbare Werte wurden auch im Abschnitt 4.1.5 gefunden. In den Diagrammen ist zusätzlich ein Messwert mit eingezeichnet, der nach ca. 24 Stunden (blaues Kreuz) Trocknung aufgezeichnet wurde.

Er gibt die jeweilige Masse der vollständig physikalisch getrockneten Probe an. Zur Veranschaulichung sind diese Messwert auf die Ausgleichsgeraden gelegt worden, um den Trocknungszeitpunkt für die jeweilig eingestellten Parameter zu zeigen. Die daraus folgenden Zeiten in Abhängigkeit der Parameter sind in der nachfolgenden Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Die physikalische Trocknung des LD Co in Abhängigkeit von \dot{V} und T

Flow/Temp.	25 °C	40 °C
20 [mL/min]	380 min	170 min
100 [mL/min]	150 min	70 min

Nun kann aus beiden Parametern (Temperatur und Volumenstrom), den Bedingungen (hohe und niedrige Einstellung) und der Trocknungszeit als Zielgröße folgende Tabelle erstellt werden.

Tabelle 4.7: Maßzahlen für die Faktorbestimmung

	A	B	Zielgröße [min]
1	-	-	380
a	+	-	170
b	-	+	150
ab	+	+	70

Die Vorzeichen in der Tabelle 4.7 ergeben sich daraus, ob der Parameter einen positiven oder negativen Effekt auf die Zielgröße (die Trocknungszeit) ausübt. Mit Hilfe der Vorzeichen und den Trocknungszeiten ergeben sich für den jeweiligen Parameter der entsprechende Einflussfaktor.

- Temperaturfaktor (A) = $-1 + a - b + ab = -380 + 170 - 150 + 70 = -290$
- Volumenstromfaktor (B) = $-1 - a + b + ab = -380 - 170 + 150 + 70 = -330$

Die Faktoren zeigen, dass die Änderung des Volumenstromes einen größeren Beitrag als die Temperatur zur Beschleunigung der physikalischen Trocknung beiträgt.[63] Da es sich hier um den Einfluss der Verkürzung der Trocknungszeit handelt, ist der resultierende Faktor negativ. Der Betrag zeigt die Bedeutung und das Vorzeichen gibt die Richtung an.

Der Zeitraum, der zur Verdunstung des Lösungsmittels unter verschiedenen Bedingungen in der Mikro-Kammer benötigt wird ist somit bekannt. Eine Trennung der chemischen von der physikalischen Trocknung kann durch Einsatz von Stickstoff während der physikalischen Trocknung realisiert werden. Ziel dabei ist es, einen konkreten und reproduzierbaren Start der chemischen Trocknung unter konstanten Bedingungen zu erhalten. Dazu wird unter Stickstoff das Lösemittel aus der Kammer gespült und durch Umstellen auf Umgebungsluft die Vernetzung gestartet.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass durch Entfernen des aliphatischen Lösemittels die chromatographische Auswertung der Emissionen während der Trocknung signifikant verbessert wird. Die Analyten-Peaks liegen basisliniengetrennt im Chromatogramm vor und korrelieren somit eindeutig mit der entsprechenden Stoffmenge.

Chemische Trocknung

Die Emissionen der Alkydharzlackproben werden in der Mikro-Kammer unter definierten Bedingungen (rel. Luftfeuchte, Temperatur und Luftwechsel) in Abhängigkeit der Zeit aufgenommen.

Der Luftstrom wird auf max. 100 mL/min eingestellt, da Schripp et al. mittels computer-gestützten Berechnungen die Luftgeschwindigkeit in einer leeren Mikro-Kammer ermittelt haben und diese dann in Bodennähe unter 10 cm/s liegt.[37] Für die Luftgeschwindigkeit oberhalb der Probe in der Prüfkammer gibt Girman eine Vielzahl an Quellen an, die alle im Bereich von 10 cm/s liegen.[64]

Wolkoff gibt für Untersuchungen mit der *Field and Laboratory Emission Cell (FLEC)* eine Luftgeschwindigkeit zwischen 1 cm/s bis 10 cm/s an, um realistische flächenspezifische Luftflussraten zu erreichen.[60]

Afshari et al. geben für ihre Untersuchungen von VOC mit der FLEC eine Luftgeschwindigkeit oberhalb der Probe von 3,7 cm/s an und vergleichen die daraus resultierende flächenspezifische Ventilationsrate mit der Prüfkammer nach DIN.[65].

Die eingestellten Geschwindigkeiten liegen somit in den Grenzen der DIN EN ISO 16000-10 und ein Einfluss auf die flächenspezifische Emissionsrate ist somit auszuschließen.[66] Die Luftwechselrate liegt hier bei 0,5 bis 2 min^{-1} und ist im Vergleich zur Prüfkammer ($0,5\text{h}^{-1}$) sehr hoch.

In der DIN 16000-9 wird die Prüfkammertemperatur mit 23 ± 1 °C angegeben.[11] Erste Untersuchungen zeigen, dass bei einem Luftstrom von 20 mL/min der LD Co bei 23 °C in der Mikro-Kammer nach ca. sechs Stunden die Emission und somit auch die chemische Trocknung einsetzt (Abbildung 4.9). Dieses Ergebnis deckt sich mit den Messungen des DryRecorders des LD Co (siehe Abschnitt 4.1.4, Seite 46).

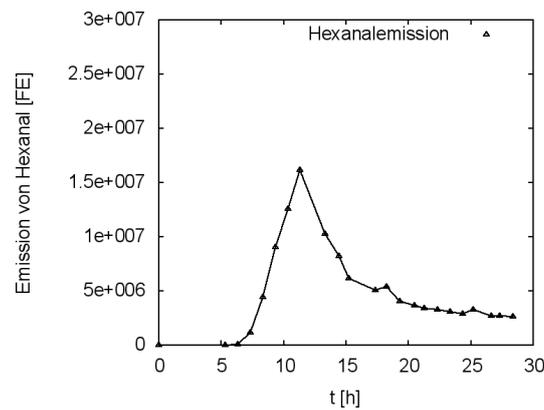


Abbildung 4.9: Verlauf der Hexanalemission des LD Co aus der Mikro-Kammer bei 23°C in den ersten 28 Stunden bei einem Luftstrom von 20 mL/min, ohne physikalische Trocknung.

Die Verdampfung des Lösemittels ist zu diesem Zeitpunkt fast abgeschlossen und Sauerstoff gelangt zum Filmbildner. Danach setzt die chemische Trocknung und die Hexanalemission ein, da die Analyten direkt an der Oberfläche gebildet werden. Beim Übergang von der Oberflächen - zur Tiefentrocknung beschreibt der Emissionsverlauf nach dem Emissionsmaximum vom Hexanal eine exponentielle Abklingkurve.

Das Emissionsmaximum bei ca. 11 Stunden kann mit der Oberflächentrocknung in Abschnitt 4.1.4 korreliert werden. Danach dringt die Vernetzungszone stetig in die Lackmatrix zum Substrat vor und die Emittenten diffundieren durch die wachsende vernetzte Lackmatrix zur Oberfläche.

In den folgenden Untersuchungen wird die chemische von der physikalischen Trocknung getrennt, da somit erstmalig eine kontrollierte Trocknung der Lacke reproduzierbar eingestellt und beobachtet werden.

Aufgrund des starken Einflusses der Temperatur auf die physikalische Trocknung wird im Folgenden die chemische Trocknung in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

Einfluss der Temperatur Die Temperatur hat einen großen Einfluss auf die Trocknung. Zum einen verdunstet das Lösemittel schneller (siehe Kapitel 4.2.3) und zum anderen wird dadurch auch die chemische Reaktion beschleunigt. Mit Variation der Kammertemperatur soll überprüft werden, wie sich die Emissionsspektren und -verläufe ändern, um das Untersuchungszeitfenster zu verkürzen ohne Informationen über die Trocknung zu verlieren oder das Ergebnis zu verfälschen. Der Temperaturbereich liegt dabei zwischen Raumtemperatur bis 50 °C. Da die Prüfkammer keine Kühlung besitzt, sind die 23 °C als Minimaltemperatur gewählt. Ab 50 °C setzt ein Zerfall der organischen Hydroperoxide ein und markiert so die Maximaltemperatur.[67]

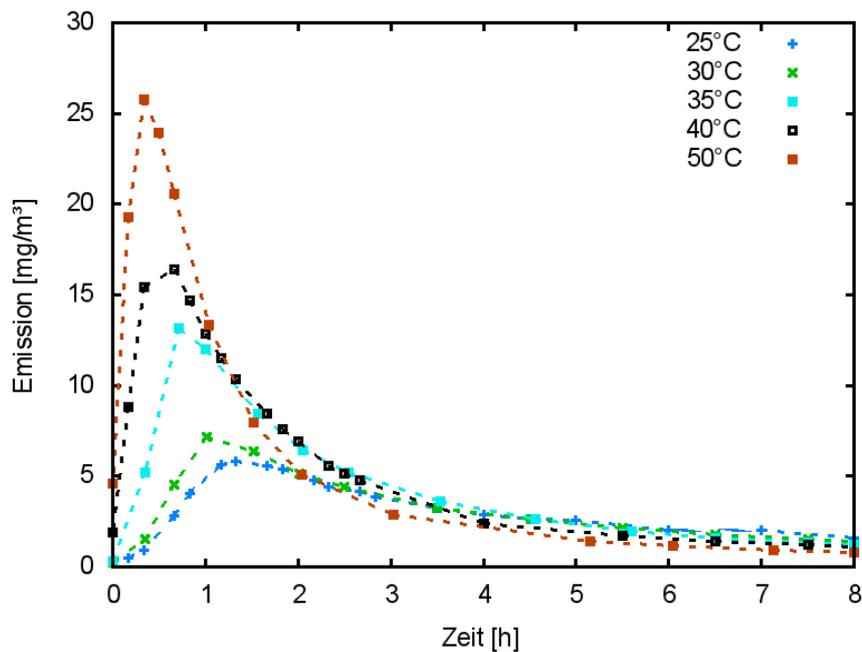


Abbildung 4.10: Verlauf der Hexanalemission aus LD Co aus der Mikro-Kammer in Abhängigkeit der Temperatur in den ersten 8 Stunden bei einem Luftstrom von 100 mL/min, mit physikalischer Trocknung.

Durch Erhöhung der Temperatur in der Mikro-Kammer von 25 °C auf 50 °C ist eine starke Abhängigkeit der Emissionsverläufe von der Temperatur erkennbar. Die Emission von Hexanal, das aus der Nebenreaktionen der Trocknung gebildet wird, nimmt in der ersten Stunde stark zu. Zudem wird das Emissionsmaximum nach vorne verschoben und der Abfall der Emission ist steiler. Des Weiteren steigt der Dampfdruck und die Diffusion der Emittenten in der Lackmatrix an, dies kann jedoch nur einen Teil der Emissionsverläufe erklären.

Durch Aufsummieren der Emissionen von Hexanal und Capronsäure innerhalb der ersten acht Stunden in Abhängigkeit der Temperatur in Abbildung 4.11 zeigt sich, dass die Gesamtemissionen anfangs parallel verlaufen und somit eine Abhängigkeit von Dampfdruck und Diffusion besteht.

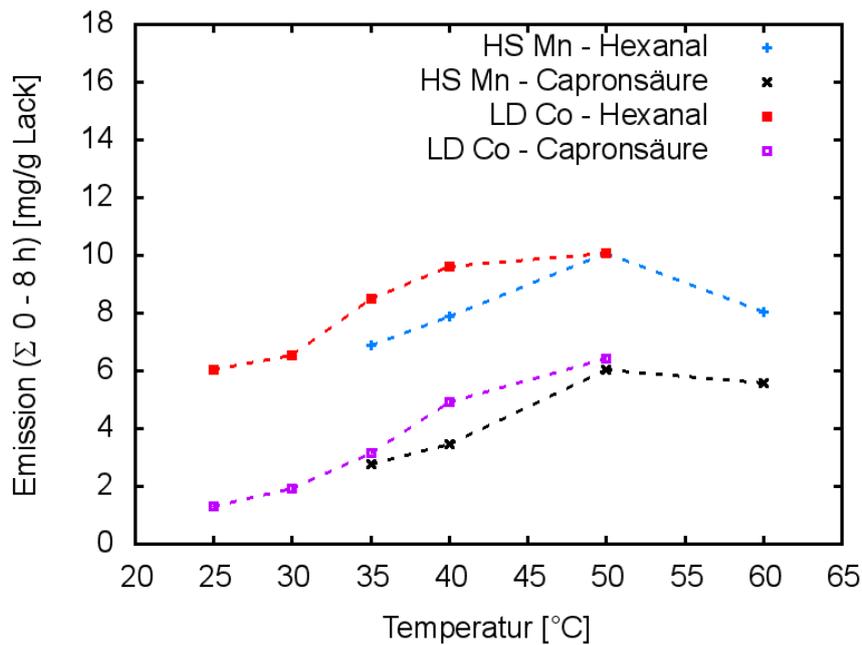


Abbildung 4.11: Verlauf der Gesamtemission der Hauptemittenten (Hexanal und Capronsäure) des LD Co und HS Mn aus der Mikro-Kammer in Abhängigkeit der Temperatur in den ersten 8 Stunden bei einem Luftstrom von 100 mL/min, mit physikalischer Trocknung.

Die Emissionen von Hexanal und Capronsäure aus dem LD Co werden durch die Temperierung von 25°C auf 40°C in den ersten acht Stunden verdoppelt. Im gleichen Intervall nimmt das Emissionsverhältnis von 6,0 : 1,3 zu 9,6 : 4,9 (mg/g Lack Hexanal : mg/g Lack Capronsäure) ab. Dies kann durch eine höhere Wahrscheinlichkeit begründet sein, die aufgrund einer höheren Beweglichkeit dazu führt, Stoßpaare zu bilden und somit die Autoxidation zu erleichtern.

Oberhalb von 40°C ändert sich das Emissionsverhältnis beider Lacke. Dies deutet auf einen Zerfall von Hydroperoxiden durch Überschreiten eines Energieniveaus hin, welcher dann das Emissionsspektrum zusätzlich beeinflussen.[67]

Da die Emissionen bis dahin parallel verlaufen sind und eine Korrelation der Trocknung bei Raumtemperatur angestrebt wird, werden die nachfolgenden Untersuchungen bei 40 °C durchgeführt.

Die Emissionen der gemessenen Nebenemittenten liegen mindestens eine Zehnerpotenz unterhalb der Hauptemittenten Hexanal und Capronsäure. Da diese Emittenten, wie z.B. Pentanal, Nonanal oder Valeriansäure (siehe Tabelle 2.1, Seite 13), vergleichbare Emissionsverläufe aufweisen, werden sie in den nachfolgenden Untersuchungen nicht weiter in die Betrachtungen mit eingebunden.

Durch Erhöhung der Temperatur werden zusammenfassend folgende Stoffeigenschaften und Reaktionen beeinflusst:

- die Diffusion von Sauerstoff steigt in der Lackmatrix
- die Bildung von Hydroperoxiden steigt (ab 50°C thermische Zersetzung)
- die Diffusion der Emittenten steigt
- die Autoxidation der Aldehyde zu Carbonsäuren nimmt zu
- der Dampfdruck steigt und die Verteilungskoeffizienten sinken

Die Luftströmungen sind bei allen Versuchen konstant und somit ist die Grenzschicht unverändert. Da sich das Emissionsverhältnis von Hexanal zur Capronsäure aufgrund des Einflusses auf die Autoxidation ändert, muss für den Vergleich mit der Variation der Sauerstoffkonzentration die Summe aus Hexanal und Capronsäure betrachtet werden.

Einfluss der Probenfläche Die DIN 1600-9 gibt ein Beladungsverhältnis für Prüfkammern von $0,4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ vor.[11] Dieses Verhältnis ist in der Mikro-Kammer nicht realisierbar, da bei einem Kammervolumen von 44 mL eine Probenfläche von $0,176 \text{ cm}^2$ eingestellt werden müsste. Um den Fehler bei der Bestimmung der Probenfläche möglichst klein zu halten, wird zuerst kontrolliert, ob die Emission von der Probenfläche unabhängig ist. Die präparierten Probenflächen liegen zwischen $3,14 \text{ cm}^2$ und $12,56 \text{ cm}^2$.

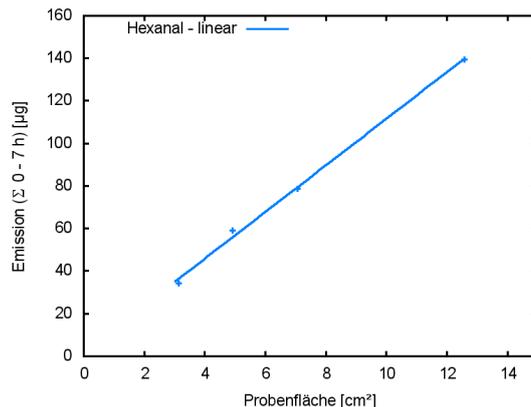


Abbildung 4.12: Gesamtemission von Hexanal des HS Co aus der Mikro-Kammer in Abhängigkeit der Probenfläche ($3,14 \text{ cm}^2$ - $12,56 \text{ cm}^2$) in den ersten 7 Stunden bei einem Luftstrom von 100 mL/min, mit physikalischer Trocknung.

Die Abbildung 4.12 zeigt, dass die Hexanalemissionen aus dem HS Co mit der Probenfläche linear korrelieren. Das Applikationsverhältnis variiert nur sehr gering und zeigt, dass die applizierte Probenmenge zur Substratfläche nahezu konstant ist. Des Weiteren ist die aufgetragene Lackmasse bei gleicher Dichte mit der Schichtdicke verknüpft. Somit werden hier vergleichbare Schichtdicken erzeugt, wodurch es zu keinem zusätzlichen Einfluss kommt. Die Masse der Alufolie ist dabei konstant zur Fläche, so dass der Fehler aus der Bestimmung des Gewichtes der Alufolie hier vernachlässigbar ist.

Das Emissionsverhältnis in Tabelle 4.8 wird berechnet aus dem Quotienten der gemessenen Gesamtemission und der applizierten Probenfläche und zeigt einen konstanten Zusammenhang zwischen diesen. Eine Halbierung der Fläche verursacht eine Reduzierung der Emission im gleichen Trocknungszeitpunkt um die Hälfte. Damit kann die Probenfläche und daraus die Zeit der Probenahme auf die jeweilige Emissionsrate der Analyten zu einem definierten Zeitpunkt der jeweiligen Untersuchung angepasst werden.

Tabelle 4.8: Ergebnisse zum Einfluss der Probenfläche aus dem Emissionsverhalten

Probe	1	2	3	4
Fläche [cm^2]	3,14	4,91	7,07	12,56
applizierte Probenmenge [mg]	10,3	14,7	19,0	34,7
Gesamtemission [μg]	34,1	59,2	78,8	139
Emissionsverhältnis [$\mu g/cm^2$]	1,09	1,21	1,11	1,11

Einfluss der Sauerstoffkonzentration Die Trocknung von Alkydharzlacken ist eine diffusionskontrollierte radikalische Polymerisation. Die Bildung der Emittenten Hexanal und Capronsäure sind Nebenreaktionen der Polymerisation.

Mit Hilfe von Sauerstoff 4.6 ¹ und Stickstoff 5.0 kann die Zusammensetzung der Zuluft der Mikro-Kammer frei eingestellt werden.

Aufgrund der Korrelation der Emission mit der Vernetzung eines Alkydharzlackes kann anhand des zeitlichen Emissionsverlaufes und der Bestimmung der Gesamtemission von Hexanal und Capronsäure der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die diffusionskontrollierte Reaktion aufgezeigt werden.

Die Versuche werden mit dem LD Co bei 40°C durchgeführt und die Sauerstoffkonzentration von 10 vol.-% bis 40 vol.-% variiert. Dabei zeigt sich eine konstante Zunahme der Emissionen an Hexanal und Capronsäure in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration von 10 auf 40 vol.-%.

¹Die Reinheit von Gasen wird mit zwei Zahlen angegeben: z. B. 4.6 = 99,996 %.

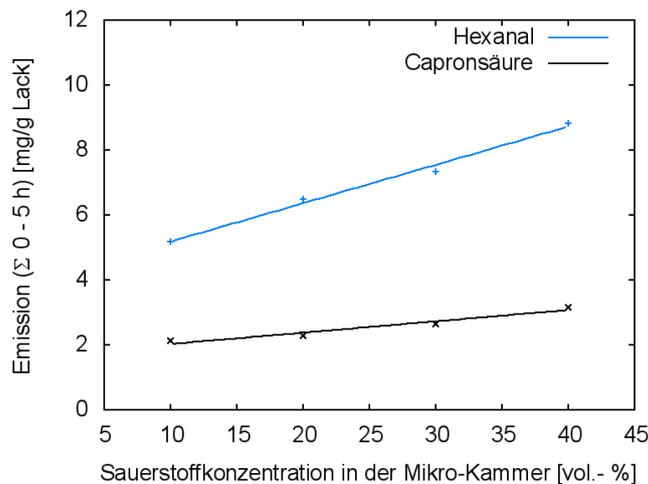


Abbildung 4.13: Gesamtemission der Hauptemittenten (Hexanal und Capronsäure) des LD Co aus der Mikro-Kammer in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration in den ersten 5 Stunden bei 40°C und einem Luftstrom von 100 mL/min, mit physikalischer Trocknung.

Die Gesamtemissionen zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration in der Mikro-Kammer, wobei die Hexanalemission in diesem Zeitfenster stärker zunimmt. Eine Ursache dafür können die unterschiedlichen Dampfdrücke sein. Durch die Variation der Sauerstoffkonzentration zeigt sich eine Verdopplung der Emissionen, zwischen der Sauerstoffkonzentration von 10 % und 40 % unter isothermen Bedingungen. Durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration werden zusammenfassend folgende Stoffeigenschaften und Reaktionen beeinflusst:

- die Diffusion von Sauerstoff steigt in der Lackmatrix, da größerer Gradient anliegt,
- die Bildung von Hydroperoxiden steigt,
- die Diffusion der Emittenten bleibt konstant,
- die Autoxidation der Aldehyde zu Carbonsäuren nimmt zu, aufgrund höherer Konzentration von Sauerstoff in der Lackmatrix oberhalb der Vernetzungszone und
- der Dampfdruck und der Verteilungskoeffizient bleiben unverändert.

Auch hier sind die Luftströmungen bei allen Versuchen konstant und somit ist die Grenzschicht unverändert. Da sich das Emissionsverhältnis von Hexanal zur Capronsäure aufgrund des Einflusses auf die Autoxidation ändert, muss für den Vergleich mit der Temperaturvariation die Summe aus Hexanal und Capronsäure betrachtet werden.

Einfluss der applizierten Masse Der Einfluss der applizierten Lackmasse wird hier am Beispiel des höher viskosen HighSolid-Klarlackes dargestellt. Da die Probenfläche konstant ist, kann aus der Variation der Masse eine Abhängigkeit von der Schichtdicke abgeleitet werden. Versuche mit dem LD Co sind wegen seiner geringen Viskosität nicht durchführbar. Es kann keine reproduzierbare Schichtdicke und Probenfläche erreicht werden.

Emissionsmessungen nach 24 h bei 40 °C in der Mikro-Kammer zeigen die Emission während der Trocknung in der Lacktiefe. Die Oberflächentrocknung (ca. 3-4 h) ist zu diesem Zeitpunkt schon lange abgeschlossen (siehe Abschnitt 4.2.3). Die Emissionen der Analyten sind dabei abhängig von ihren jeweiligen Diffusionsgeschwindigkeiten durch die Lackmatrix. Durch den Luftstrom von 100 mL/min und einem Kammervolumen von 44 mL ergibt sich eine Luftwechselrate von 2min^{-1} . Die Konzentrationen sind daher in der Kammer nahezu 0 und dadurch ergibt sich ein größtmöglicher Konzentrationsgradient innerhalb der Lackschicht.

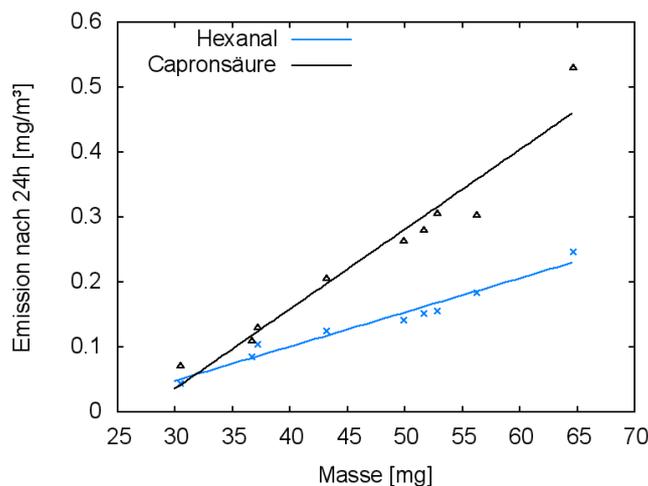


Abbildung 4.14: Emissionen von Hexanal und Capronsäure des HS Co aus der Mikro-Kammer in Abhängigkeit der applizierten Masse nach 24 Stunden bei 40°C und einem Luftstrom von 100 mL/min, mit physikalischer Trocknung.

Die Abbildung 4.14 zeigt, dass mit steigender Masse und dadurch mit zunehmender Schichtdicke, bei konstanter Probenfläche die Emission der Hauptemittenten nach 24 Stunden stetig wächst. Die Durchtrocknung in der Probe weist dabei unterschiedliche Fortschritte auf. Das Emissionsverhältnis von Hexanal zur Capronsäure bleibt nicht konstant, da mit steigender Verweilzeit von Hexanal in der Schicht, mehr Hexanal zur Capronsäure oxidiert wird. Durch die höhere Verweilzeit von Hexanal in der vernetzten Schicht findet die Folgereaktion zur Capronsäure vermehrt statt.

Chemische Trocknung der Referenz und Modifikation bei 40°C Das untersuchte Zeitfenster der Emissionen beträgt zum einen von 0 - 8 Stunden, sowie einen Messwert nach 24 Stunden. Für den Emissionsverlauf des HS Mn wird in den ersten 2,5 Stunden halbstündlich und bis 8 Stunden stündlich für 10 min die Emission auf einem TD-Röhrchen angereichert. Zur Bestimmung der Gesamtemission wird darüber hinaus ein weiterer Messwert nach 24 Stunden aufgenommen.

Die ersten 8 Stunden werden anschließend numerisch integriert. Zwischen 8 und 24 Stunden wird mit diesen beiden Werten analytisch mittels einer exponentiellen Funktion (siehe rote und grüne Linien in Abbildung 4.15) integriert. Am Beispiel des HS Mn wird nachfolgend der Effekt der Modifikation durch die basische Salzlösung am Emissionsverlauf dargestellt.

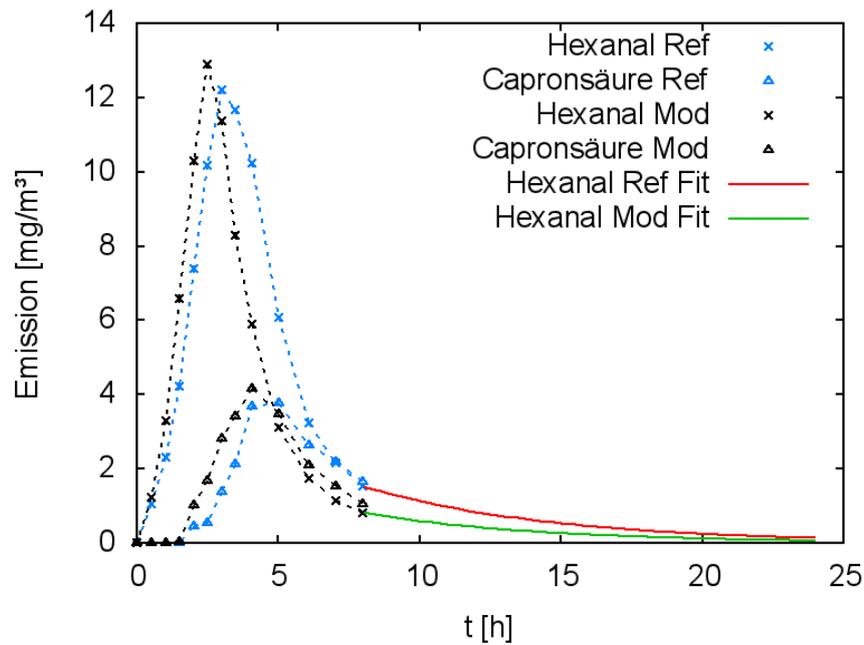


Abbildung 4.15: Emissionsverlauf der Hauptemittenten (Hexanal und Capronsäure) des HS Mn als Referenz (Ref) und Modifikation (Mod) aus der Mikro-Kammer in den ersten 24 Stunden bei 40°C und einem Luftstrom von 100 mL/min, mit physikalischer Trocknung.

Die Ergebnisse zeigen eine Verschiebung des Emissionsmaximums der Hauptemittenten des modifizierten Lackes zu kürzeren Zeiten in der Mikro-Kammer. Die Verläufe zwischen 8 und 24 Stunden sind über eine exponentielle Funktion beschrieben und passen für beide Typen sehr gut in der Gesamtverlauf.

Die Emissionsverläufe der beiden anderen Lacktypen (HS Co und LD Co) und deren Modifikation verhalten sich entsprechend gleich dem HS Mn und sind im Anhang 2, Seite 145 beigelegt.

Bestimmung der Aldehydemission mittels DNPH Die Messung mit DNPH-Röhrchen dient dazu, die numerische Integration über die TD-Röhrchen abzusichern. Die Gesamtemission der emittierten Aldehyde ist für die Untersuchung mittels TD-GC/MS zu groß und die Anreicherung über mehrere Stunden auf ein TD-Röhrchen würde das Durchbruchvolumen überschreiten und somit zum Analyt-Verlust führen. Die quantitative Bestimmung der Aldehyde als Emittenten über einen Zeitraum von bis zu 24 h, erfolgt aufgrund der Flüchtigkeit der kurzkettigen Aldehyde nach der DIN 16000-3 über DNPH-Kartuschen.[34]

Zur Überprüfung der Emissionsverläufe, werden die Emissionen der Lackproben im gleichen Zeitintervall aus der Mikro-Kammer durch eine DNPH-Kartusche geleitet. Die Aldehyde werden dabei quantitativ in der Kartusche zu einem chromophoren Hydrazon derivatisiert und anschließend mittels Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie mit Diodenarray-Detektor (HPLC/DAD) analysiert.

Tabelle 4.9: Vergleich der Gesamtemission an Hexanal pro g Lack aus der Mikro-Kammer in den ersten 24 Stunden bei 40°C und einem Luftstrom von 100 mL/min, mit physikalischer Trocknung.

Lackprobe	TD-GC/MS	DNPH-HPLC	Abweichung
	mg Hexanal / g Lack	mg Hexanal / g Lack	%
HS Mn	11,9	10,7	10
HS Co	10,1	9,5	6
LD Co	10,5	9,9	6
LD Co (4 h)	7,0	6,6	6

Die Gesamtemissionen zeigen für beide Verfahren vergleichbare Ergebnisse und die dafür verwendeten Kalibrierungen sind linear und frei von Ausreißern (siehe Anhang 3, Seite 148 und 151). Die Integration der Emissionsverläufe, ermittelt durch TD-GC/MS zeigen dabei immer einen leicht höheren Wert. Grund dafür kann der größere Fehler aufgrund der komplexeren Analyse sein und eine nicht 100 %-ige Umsetzung der Aldehyde mit DNPH.

Gesamtemission der Hauptemittenten der Referenzlacke und Modifikation Die Integrationen der Emissionsverläufe in der Mikro-Kammer innerhalb der ersten 24 h von Hexanal und Capronsäure zeigen, dass sich deren Verhältnis aufgrund der Modifikation mit der basischen Salzlösung ändert.

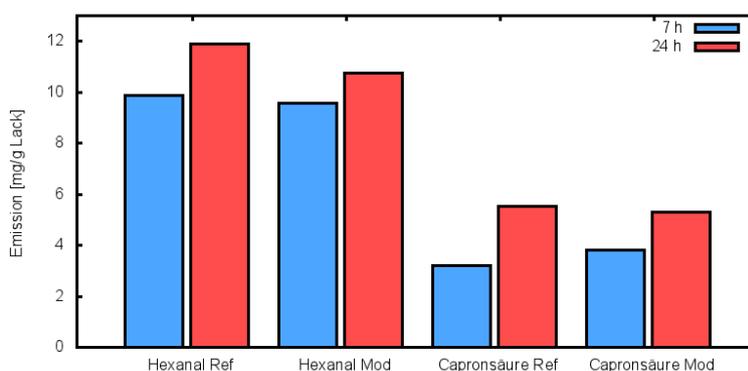


Abbildung 4.16: Vergleich der Gesamtemission der Hauptemittenten (Hexanal und Capronsäure) des HS Mn Ref + Mod aus der Mikro-Kammer in den ersten 7 und 24 Stunden bei 40°C und einem Luftstrom von 100 mL/min, mit physikalischer Trocknung.

Die Emission an Hexanal aus dem HS Mn ist in den ersten 7 h bei beiden Varianten gleich. Ein Unterschied besteht nach 24 h, da die Emission beim modifizierten Lack (Mod) nach 24 h niedriger ist als beim Referenzlack (Ref). Die Emission der Capronsäure beim Mod ist nach 7 h höher als beim Ref, da diese genau wie das Hexanal früher emittiert. Nach 24 h hat sich die Gesamtemission an Capronsäure angeglichen.

Die Gesamtemissionen der beiden anderen Lacktypen (HS Co und LD Co) und deren Modifikation verhalten sich entsprechend gleich dem HS Mn und sind im Anhang 2, Seite 145 beigefügt.

Die Beobachtungen von Avila et al. [39], dass mehr Aldehyde aufgrund der Zunahme der Polarität gebildet werden könnten, hat sich nicht bestätigt.

Das heißt, dass die Salze eher als Mizellen in der Lackmatrix emulgiert vorliegen und keinen direkten chemischen Einfluss auf die Trocknung oder Autoxidation der Aldehyde ausüben. Aus 1 g Lack werden ca. 10 mg Hexanal innerhalb der ersten 24 h aus der Mikro-Kammer bei 40°C emittiert. Die Emission an Capronsäure kann im gleichen Zeitfenster auf ca. die Hälfte der Hexanalmenge bestimmt werden. Vergleicht man die Stoffmenge an Linolsäure, die in 1g Lack enthalten ist mit der Emissionsmenge, so werden ca. 15 % der Linolsäure nicht vernetzt, sondern sind für die Emission verantwortlich.

Die Emission von Hexanal tritt während der chemischen Trocknung auf und die Emission von Capronsäure ist aufgrund der Folgereaktion und des wesentlich niedrigeren Dampfdruckes zeitlich verzögert.

4.3 Verteilungskoeffizient

Die getrockneten Duromermatrixen lassen sich nicht mehr lösen, wodurch eine direkte Quantifizierung der Analyten in der Matrix nicht möglich ist. Daher erfolgt eine indirekte Bestimmung der Verteilungskoeffizienten (VK) der Analyten in den verschiedenen Lackmatrixen durch Quantifizierung der Gasphase im Headspace-Vial im Gleichgewicht bei 40°C. Mit Hilfe von Reinstoffen (siehe Abschnitt 7.1, Seite 113), die in der Gasphase analysiert werden, wird dabei der Gaschromatograph kalibriert (siehe Anhang 3, Seite 150).

Für die Berechnung des Verteilungskoeffizienten nach Gleichung (2.8) (Abschnitt 2.6.1, Seite 29) muss das Volumen der Matrix bekannt sein. Dafür wird an getrockneten Proben die Schichtdicke gemessen und mit der Masse kann die Dichte berechnet werden. Mit der Dichte, dem Lösemittelanteil und der Einwaage wird somit das Volumen berechnet.

Im Folgenden werden die drei Lacke mit und ohne Modifikationen in Abhängigkeit der Trocknungsdauer von 0 - 100 Stunden und 1 Monat untersucht. Als Modifikation wird als erstes eine basische Salzlösung eingesetzt, um den VK zu beeinflussen. Eine weitere Modifikation mittels eines Amins hat das Ziel, die Reaktivität der Sikkative in den trocknenden Matrixen zu untersuchen.

Des Weiteren wird der Verteilungskoeffizient in Sonnenblumenöl als Modellmatrix untersucht, die den Filmbildnern der eingesetzten Lacke ähnelt. Der Vorteil besteht darin, dass beide Phasen der Modellmatrix analysiert werden können und somit eine Überprüfung des Messsystems möglich ist.

4.3.1 Modifikation: Basische Salzlösung

In Abhängigkeit der Trocknungszeit von 0 bis zu 100 Stunden werden die Verteilungskoeffizienten der Analyten in Headspace-Vials gemessen. Am Beispiel der Lackprobe HS Mn in Abbildung 4.17 sind die Kurvenverläufe dargestellt. Zu dem ist der Einfluss der Modifikation mittels basischer Salzlösung auf den VK der Aldehyde abgebildet. Nach ca. 17,5 Stunden erreichen die Kurvenverläufe der Analyten Hexanal und Heptanal Maxima, die nach ca. 24 Stunden Trocknungszeit zu einem Plateau abflachen.

Danach stellt sich ein relativ konstanter VK ein, wobei eine Abnahme zwischen Ref und Mod im Plateau von bis zu 20 % zu beobachten ist.

Bei den Verläufen der Analyten Cyclopentanon und Toluol sind im gleichen Zeitraum keine Maxima zu erkennen.

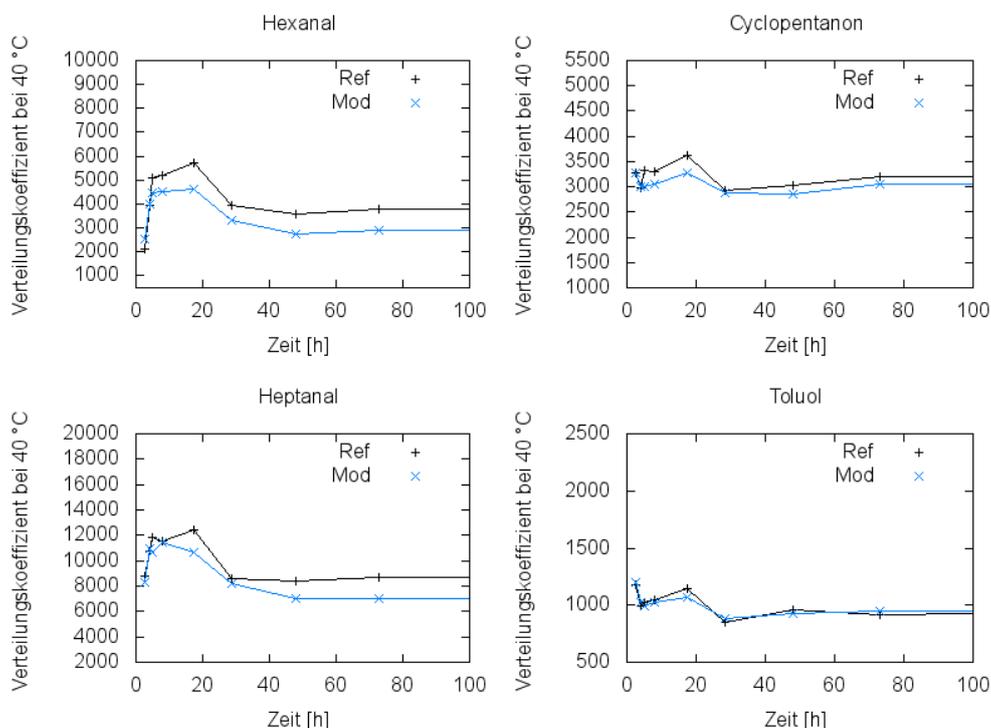


Abbildung 4.17: Verlauf der Verteilungskoeffizienten der Analyten zwischen dem Dampfraum und der Matrix HS Mn im Headspace Vial bei 40°C gegen die Trocknungszeit.

Die Modifikation übt auf den VK des Analyten Cyclopentanon einen geringen Einfluss aus und beim VK von Toluol ist kein Effekt zu beobachten. Der VK von Toluol ist in allen Matrices am kleinsten, gefolgt von Cyclopentanon, danach Hexanal und dann Heptanal. Dabei verhalten sich alle Analyten entsprechend ihren Dampfdrücken und Löslichkeiten in Wasser umgekehrt proportional.[68]

Die unterschiedlichen Kurvenverläufe lassen sich mit der Reaktivität der Analyten erklären.

Beim VK von Toluol ist im untersuchten Zeitraum keine Änderung, die auf eine Reaktion mit der Matrix hinweist, zu beobachten. Damit ist Toluol als inert gegenüber der Matrix anzusehen. Beim Cyclopentanon ist ein kleines Maximum zu erkennen.

Das Keton kann dabei nicht deprotoniert werden, sondern könnte mit den durch das Sikkativ gebildeten Protonen und Hydroxid-Ionen eine Aldolreaktion eingehen.

Die Änderung der VK der Aldehyde und im geringen Maße auch des Ketons um 17,5 Stunden kann auf die Oxidation mittels des Sikkatives in der Matrix zurück geführt werden. Diese verläuft am Anfang hinsichtlich der chemischen Trocknung intensiv und danach schwach (Alterung). Während der Trocknung nimmt die Polarität infolge der Oxidation der Matrix stetig zu.

Die reaktiven Analyten werden dem Gleichgewicht entzogen und die Folge sind kleinere Konzentrationen in der Gasphase. Unter der Annahme, dass der Verlauf der Aldehyde gleich dem von Toluol ist, kann mit Hilfe eines theoretischen VK zu diesem Zeitpunkt die weiter reagierte Stoffmenge quantifiziert werden. Dieser theoretische VK kann durch Anlegen einer Ausgleichsgeraden durch die VK von 48 bis 98 Stunden extrapoliert werden (Gleichung (4.2)).

$$VK_{th} = t * a_{ex} + b_{ex} \quad (4.2)$$

Da C_g , das Proben - und das Vial-Volumen bekannt sind, kann nun C_m bei VK_{th} und daraus die reagierte Stoffmenge berechnet werden (Gleichung (4.3)).

$$n_{reagiert} = n_{soll} - n_g - n_m \quad (4.3)$$

Die folgende Tabelle 4.10 zeigt, dass etwa 1/3 der zugegebenen Aldehyd-Menge in der Lackmatrix bei 40°C dem Gleichgewicht entzogen werden. Der reagierte Anteil liegt bei beiden Aldehyden beim HS Co höher als beim HS Mn.

Diese deutet auf bessere katalytische Eigenschaften des Co-Komplexes in der vernetzten Lackmatrix, da sich beide Lacksysteme nur in ihren Primärsikkativen unterscheiden. Die Emissionsverläufe aus Abschnitt 4.2.3 bestätigen diese Annahme, da dort die Emission des Hexanals aus dem HS Co früher und intensiver einsetzt als aus dem HS Mn.

Tabelle 4.10: Reagierte Stoffmengenanteile der zugegebenen Aldehyde (Hexanal und Heptanal) nach 17,5 Stunden Trocknung der Lackproben im Headspace-Vial bei 40°C berechnet nach Gleichung (4.3)

Lackprobe	Reagierter	Reagierter
	Hexanalanteil [%]	Heptanalanteil [%]
HS Mn Ref	31	25
HS Mn Mod	33	22
HS Co Ref	45	30
HS Co Mod	39	24
LD Co Ref	27	36
LD Co Mod	18	29

4.3.2 Inaktivierung der Sikkative in der Lackmatrix

Um die These, dass die scheinbare Veränderung des VK von Hexanal und Heptanal auf die Reaktivität des Primärsikkativs zurückzuführen ist, zu überprüfen, wird eine weitere Versuchsreihe durchgeführt. Im Folgenden wird das Sikkativ durch die Zugabe von Diisopropylamin (DIPA) inaktiviert. Das Amin wird in das Headspace-Vial nach der Trocknung und anschließendem Spülen mit Stickstoff zugegeben. Nach einer Equilibrierphase von 2 Stunden überschüssiges DIPA mit Stickstoff ausgespült und danach die Analyten ins Headspace-Vial zugegeben.

Die Ergebnisse der Zugabe von DIPA zu den HS aus nachfolgender Tabelle 4.11 zeigen, dass die VK der Analyten nach der Trocknungszeit von 17,5 und 940 Stunden vergleichbar sind. Die VK der Aldehyde im LD Co weichen hingegen stärker voneinander ab.

Grund dafür könnte der höhere Linolsäureanteil im Filmbildner des LD Co sein. Daher findet eine stärkere Alterung in der Probe statt und somit wird die Matrix relativ polarer.

Tabelle 4.11: Verteilungskoeffizienten der Analyten im HS Mn nach Zugabe von DIPA gegen die Trocknungszeit

Lack	Trocknungszeit	Analyt			
	[h]	Hexanal	Heptanal	Cyclopentanon	Toluol
HS Mn	17,5 h	2018	5671	2585	1097
	940 h	2278	4916	2348	910
HS Co	17,5 h	2310	7046	2766	1206
	940 h	2126	6356	2528	737
LD Co	17,5 h	2041	7603	2702	1131
	940 h	1438	4859	2312	1156

Die Verläufe der Verteilungskoeffizienten in den ersten 24 h der Aldehyde in den Abbildungen 4.17 und 4.18 können durch die Reaktivität der Matrix/der Sikkative erklärt werden, da das DIPA die primären Sikkative inaktiviert und Radikale abfängt. Zu dem kann durch die Zugabe von DIPA eine Abnahme der Polarität der Matrix beobachtet werden, da der VK von Toluol zunimmt und für die Aldehyde und das Keton abnimmt. Der Wert nach 940 Stunden Trocknungszeit ist in der Abbildung 4.18 nicht mit dargestellt, da dieser im Vergleich zum VK nach 24 Stunden Trocknung kaum abweicht. Des Weiteren konnte nach der Zugabe eine gelbliche Verfärbung der Lackproben beobachtet werden. Dies spricht auch für eine Reaktion des DIPA mit den Sikkativen, da diese meist einen farbigen Komplex bilden.

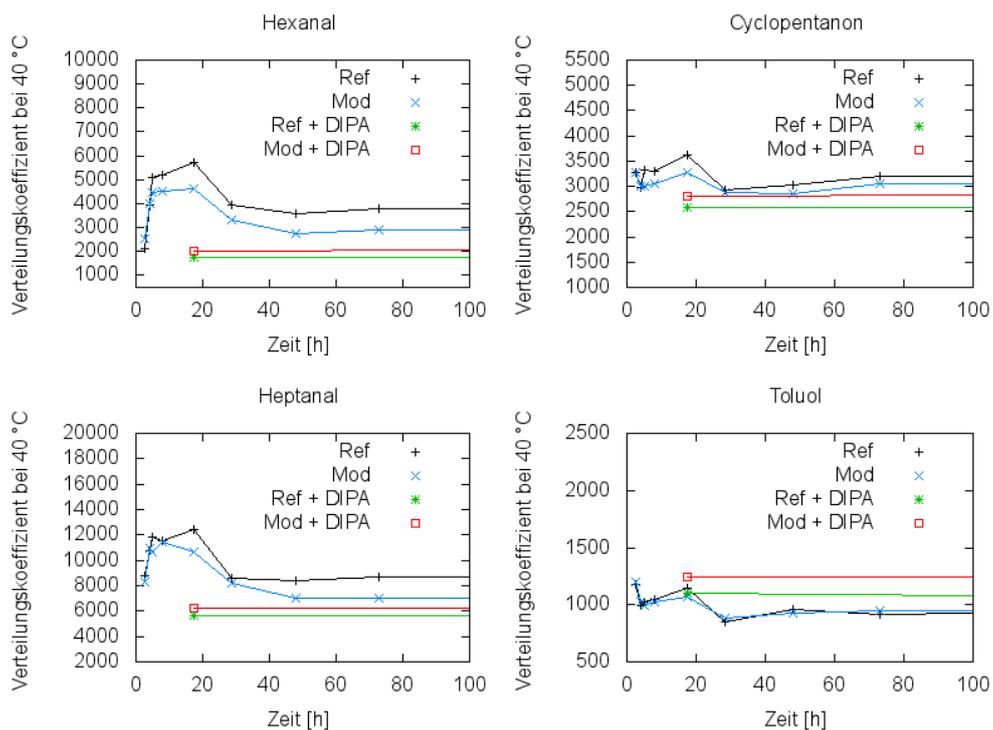


Abbildung 4.18: Vergleich der Verteilungskoeffizienten der Analyten zwischen dem Dampfraum und der Matrix HS Mn im Headspace Vial bei 40°C mit und ohne DIPA gegen die Trocknungszeit

4.3.3 Modellmatrix

Der Verteilungskoeffizient (VK) kann für die Analyten in der Lackmatrix nur über die Gasphase bestimmt werden, da sich die Matrix nicht lösen lässt. Zur Überprüfung des Messsystems kommt hier eine Modellmatrix zum Einsatz. Als Modellmatrix wird ein Sonnenblumenöl mit hohem Anteil an Linolsäureester gewählt, da dies dem Filmbildner eines Alkydharzes mit Ausnahme des Polyesters sehr nahe kommt.

Zudem ist die Bestimmung des VK in der Modellmatrix über beide Phasen möglich, da das Öl nach der Equilibrierung immer noch gut löslich bleibt.

Dem Sonnenblumenöl wurde eine definierte Stoffmenge Hexanal zugegeben und nach der Equilibrierphase unter Schutzgasatmosphäre der Verteilungskoeffizient bei 40°C über beide Phasen analysiert. Die Gasphase wurde mittels Headspace-GC/FID und die Ölphase mittels Flüssiginjektion-GC/FID bestimmt.

Der Verteilungskoeffizient für Hexanal bestimmt aus der Gasphase beträgt 2177 und aus der Ölphase 2193. Beide Werte sind der Mittelwert aus einer 3-fach Messung mit einer Abweichung von je 2 % und passen sehr gut zusammen (siehe Tabelle 4.12).

Tabelle 4.12: Vergleich der Verteilungskoeffizienten von Hexanal zwischen dem Dampfraum und der Modellmatrix im Headspace Vial bei 40°C, bestimmt aus dem Dampfraum und der Flüssigkeit.

Messung	VK (Hexanal)	
	Dampfraum	Flüssigkeit
1	2168	2163
2	2200	2239
3	2165	2178

Ein Vergleich der Verteilungskoeffizienten für Hexanal in den Lackmatrices zeigt, dass die Löslichkeit im Lack hauptsächlich über den Filmbildner bestimmt wird (siehe Tabelle 4.11, Seite 78).

Somit ist der VK über die Gasphase sicher bestimmbar, wenn der Analyt in der Matrix nicht weiter reagiert und dadurch dem Gleichgewicht entzogen wird.

4.4 Massentransfer und Diffusion

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten (DK) der Analyten in den verwendeten Lackmatrices ist in dieser Arbeit über zwei Wege erfolgt. Der erste Weg beschreibt die Bestimmung des DK in einem stationären System und erfolgt in der Diffusions-Kammer (siehe Abbildung 7.4, Seite 123). Der zweite Weg zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten erfolgt in einem dynamischem System in der Mikro-Kammer (siehe Abbildung 7.2, Seite 122). Für beide Wege erfolgte die Quantifizierung der Analyten mittels kalibrierter TD-GC/MS (siehe Anhang 3, Seite 148).

In der Mikro-Kammer kann der Diffusionskoeffizient ohne Kenntnis des Verteilungskoeffizienten bestimmt werden. Durch Einsetzen des Diffusionskoeffizienten für die Mikro-Kammer in die Gleichung zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten für die Diffusions-Kammer und den gemessenen Konzentrationen der Analyten auf der Anström - und Abströmseite ist die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten der Capronsäure möglich.

4.4.1 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus einem stationären System

Die Lackproben werden auf ein durchlässiges Teflonsubstrat appliziert und bei Raumtemperatur im Abzug getrocknet (siehe Kapitel 7.1). In Abhängigkeit der Trocknungsdauer der Proben und der Temperatur in der Diffusions-Kammer werden im Folgenden der Massentransfer von Hexanal, Cyclopentanon, Heptanal, Toluol und zum Teil Capronsäure aufgenommen. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus dem Massentransfer müssen zudem die Dimensionen der Probe und die Konzentration auf der Spurstoffseite bekannt sein.

Spurstoff

Mit Hilfe von deaktivierten Kapillarsäulen aus Quarzglas wird die jeweilige Konzentration der Analyten auf der Spurstoffseite in der Diffusions-Kammer eingestellt (siehe Abschnitt 7.2, Seite 124). Die Konzentrationen werden durch Anreichern eines Gas-Aliquotes auf ein Thermodesorptions - Röhrchen mit anschließender GC/MS Analytik bestimmt. Der Konzentrationsbereich [$\mu\text{g}/\text{min}$] liegt dabei im Bereich der Emissionen von getrockneten Alkydharzlacken.

Tabelle 4.13: Vergleich der theoretisch berechneten und praktisch gemessenen Spurstoffkonzentrationen der Analyten [$\mu\text{g}/\text{min}$] bei 40°C

Analyt	Hexanal	Cyclopentanon	Heptanal	Toluol	Capronsäure
berechnet	0,40	0,54	0,14	1,34	0,49
gemessen	0,54	0,38	0,58	5,50	0,27

Ein Vergleich der gemessenen Stoffströme auf der Anströmseite der Diffusions-Kammer mit den theoretisch berechneten Stoffströmen (siehe Kapitel 2.6.2) zeigt, dass die Größenordnungen der berechneten und gemessenen Konzentrationen jeweils zusammen passen (siehe Tabelle 4.13). Somit ist eine ungefähre Berechnung der zu erwartenden Stoffströme mit den eingesetzten Materialien möglich.

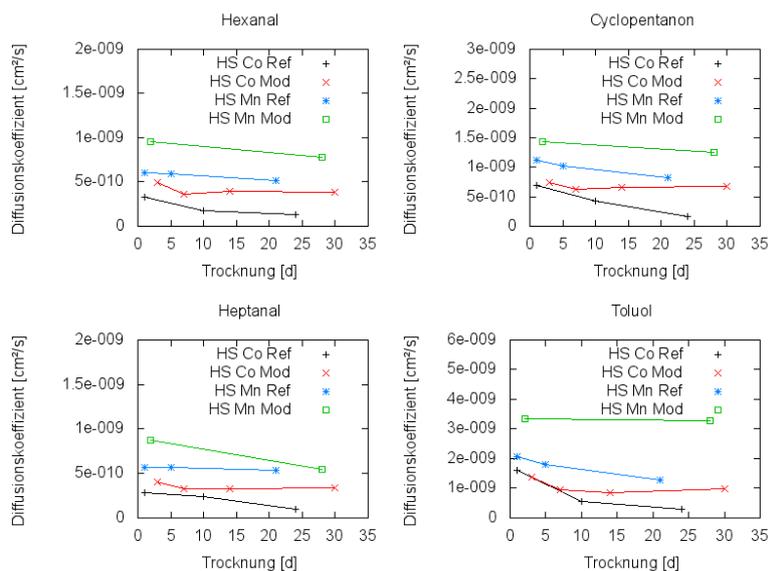


Abbildung 4.19: Mit der Diffusions-Kammer ermittelte Diffusionskoeffizienten der Analyten in Abhängigkeit der Trocknungsdauer in den HighSolid - Lacken Ref + Mod bei 40°C

Die Diffusionskoeffizienten der vier untersuchten Analyten im HS Mn mit und ohne Modifikation liegen für die gesamte Trocknungsdauer über den DK der Analyten im HS Co. Dies bestätigt die Annahme aus Kapitel 4.3.1, dass das Primärsikkativ im HS Co die Polymerisation besser katalysiert und somit ein engeres Netzwerk im Lacksystem aufbaut. Zudem ist ein Unterschied zwischen der Referenz und der Modifikation für beide Lacke erkennbar. Die DK der Analyten in der Modifikation liegen über denen in der Referenz.

Grund dafür ist die Bildung von inversen Mizellen aus den verseiften Fettsäuren um die Salze. Diese inversen Mizellen stören die Struktur der Filmbildner, so dass Fehlstellen auftreten. Dadurch ist eine bessere Diffusion der Analyten durch die Lackmatrices möglich.

In Abhängigkeit der Trocknungsdauer ist in den ersten Tagen teilweise eine Änderung der DK der Analyten zu erkennen. Danach stellen sich die DK auf einen relativ konstanten Wert ein.

Da durch die Applikation auf einen PTFE-Filter von beiden Seiten Sauerstoff in die Matrix eindringen kann (siehe Kapitel 7.1), ist von einer beschleunigten Trocknung aufgrund der Probenvorbereitung auszugehen.

Der Einfluss der Temperatur auf den Diffusionskoeffizienten

Um den Einfluss der Temperatur auf den Diffusionskoeffizienten der Analyten zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Lacke (HSCo Mod 5 Tage und LDCo Ref 1 Tag getrocknet) in einem Temperaturbereich von 30 bis 40 °C in der Diffusionskammer gemessen.

In der folgenden Abbildung 4.20 ist bei allen Analyten unabhängig von der Matrix ein Anstieg der DK mit der Temperatur zu beobachten. Ob der Verlauf linear oder exponentiell ist, wie er in Abschnitt 2.6.2, Seite 35 beschrieben ist, kann in diesem engen Temperaturbereich nicht eindeutig festgestellt werden.

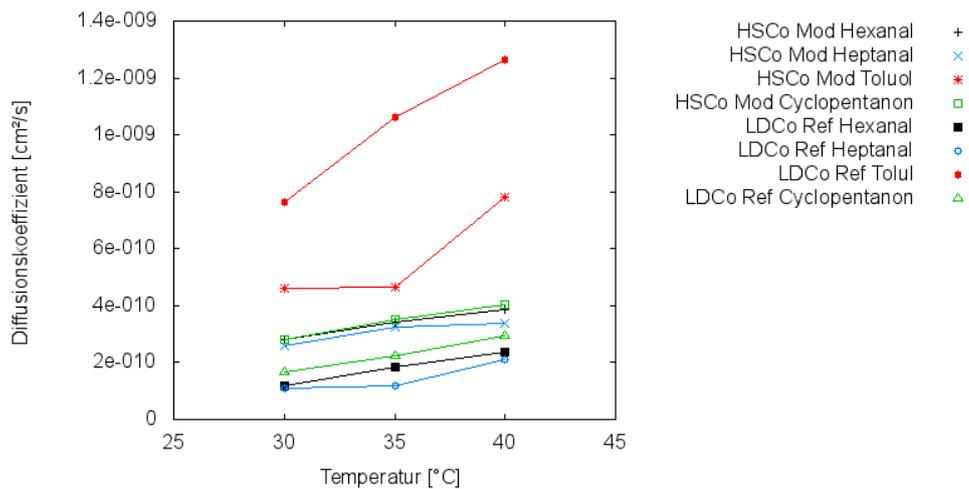


Abbildung 4.20: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten der Analyten im LDCo Ref 1 Tag und HSCo Mod 5 Tage getrocknet, gemessen in der Diffusions-Kammer

Die Diffusionskoeffizienten der Analyten zeigen in dem untersuchten Temperaturbereich einen starken Anstieg von bis zu 90 %. Die geringen Unterschiede der DK der Analyten Hexanal, Heptanal und Cyclopentanon in den Matrices HS Co und LD Co zeigen, dass Cyclopentanon eine vergleichbare Diffusion zu dem Emittenten Hexanal aufweist. Somit ist dieser Analyt als interner Standard geeignet. Der höhere DK von Toluol kann mit dessen chemischen Aufbau erklärt werden und dient in der Versuchsreihe als interner Standard für das Messsystem.

4.4.2 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus einem dynamischem System

Die Diffusionskoeffizienten der Analyten werden im Folgenden mit Hilfe ihrer Massentransfers aus der Matrix in die Gasphase der Mikro-Kammer untersucht. Als Analyten werden Hexanal, Cyclopentanon, Heptanal, Toluol und zum Teil Capronsäure eingesetzt. In Abhängigkeit der Trocknungsdauer der Proben und der Temperatur in der Mikro-Kammer werden die Änderungen der Diffusionskoeffizienten aufgezeigt.

Die Proben werden unter identischen Bedingungen wie unter Kapitel 4.2.3 physikalisch und chemisch in der Mikro-Kammer getrocknet.

Nach einem definierten Zeitpunkt werden die Kammern für mehrere Stunden mit Stickstoff gespült und danach am Ausgang mit Septen verschlossen. Die Eigenemission der Proben wird dadurch unterdrückt. Durch die Septen wird eine bestimmte Menge der Analyten in die Kammer gespielt und wie bei der Bestimmung des VK im statischen System equilibriert. Nach 2 Stunden werden die Septen entfernt und in Abhängigkeit der Zeit die Emissionen aus der jeweiligen Kammer auf ein TD-Röhrchen adsorbiert.

Die folgenden Ergebnisse weisen im Schnitt einen Fehler von ca. 20 % aufgrund der Vielzahl an Schritten von der Probenvorbereitung bis zur Auswertung auf.

Zeitnahmefenster

Die früheste Probenahme richtet sich danach, dass zuerst alle Analyten, die sich nach der Gleichgewichtseinstellung noch in der Gasphase befinden, aus der Kammer gespült werden. Mit Hilfe der Verweilzeit-Summenfunktion (siehe Abschnitt 2.4.4, Seite 23), den Kammerparametern und Einstellungen (siehe Tabelle 2.2, Seite 24) kann der früheste Probenahmezeitpunkt bestimmt werden.

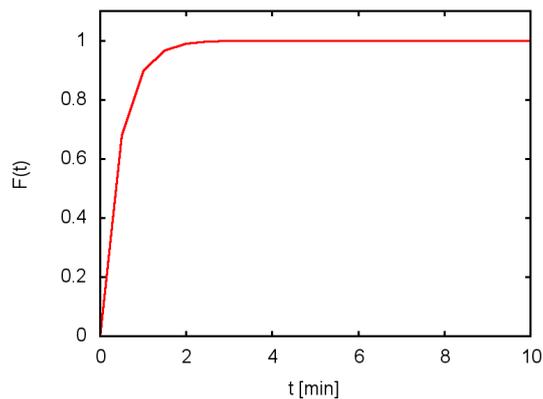


Abbildung 4.21: Theoretische Verweilzeit-Summenfunktion der Analyten aus der Mikro-Kammer bei einem Luftstrom von 100 mL/min

Nach ca. 3 min sind 99,9 % aller Analyten (siehe Diagramm 4.21), die sich nach der Gleichgewichtseinstellung im statischen System noch in der Gasphase befinden aus der Kammer gespült. Somit sollte bei einer Probenahme ab 5 min die Emission nahezu vollständig aus der Lackmatrix kommen.

Probenahme

Die Probenahme erfolgt nach dem zu erwartenden Emissions-/Massentransferverlauf. Da die Emissionsrate zu Beginn hoch ist, wird anfangs in kurzen Zeitabständen beprobt um den Anfang gut zu erkennen. Mit steigender Untersuchungsdauer wird die Probenahme verlängert, um die geringen Stoffmengen noch quantifizieren zu können.

Folgendes Probenahme-Schema wird zur Aufnahme des Massentransfer für die Analyten Hexanal, Heptanal, Cyclopentanon und Toluol angesetzt.

Tabelle 4.14: Probenahme-Schema zur Aufnahme des Massentransfers der Analyten aus der Lackmatrix, in der Mikro-Kammer bei 40°C.

Probenahme		Zeit [min]							
Zeitpunkt		5	8	11	15	20	30	40	60
Dauer der Probenahme		1	1	2	3	5	8	15	20

Luftwechselrate

Um Änderungen der Massentransfers der Analyten aus der jeweiligen Matrix zu bestimmen, muss im Vorfeld überprüft werden, ob die Luftwechselrate (LWR) in der Mikro-Kammer während der Versuche einen Einfluss auf den Massentransfer ausübt. Dafür wird der Luftstrom durch die Mikro-Kammer von 60 - 150 mL/min variiert, was einer LWR von ca. 1 - 3 pro Minute entspricht. Die Zeitpunkte der Probenahme werden dafür nicht verändert, da bei einer LWR von 1 pro Minute nach 5 min 99,9 % alle Analyten die sich in der Gasphase befanden aus der Kammer gespült sind.

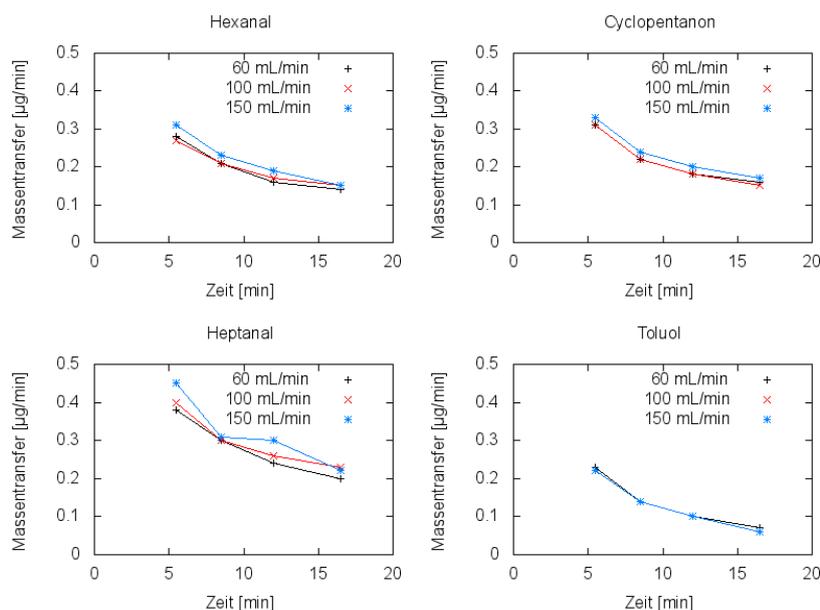


Abbildung 4.22: Abhängigkeit des Massentransfers der Analyten vom Luftstrom durch die Mikro-Kammer bei 40°C, gemessen aus HS Co Ref

Die Emissionen der jeweiligen Analyten aus der Matrix in die Gasphase und aus der Kammer heraus sind für die drei Versuche nahezu identisch. Zudem sind die Konzentrationen in der Gasphase so gering, dass sie keinen Einfluss auf den Massentransfer ausüben. Daraus folgt, dass die unterschiedlichen Luftströmungen keinen wesentlichen Einfluss auf die Grenzschichten und somit den Massentransfer der Analyten aus der Probe in die Gasphase haben.

Einzelanalyse vs. Mehrstoffanalyse

Während der chemischen Trocknung der Lackmatrices emittieren eine Vielzahl an Substanzen gleichzeitig.

Untersucht wird daher im Folgenden, ob sich die Analyten untereinander in ihren Emissionsraten beeinflussen. Dazu wird das Emissionsverhalten der Hauptemittenten Hexanal, Heptanal, Cyclopentanon und Toluol einzeln untersucht sowie alle vier Emittenten zusammen. Anschließend werden die Emissionsraten miteinander verglichen.

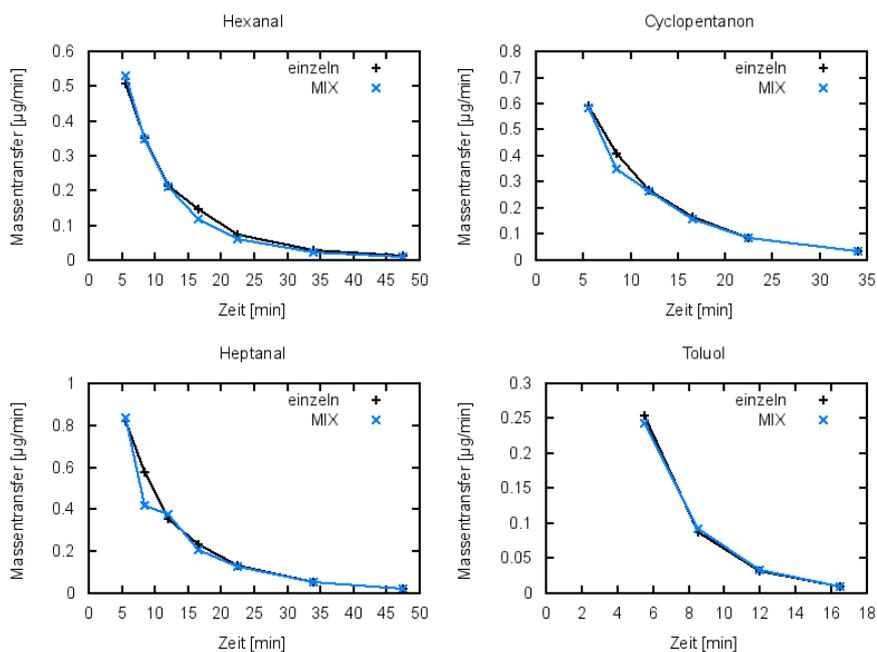


Abbildung 4.23: Abhängigkeit des Massentransfers der Analyten einzeln oder im MIX in der Mikro-Kammer bei 40°C, gemessen aus HS Mn Mod 5d

Die Emissionen der hier untersuchten Analyten aus der Matrix HS Mn mit Modifikation nach 5 Tagen Trocknung üben keinen signifikanten Einfluss auf den Massentransfer der jeweils anderen Analyten in der Mikro-Kammer bei 40°C aus. Ein Vergleich der Emissionsraten der Lackmatrices während der chemischen Trocknung (siehe Abschnitt 4.2.3) zeigt, dass die Größenordnungen zusammen passen. Somit ist eine Abhängigkeit der Emissionen der jeweiligen beobachteten Analyten von anderen Emittenten auszuschließen.

Einfluss der Trocknung

Den Einfluss der Trocknungsdauer auf den Diffusionskoeffizienten der Analyten in den Lackproben wird im Folgenden in einem Zeitraum von bis zu einer Woche dargestellt. Als Proben werden die drei Lackproben HS Mn, HS Co und LD Co mit und ohne Modifikation verwendet.

Im Folgenden werden die Massentransfers der Analyten im HS Co Ref bis zu den Diffusionskoeffizienten dargestellt.

Die Massentransfers der Analyten in den beiden anderen Lacktypen (HS Mn und LD Co) und deren Modifikation verhalten sich entsprechend gleich dem HS Co und sind der Vollständigkeit halber im Anhang beigefügt.

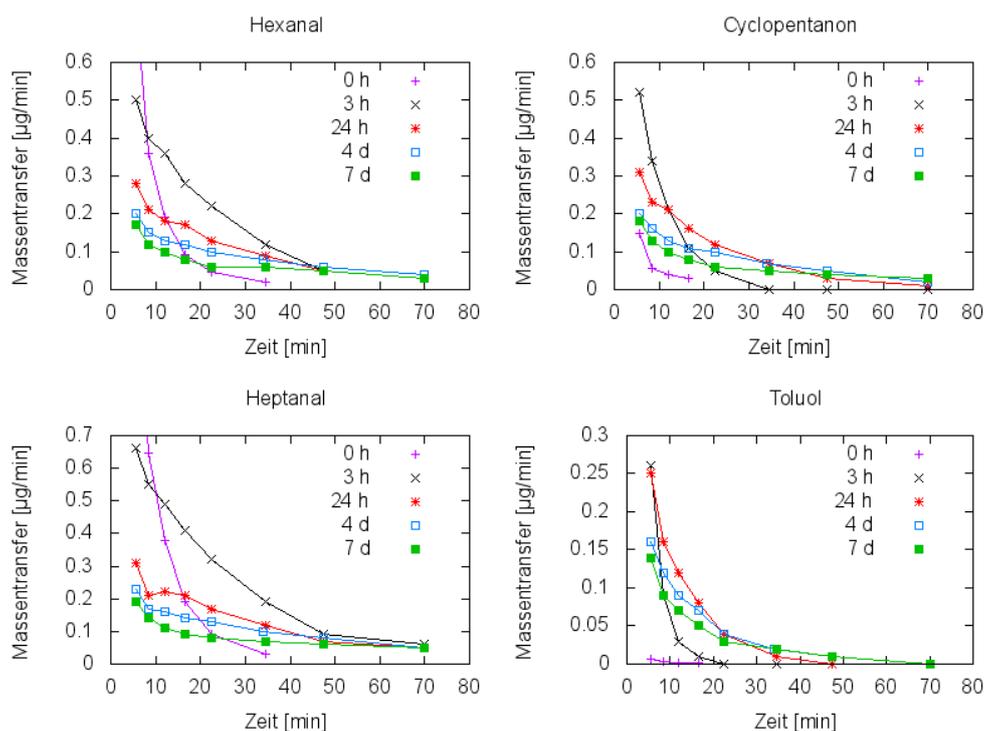


Abbildung 4.24: In der Mikro-Kammer ermittelte Massentransfers der Analyten in Abhängigkeit von der Trocknungsdauer bei 40°C, gemessen aus HS Co Ref

In Abhängigkeit der Trocknungsdauer flachen die Verläufe der Massentransfers zwischen 0 h und 24 h der vier Analyten zunächst stark und danach langsamer ab. Grund dafür ist die Trocknung der Matrix, die am Anfang stark ist und mit der Zeit abnimmt. Danach findet ein fließender Übergang von Trocknung und Alterung der Lackproben statt. Die Intensitäten der Verläufe für Hexanal, Heptanal und Cyclopentanon sind vergleichbar, wobei der Verlauf für Heptanal etwas höher liegt. Eine Ursache dafür ist der höhere Verteilungskoeffizient des Heptanals.

Toluol weist hingegen ein anderes Verhalten auf. Die Intensitäten sind geringer und die Verläufe sind steiler aufgrund der geringen Polarität im Vergleich zu den Aldehyden und Cyclopentanon. So ist bei Toluol z. B. bei der 3 h-Trocknung nach gut 20 min keine Emission mehr zu beobachten.

Durch Integration der Kurven kann die momentane Probenkonzentration zum Zeitpunkt i (C_{mi}) in der Matrix berechnet werden. Trägt man den dazu gehörigen Massentransfer zum Zeitpunkt i (\dot{m}_i) gegen C_{mi} (aus Gleichung (2.19)) auf, so ergibt sich eine Gerade (siehe Abbildung 4.25).

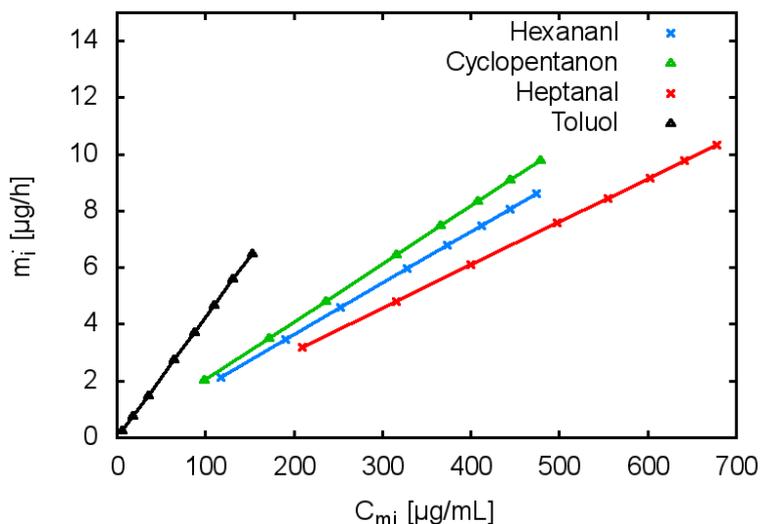


Abbildung 4.25: Massentransfer (\dot{m}_i) gegen die Konzentration (C_{mi}) zum Zeitpunkt i der Analyten nach 7 Tagen Trocknung in der Mikro-Kammer bei 40°C , gemessen aus HS Co Ref

Mit den jeweiligen Probindimensionen (Schichtdicke L und Fläche A) kann aus der Steigung (ST_D) der Diffusionskoeffizient (DK) nach der folgenden Formel berechnet werden (siehe auch Abschnitt 2.6.2, Seite 34).

$$DK = \frac{ST_D * L}{A} \quad (4.4)$$

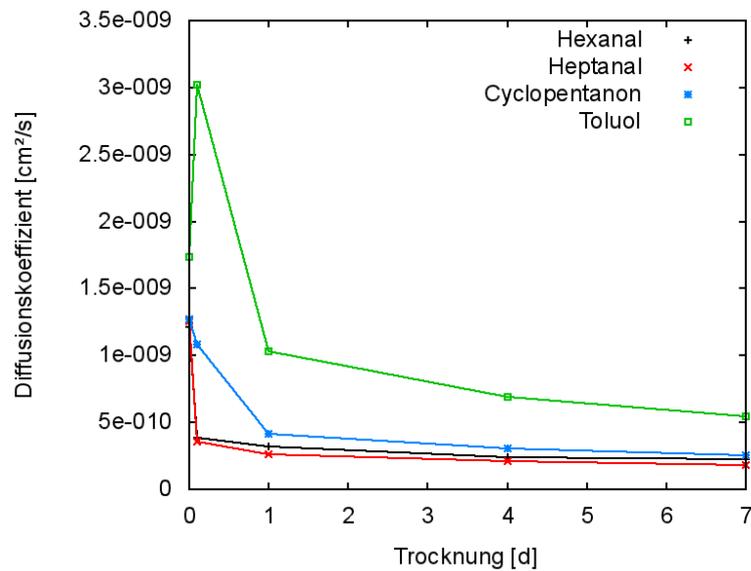


Abbildung 4.26: In der Mikro-Kammer ermittelte Diffusionskoeffizienten der Analyten in Abhängigkeit der Trocknungsdauer bei 40°C, gemessen im HS Co Ref

Die Diffusionskoeffizienten der Analyten ändern sich anfangs stark und nähern sich dann mit der Trocknungsdauer einem konstantem Wert, entsprechend ihrer Emissionskurven. Toluol weist dabei den höchsten Diffusionskoeffizient durch die Matrix auf, gefolgt von Cyclopentanone, Hexanal und Heptanal.

Die Auswertung wird für alle Proben mit und ohne Modifikation (Zugabe einer basischen Salzlösung) angewendet. Im Diagramm 4.27 sind die Diffusionskoeffizienten zusammenfassend dargestellt.

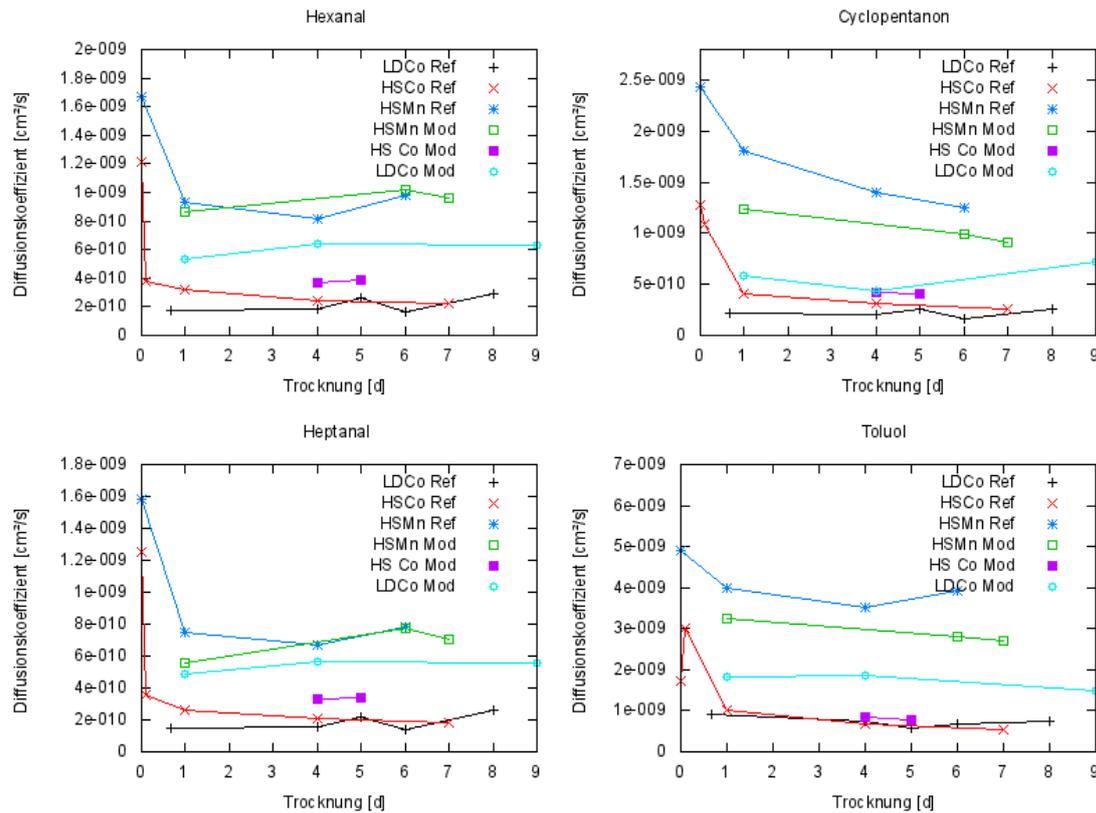


Abbildung 4.27: In der Mikro-Kammer ermittelte Diffusionskoeffizienten der Analyten in Abhängigkeit der Trocknungsdauer in den Matrices bei 40°C

Die Diffusionskoeffizienten der vier untersuchten Analyten im HS Mn mit und ohne Modifikation liegen für die gesamte Trocknungsdauer über den DK in den anderen Lackmatrices mit Kobaltsalzen als Primärsikkativ. Das primäre Sikkativ Mangansalz übt somit einen anderen Einfluss auf die Vernetzung der Fettsäuren während der Trocknung aus als das Kobaltsalz. Die sekundären Sikkative sind in beiden HS-Matrices zu gleichen Teilen vorhanden und können daher diesen Effekt nicht hervorrufen.

Da die DK der Analyten in den Matrices LD Co und HS Co zusammen passen, könnte man mit Hilfe der Mikro-Kammer eine gute Messmethode installieren, die Alternativen zum primären Sikkativ Kobaltsalz identifiziert, um vergleichbar dichte Vernetzungen der Fettsäuren zu generieren.

Einen Unterschied zwischen der Referenz und der Modifikation kann nur beim LD-Lack beobachtet werden. Die HS-Lacke beinhalten einen wesentlich höheren Anteil an Füllstoffen (z. B. Schichtsilikaten), die die Ausbildung eines dichten Netzwerkes der vernetzten Fettsäuren stören könnten.

4.4.3 Vergleich beider Bestimmungsmethoden

Die Diffusionskoeffizienten der Analyten im HS Co werden nachfolgend dargestellt. Die Verläufe der Analyten im HS Mn verhalten sich entsprechend gleich dem HS Co und sind im Anhang 2, Seite 147 beigefügt.

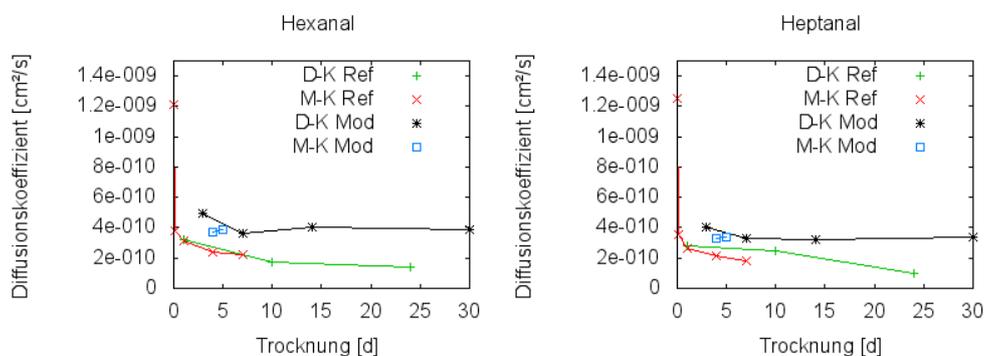


Abbildung 4.28: Vergleich der Diffusionskoeffizienten der Analyten bestimmt mit der Diffusions-Kammer (D-K) und der Mikro-Kammer (M-K) bei 40°C, gemessen im HS Co Ref + Mod

Die Diffusionskoeffizienten der Analyten Hexanal und Heptanal zeigen eine sehr gute Übereinstimmung für beide Methoden. Für Cyclopentanon und Toluol ist in den ersten Tagen der Trocknung noch ein starke Änderung der DK zu beobachten. Nach ca. 1 Woche stellen sich für alle Analyten in der Diffusions-Kammer vergleichbare DK wie in der Mikro-Kammer ein. Ein Grund für die abweichenden DK am Anfang der Trocknung kann die unterschiedliche Probenvorbereitung beider Untersuchungsmethoden sein.

Der Alkydharzlack wird in der Mikro-Kammer bei 40°C bis zum Untersuchungszeitpunkt getrocknet und für die Diffusions-Kammer im Abzug bei Raumtemperatur gelagert. Daher wird nachfolgend eine Variation der Probenvorbereitung dargestellt.

Der Einfluss der Probenvorbereitung

Zur Kontrolle, ob beide Methoden vergleichbare Ergebnisse unabhängig der Probenvorbereitung liefern, werden die Lackproben als Mod und Ref für die Untersuchung des Massentransfers in der Mikro-Kammer im Abzug für 5 Monate getrocknet.

Tabelle 4.15: Diffusionskoeffizienten der Analyten Hexanal und Heptanal gemessen in der Mikro-Kammer bei 40°C von 5 Monate im Abzug und 1 Woche in der Mikro-Kammer getrockneten Lackproben

Probe	Hexanal		Heptanal	
	[cm ² s ⁻¹]		[cm ² s ⁻¹]	
	5 Monate	1 Woche	5 Monate	1 Woche
HS Mn Ref	5,9 E-10	5,3 E-10	4,2 E-10	4,4 E-10
HS Mn Mod	7,9 E-10	8,8 E-10	5,3 E-10	7,0 E-10
Verbesserung [%]	33	70	26	62
HS Co Ref	2,6 E-10	2,2 E-10	2,6E-10	1,8 E-10
HS Co Mod	4,4 E-10	3,8 E-10	3,8 E-10	3,4 e-10
Verbesserung [%]	70	73	49	85
LD Co Ref	3,3 E-10	2,9 E-10	2,8 E-10	2,6 E-10
LD Co Mod	6,4 E-10	6,3 E-10	5,7 E-10	5,6 E-10
Verbesserung [%]	96	116	100	118

Die Ergebnisse zeigen, dass die Diffusionskoeffizienten nach einer Trocknungsphase der Lackproben von 7 Tagen in der Mikro-Kammer (siehe auch Abbildung 4.28) und 5 Monaten im Abzug (siehe Tabelle 4.15) keine wesentlichen Unterschiede aufweisen.

Somit übt die Probenvorbereitung keinen signifikanten Einfluss auf die Trocknung aus. Zudem zeigt die Tabelle 4.15 deutlich höhere Diffusionskoeffizienten bei allen Analyten in allen Matrices mit der Modifikation durch die basische Salzlösung von bis zu über 110 %. Dies kann als positiv bewertet werden, da dadurch die Aufenthaltsdauer der Aldehyde in der Matrix verringert wird und so weniger Carbonsäuren gebildet werden.

4.4.4 Bestimmung des Verteilungskoeffizienten der Capronsäure

Vorige Ergebnisse zeigen, dass man in beiden Verfahren vergleichbare Diffusionskoeffizienten erhält. Erweitert man den Spurstoffmix an der Diffusionskammer mit Capronsäure und setzt den aus der Mikro-Kammer ermittelten Diffusionskoeffizienten in die Gleichung zur Bestimmung des DK mittels Diffusions-Kammer ein, so kann der Verteilungskoeffizient der Capronsäure in den untersuchten Lackmatrices bestimmt werden.

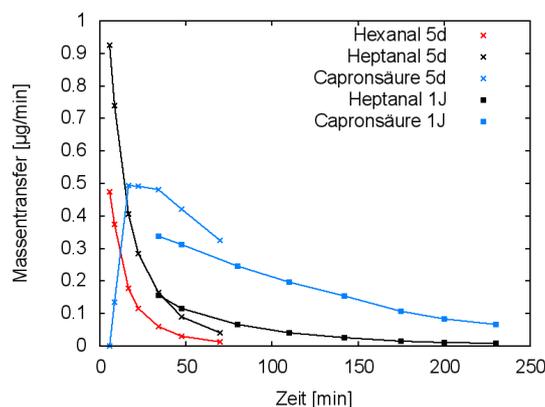


Abbildung 4.29: Massentransfer der Analyten in der Mikro-Kammer bei 40°C, gemessen aus HS Mn 4 Tage und 1 Jahr im Abzug getrocknet

Aufgrund des sehr niedrigen Dampfdruckes der Capronsäure zeigt deren Verlauf im Massentransfer-Diagramm einen grundsätzlich anderen Verlauf innerhalb der ersten Stunde im Vergleich zu den vorher untersuchten Analyten. Die Capronsäure wird signifikant langsamer aus der Kammer gespült, wodurch ein kleinerer Massentransfer zu beobachten ist. Um diesem Effekt Rechnung zu tragen wird das Messfenster von 80 min auf 230 min erweitert.

Die beiden Proben weisen mit 5 Tagen und 1 Jahr Trocknung stark unterschiedliche Trocknungszeiten auf, zeigen jedoch, dass der grundsätzliche Verlauf der Analyten aus der Matrix in die Gasphase bestehen bleibt.

Da die Diffusionskoeffizienten von Capronsäure in der „HighSolid-Matrix“ aus der Diffusionskammer vorliegen (siehe Tabelle 4.16), wird im Folgenden der Massentransfer der Capronsäure in der Mikro-Kammer bestimmt.

Tabelle 4.16: Diffusionskoeffizient von Heptanal und Capronsäure in 1 Jahr im Abzug getrockneten HS - Proben, gemessen in der Mikro-Kammer bei 40°C

Probe	Heptanal [cm^2s^{-1}]	Capronsäure [cm^2s^{-1}]
HS Mn Ref	$1,7 * 10^{-10}$	$7,5 * 10^{-11}$
HS Mn Mod	$3,7 * 10^{-10}$	$2,2 * 10^{-10}$
HS Co Ref	$1,1 * 10^{-10}$	$7,6 * 10^{-11}$
HS Co Mod	$1,6 * 10^{-10}$	$1,2 * 10^{-10}$

Die Diffusionskoeffizienten sind für Heptanal im Vergleich zu den vorigen Ergebnissen (Kapitel 4.4.3, Seite 95) kleiner aufgrund der länger getrockneten Proben. Die Abbildung 4.29 zeigt jedoch, dass die Verläufe grundsätzlich zusammenpassen und somit die Berechnungen der Diffusionskoeffizienten der Capronsäure zulässig sind. Durch Einsetzen dieser Ergebnisse in die entsprechenden Gleichungen ergeben sich nachstehend dargestellte Verteilungskoeffizienten.

Tabelle 4.17: Verteilungskoeffizient von Capronsäure in 1 Jahr im Abzug getrockneten Lackproben, gemessen in der Mikro-Kammer und Diffusions-Kammer im Vergleich zum Verteilungskoeffizient von Heptanal in 2 Tage im Headspace-Vial getrockneten Matrices, bestimmt bei 40°C

Probe	Heptanal	Capronsäure
HS Mn Ref	$8,4 * 10^3$	$4,4 * 10^5$
HS Mn Mod	$7,0 * 10^3$	$3,2 * 10^5$
HS Co Ref	$9,7 * 10^3$	$2,5 * 10^5$
HS Co Mod	$8,6 * 10^3$	$1,2 * 10^5$

Die Verteilungskoeffizienten von Capronsäure liegen um etwa 2 Dekaden höher als die VK von Heptanal. Dabei zeigt die Modifikation in allen Fällen einen niedrigeren VK als die Referenz. Um diese Ergebnisse zu verifizieren, könnten die VK mit z. B. der von Cox et al. verwendeten Mikrowaage zur Absicherung bestimmt werden.[44]

Die VK von Heptanal und Capronsäure in der Tabelle 4.17 zeigen zudem, dass die Capronsäure wesentlich besser in der Matrix gelöst wird. Dadurch wird die Capronsäure über einen sehr langen Zeitraum nach ihrer Bildung in kleinen Konzentrationen aus der Matrix in die Umgebung abgegeben.

5 Zusammenfassung & Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Messkammersysteme zur Charakterisierung und Aufnahme der Emissionen von Emittenten aus Alkydharzlacken während der Trocknung eingesetzt (siehe Abschnitt 7.2, Seite 120). Zudem wurde einer dieser Messkammern auch zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten genutzt. Eine weitere Kammer diente zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten der Emittenten in getrockneten Alkydharzlacken.

Das erste verwendete System war eine Prüfkammer, die in Anlehnung an die DIN 16000-9 konzipiert wurde.[11] Mit ihr konnten Emissionsverläufe der untersuchten Alkydharzlacke nach dem AgBB-Schema in den ersten 4 Tagen dargestellt werden (siehe Abbildung 2.9, Seite 21).[10]

Als zweites System wurde eine Mikro-Kammer verwendet, in der hauptsächlich die Emissionsverläufe der Emittenten aus den Lackproben aufgenommen wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Kammer erstmalig als dynamisches System zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Emittenten in der Lackprobe verwendet.

Als drittes Messkammersystem wurde ein Headspace-Vial als statisches System verwendet, mit dem Folgereaktionen der Emittenten in der Lackmatrix beobachtet werden konnten. Zudem wurden Verteilungskoeffizienten der Emittenten zwischen der Gasphase und der Lackmatrix in dieser Kammer bestimmt.

Die Diffusionskoeffizienten wurden in der Diffusions-Kammer bestimmt. Diese ist eine Erweiterung der „2 Cup method“, wie sie von Hansson und Stymne [69] und Kichner et al. [70] eingesetzt wurde.

Des Weiteren konnte durch die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Emittenten in der Mikro-Kammer und in der Diffusions-Kammer der Verteilungskoeffizient eines schwer flüchtigen Emittenten (Capronsäure) berechnet werden.

Vor den Untersuchungen der Emissionen erfolgte in einem ersten Schritt eine chemische und physikalische Charakterisierung der Lackproben. Dabei zeigte sich, dass die Fettsäureverteilungen der verwendeten Filmbildner vergleichbar ist. Die Filmbildner weisen alle einen hohen Anteil an Linolsäureestern auf, die zur Trocknung der Lacke essentiell sind. Bei der Variation der applizierten Masse zeigte sich, dass diese einen großen Einfluss auf das Emissionsverhalten ausübt (siehe Kapitel 4.2.3, Seite 68). Mit steigender Masse und dadurch mit zunehmender Schichtdicke bei konstanter Probenfläche wächst die Emission der Hauptemittenten nach 24 Stunden stetig an. Die Durchtrocknung in der Probe weist dabei jedoch unterschiedliche Fortschritte auf. Das Emissionsverhältnis von Hexanal zur Capronsäure bleibt nicht konstant, da mit steigender Verweilzeit von Hexanal in der Schicht mehr Hexanal zur Capronsäure oxidiert wird. Durch die höhere Verweilzeit von Hexanal in der vernetzten Schicht findet die Folgereaktion zur Capronsäure vermehrt statt.

Zur Vergleichbarkeit der Proben müssen diese daher ähnliche Schichtdicken aufweisen, damit der Fortschritt der Trocknung keinen Einfluss auf das Ergebnis hat. Zu einem gleichen Ergebnis kommen Afshari et al., die nur Proben mit einer Schichtdickenschwankung von $5 \mu\text{m}$ für zulässig erachten.[65]

Die Entwicklung einer schnellen und robusten Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Emissionen und deren Verläufen aus Alkydharzlacken während der Trocknung konnte mit Hilfe der Mikro-Kammer umgesetzt werden. Grund dafür ist, dass erstmalig durch die Vortrocknung der Proben mit Stickstoff als Inertgas die physikalische (Lösemittelverdunstung) von der chemischen Trocknung (Vernetzung des Filmbildners unter O_2 Einfluss) getrennt wurde.

Dadurch können die beiden Trocknungsphasen unabhängig von einander mit einem konkret reproduzierbaren Startpunkt der chemischen Trocknung untersucht werden (siehe Abschnitt 4.2.3, Seite 55).

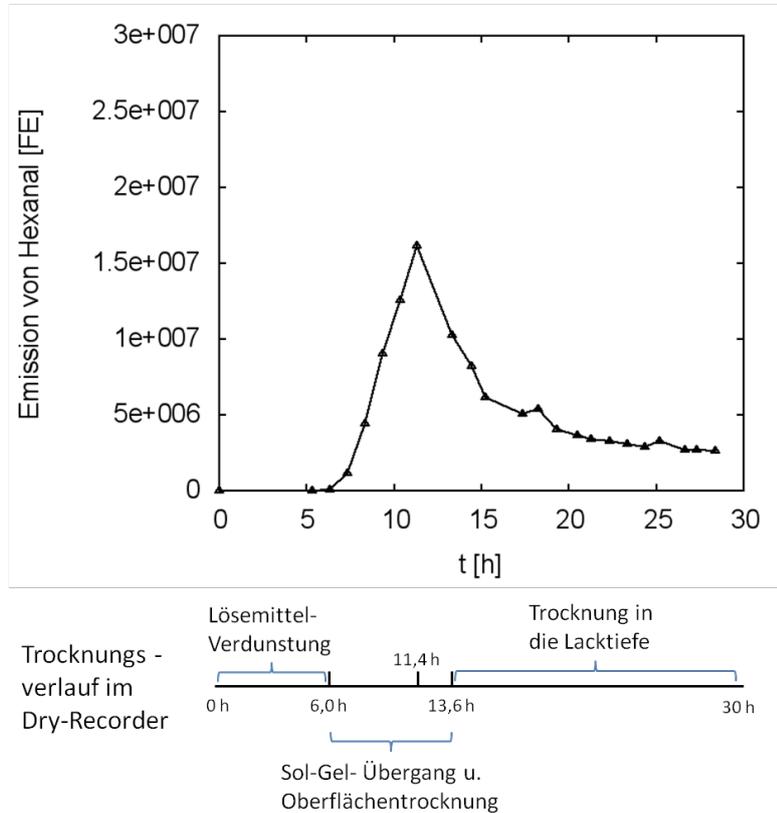


Abbildung 5.1: Vergleich des Emissionsverlaufes von Hexanal aus LD Co in der Mikro-Kammer bei 23°C (oben) mit dem Trocknungsverlauf des LD Co im Dry-Recorder (unten)

Die Abbildung 5.1 zeigt eine sehr gute Korrelation zwischen dem Emissionsverlauf von Hexanal, der aus der Nebenreaktion der radikalischen Polymerisation resultiert, und dem Trocknungsverlauf im Dry-Recorder. Der Trocknungsverlauf wurde dabei mit einem Dry-Recorder unter standardisierten Bedingungen aufgenommen (siehe Abschnitt 4.1.4, Seite 46).

Die gemessene Zeit für die Verdampfung der Lösemittel beim LD Co mit dem DryRecorder von sechs Stunden weist eine gute Übereinstimmung mit der Zeit für die physikalische Trocknung in der Mikro-Kammer auf. Das in der Mikro-Kammer aufgenommene Emissionsmaximum von Hexanal nach ca. 11 h während der chemischen Trocknung deckt sich mit der Zeitangabe der Oberflächentrocknung, ermittelt mit dem Dry-Recorder (siehe Abbildung 5.1).

Somit können die Emissionsverläufe aus der Mikro-Kammer mit der Trocknung der Alkydharzlacke korreliert werden.

Die Quantifizierung der Emissionen der Emittenten erfolgt mittels externer Kalibrierung der Analyten mit der TD-GC/MS. Dabei liegen die Emissionen an Hexanal innerhalb der ersten 24 Stunden der chemischen Trocknung von drei untersuchten Lackproben um 10 mg Hexanal / g Lack.

Mittels Derivatisierung der Aldehyde (Hexanal und Pentanal) mit DNPH und anschließender Analyse mit der HPLC/DAD ist die numerische Integration der Emissionsverläufe aus der Mikro-Kammer verifiziert worden. Die Derivatisierung der emittierten Carbonsäure mit DNPH, um diese ebenfalls mit der HPLC zu analysieren, wie von Uchiyama et al. durchgeführt, konnte hier nicht erfolgreich umgesetzt werden.[71]

Im Unterschied zur Messung in Prüfkammern bei 23 °C, bei denen man eine Gesamtemission von Hexanal in der Größenordnung von 2 mg/g Lack findet, erhält man in der Mikro-Kammer bei 40 °C deutlich höhere Werte von 10 mg/g Lack.[22] Dieser große Unterschied ist zum Teil mit der Temperaturabhängigkeit der Diffusions- und Verteilungskoeffizienten der Emittenten in der Matrix und den Geschwindigkeiten der Vernetzungs- und Nebenreaktion zu erklären. Durch die Temperaturerhöhung wird der β -Kettenbruch begünstigt und somit werden mehr Aldehyde gebildet. Dies bestätigen die Ergebnisse aus Abschnitt 4.2.3, Seite 61. Durch die Temperierung der Lackproben in der Mikro-Kammer von 25°C auf 40°C ist eine Verdoppelung der Emissionen beider Emittenten (Hexanal und Capronsäure) innerhalb der ersten acht Stunden zu beobachten. Oberhalb von 40°C ändert sich das Emissionsverhältnis beider Emittenten.

Dies deutet auf einen Zerfall von Hydroperoxiden durch Überschreiten eines Energieniveaus hin, welche dann das Emissionsspektrum zusätzlich beeinflussen.[67] Da eine Korrelation der Trocknung bei Raumtemperatur angestrebt ist und die Verläufe bis dahin parallel verlaufen, wurden die Emissionsuntersuchungen bei 40°C durchgeführt.

Der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Trocknung von Alkydharzlacken in der Mikro-Kammer zeigt, dass die Trocknung diffusionskontrolliert ist (siehe Abschnitt 4.2.3, 66). Die Gesamtemission der Hauptemittenten (Hexanal und Capronsäure) des LD Co aus der Mikro-Kammer zeigt in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration in den ersten 5 Stunden bei 40°C eine lineare Abhängigkeit.

Die Ergebnisse der Emissionsverläufe aus der Prüfkammer und der Mikro-Kammer zeigen, dass die stark unterschiedlichen Dimensionen und Einstellungen keinen qualitativen Einfluss, jedoch einen starken Einfluss auf die Emissionsverhältnisse der Emittenten zueinander ausüben. Die Bedingungen der Prüfkammer sind so ausgelegt, dass sie der Realität in Innenräumen im Labormaßstab entsprechen sollen. Daraus ergeben sich hohe Verweilzeiten der Analyten in der Gasphase und es kommt zu Gleichgewichtseinstellungen des Lösemittels und der Emittenten zwischen der Gasphase und der Lackmatrix. Dadurch verweilen die Analyten länger in der Matrix und es werden mehr Aldehyde zur ihren entsprechenden Carbonsäuren autoxydiert. Die so entstandenen Säuren verbrauchen mit Hilfe der Sikkative den zur Vernetzungszone diffundierenden Sauerstoff, wodurch die Trocknung verzögert wird. Die Folge ist, dass mit der Zeit nur noch ein kleiner Teil der gebildeten Aldehyde aus der Matrix emittiert, und es kommt zu kammerspezifischen Emissionen.

Hohe Verweilzeiten der Analyten in der Prüfkammer führen dazu, dass mehr Aldehyde zu ihren Capronsäure autoxydiert werden als in der Mikro-Kammer. Qualitativ zeigt sich jedoch kein Unterschied der Emissionen zwischen beiden Messkammersystemen.

Die Untersuchungen in der Headspace Vial-Kammer zeigen zudem, dass das Emissionsspektrum während der chemischen Trocknung in einem statischen System um die Emission von Formiaten erweitert wird. Diese entstehen nur, wenn die Verweilzeiten der Edukte in Anwesenheit eines Sikkatives hinreichend hoch sind.

Bereits Aoki et al. zeigten in ihren Untersuchungen von VOC aus verschiedenen Rohstoffen mit der Headspace Methode, dass diese nicht quantitativ durchführbar sind.[72]

Zur Untersuchung der Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten der Emittenten in den Lackproben werden vier Analyten eingesetzt. Diese sind Hexanal, Heptanal, Cyclopentanon und Toluol. Das Hexanal wird eingesetzt, da es der Hauptemittent ist. Heptanal wird zur Kontrolle eingesetzt, da es selbst nicht aus der Matrix gebildet wird, jedoch vergleichbar autoxydiert werden kann. Das Cyclopentanon weist vergleichbare Hansen-Löslichkeitsparameter wie Hexanal auf, ist aber weitaus weniger reaktiv und eignet sich somit als interner Standard bei der Bestimmung der Koeffizienten (siehe 2.3, Seite 30). Das Toluol wird auch als Kontrollstandard eingesetzt, da es als inert gegenüber der Lackmatrix angesehen werden kann.

Bei der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten der intrinsisch gebildeten Emittenten zwischen der Lackmatrix und der Gasphase im Headspace-Vial konnte gezeigt werden, dass diese nicht direkt durchführbar ist. Durch vorherige Zugabe eines flüchtigen Amins (Diisopropylamin) ins Headspace-Vial konnte die Aktivität der Sikkative in der Lackmatrix unterbunden werden.

Die Sikkative katalysieren die Autoxydation des Hexanals zur Capronsäure in der Lackmatrix und dadurch werden die Analyten während der Gleichgewichtseinstellung dem System entzogen. Die Ergebnisse zeigen, dass dadurch etwa 30 % der zugegebenen Aldehyde dem System entzogen werden (siehe Abschnitt 4.3, Seite 74). In Abhängigkeit der Trocknungszeit ändert sich der Verteilungskoeffizient nach etwa zwei Tagen nicht mehr signifikant. Die Emissionsverläufe in der Mikro-Kammer zeigen zudem, dass schon nach 24 Stunden die Emission um zwei Dekaden abnehmen (siehe Abbildungen 4.10 und 4.14).

Somit ist davon auszugehen, dass nach etwa zwei Tagen die chemische Trocknung bei einer Temperatur von 40 °C zum größten Teil abgeschlossen ist.

Die Verifizierung der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten der Emittenten zwischen der Lackphase und der Gasphase wurde mit Hilfe einer Modellmatrix realisiert (siehe Abschnitt 4.3.3, 79). Mit dieser Modellmatrix (Sonnenblumenöl) war es möglich, den Verteilungskoeffizienten der Analyten nach Gleichgewichtseinstellung über die Messung der Konzentration in beiden Phasen zu bestimmen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Verteilungskoeffizienten sehr gut zusammenpassen und somit sicher über die Bestimmung der Konzentration der Analyten in der Gasphase durchführbar ist. Voraussetzung ist, dass die Analyten in der Matrix nicht weiter reagieren und dadurch dem Gleichgewicht entzogen werden.

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Emittenten in getrockneten Alkydharzlacken in einem statischen System konnte hier erstmalig dargestellt werden. Dies wurde mit Hilfe eines neuen Applikations- und Herstellungsverfahrens für die Lackproben realisiert. Die Lackproben werden dafür auf einen inerten und luftdurchlässigen PTFE-Filter appliziert und anschließend auf eine gelochte Alufolie geklebt (siehe Abschnitt 7.1, Seite 117).

Die Ergebnisse zeigen, dass die Beweglichkeit aller untersuchten Analyten mit der Trocknungsdauer in der Lackmatrix abnimmt. Grund dafür ist die stetige Ausbildung eines duromeren Netzwerkes des Filmbildners mit der Trocknungsdauer. Da der Großteil der chemischen Trocknung nach etwa 2 Tagen schon abgeschlossen ist, könnte dies die geringe Änderung der Diffusionskoeffizienten ab diesem Zeitraum erklären.

Durch die Aufnahme der Massentransferverläufe der Emittenten in der Mikro-Kammer konnte zum ersten Mal die Diffusionskoeffizienten der Emittenten in trocknenden Alkydharzlacken bestimmt werden (siehe Abschnitt 4.4.2, 85).

Der Einfluss der Luftwechselrate von ca. 1 - 3 pro Minute zeigte dabei keine Änderung des Massentransfers der Analyten aus den Lackproben durch die Variation.

Zudem konnte gezeigt werden, dass die Aufnahme des Massentransfers der Analyten sowohl einzeln, als auch im Gemisch möglich ist.

Die Diffusionskoeffizienten der Analyten in den untersuchten Matrices LD Co und HS Co zeigen vergleichbare Werte (für Hexanal: um $3 \cdot 10^{-10}$) und sind kleiner als in der Matrix HS Mn (für Hexanal: um $9 \cdot 10^{-10}$). Daher ist von einem dichteren duromeren Netzwerk des Filmbildners auszugehen, in dem als primäres Sikkative das Kobaltsalz verwendet wurde.

Ein Vergleich beider Methoden zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der intrinsisch gebildeten Emittenten zeigt, dass diese vergleichbare Ergebnisse liefern.

Ein großer Vorteil bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in der Mikro-Kammer liegt darin, dass dieser unabhängig vom Verteilungskoeffizienten berechnet werden kann. Für die Bestimmung in der Diffusions-Kammer wird der Verteilungskoeffizient benötigt, da die Konzentration in der Matrix auf der Anströmseite bekannt sein muss.

Durch die Kombination beider Kammern zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurde die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten eines schwer flüchtigen Analyten (hier: Capronsäure) ermöglicht.

Die Änderung des Emissionsverhaltens der untersuchten Alkydharzlacke kann mit dem hier verfolgten physikochemischen Ansatz realisiert werden. Die Modifikation der Lacke erfolgt mittels 2 % (v/m) basischer Salzlösung. Dadurch kann eine Verschiebung der Emissionsverläufe der Hauptemittenten aus den modifizierten Lacken zu kürzeren Zeiten in der Mikro-Kammer gemessen werden.

Durch Zugabe der basischen Salzlösung wird die Löslichkeit der intrinsisch gebildeten Emittenten gesenkt und daher ihr Verteilungskoeffizient zwischen Matrix und der Gasphase verringert. Die Verweilzeit des Hexanals in der Lackmatrix wird verkürzt und somit wird weniger Hexanal zur Capronsäure autoxydiert.

Die Diffusionskoeffizienten der untersuchten Analyten nehmen für alle Analyten durch die Modifikation zu. Durch die Zugabe der basischen Salzlösung kann eine Störung des Netzwerkes hervorgerufen werden, wodurch Lücken im Verbund entstehen und somit die Beweglichkeit der Analyten durch das System erhöhen.

Die Charakterisierungen der untersuchten Alkydharzlacke zeigen mit Hilfe der Bestimmung der Säurezahl, dass die Modifikation der Lacke mit der basischen Salzlösung nur freie Fettsäuren verseift. Die Triglyceride sowie der Phthalsäureester liegen somit unverändert zur Trocknung vor. Die Untersuchungen der Probenhomogenität mittels $\mu-RFA$ zeigen, dass die basische Salzlösung, sowie die Sikkative homogen in die Lackmatrix verteilt vorliegen.

Fazit der Untersuchungen in den Messkammersystemen ist, dass die hier dargestellte Methode mit der Mikro-Kammer in der Lage ist, schnell und reproduzierbar durch die Aufnahme der Emissionsverläufe das Emissionsverhalten während der chemischen Trocknung modifizierter oder neuer Rezepturen von Alkydharzlacken zu bewerten.

Die Modifikation der Lacke durch Zugabe der basischen Salzlösung bewirkt eine Zunahme der Beweglichkeit der Analyten durch die Matrix und vermindert die Löslichkeit der Analyten in der Lackmatrix signifikant. Dadurch verkürzt sich die Verweilzeit und es werden weniger unangenehm riechende Stoffe aus Alkydharzlacken emittiert und die Belastung der Innenraumluft durch die Trocknung gesenkt.

6 Ausblick

Diese Arbeit zeigt die qualitative und in Abhängigkeit der Zeit quantitative Emission von Hexanal und Capronsäure aus Alkydharzlacken während der chemischen Trocknung in einer Prüf- und einer Mikro-Kammer. Zudem wird mittels Bestimmung der Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten von Emittenten gezeigt, wie schnell diese durch die Matrix diffundieren und wie man die Koeffizienten z. B. durch eine Modifikation beeinflussen kann. Die (mittels basischer Salzlösung) modifizierten Lacksysteme weisen alle kleinere Verteilungskoeffizienten der Aldehyde auf, welche die Emission am Anfang beeinflussen. Eine Änderung des Diffusionskoeffizienten beeinflusst hingegen die Langzeitemission der Lacke. Somit könnte der HS Mn durch Modifikation mit der 2 % (v/m) basischen Salzlösung in einer Prüfkammer den stärksten positiven Effekt hervorrufen.

Da das primäre Sikkativ (Co^{2+} - Salz) zudem ein hohes toxikologisches Potential aufweist, werden in Zukunft nur noch gleichwertige Alternativen wie z. B. Mangansalze Verwendung finden.[73, 74] Hierbei ist jedoch zu prüfen, ob die schnellere Diffusion der Emittenten durch die untersuchte HS - Matrix Einfluss auf die Witterungsbeständigkeit ausübt. Die hier vorgestellten Messmethoden könnten dabei einen wichtigen Beitrag bei der Entwicklung neuer Lacksysteme leisten.

Aufgrund der hohen Luftwechselrate in der Mikro-Kammer und den daraus abweichenden Emissionsverhältnissen zur Prüfkammer, wäre nun eine Prüfung der modifizierten Proben in einer Prüfkammer nach dem AgBB-Schema für 28 Tage interessant.

Um den Verteilungskoeffizient der Capronsäure in der Lackmatrix unabhängig von den hier verwendeten Methoden zu messen, könnte dieser mit Hilfe einer hochauflösenden dynamischen Mikrowaage ($0,1\mu g - 0,5\mu g$) vergleichend bestimmt werden.[44, 56]

Da die Diffusion der Capronsäure langsam ist und zudem einen niedrigen Dampfdruck aufweist, verweilt diese viel länger in der Lackmatrix als das Hexanal.

Zur Verbesserung der Qualität der Innenraumluft könnten dem Lack Additive zugesetzt werden, die es ermöglichen, mit z. B. einer Alkoholgruppe die Capronsäure chemisch zu binden oder sogar leichtflüchtige Ester zu bilden. Diese würden schnell aus dem System entweichen und aufgrund ihrer wesentlich höheren NIK-Werte die Innenraumluft weniger belasten.[10] Alkydharzlacke bieten hierfür schon ein saures Milieu, um die Esterbildung zu begünstigen. Zu prüfen ist dann, wie weit die Matrix mit sinkendem pH-Wert ausreichend stabil bleibt.

Der Einsatz von Mikrowellen ist besonders in der Polymerchemie zu einer wichtigen Synthesetechnik geworden.[75] Radikalische Polymerisationen verlaufen dadurch oft schneller und durch Variation der Reaktionsbedingungen oder durch Zugabe verschiedener Additive können unterschiedliche Strukturen synthetisiert werden. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass durch den Einsatz von Mikrowellen auf Metallkatalysatoren verzichtet werden könnte.[76]

Daraus ergibt sich sowohl ein weiterer Ansatzpunkt den Emissionszeitraum zu verkürzen, als auch das toxikologische Potential der Lacke zu verringern. Durch Zugabe von homogen in der Matrix vorliegenden Sauerstofflieferanten wäre die Trocknung dann nicht mehr abhängig von der Sauerstoffdiffusion. Werden die Sauerstofflieferanten durch z. B. Mikrowellenstrahlung nach der Applikation auf das Substrat aktiviert, könnte die Trocknung homogen in der gesamten Matrix starten. Eine gleichmäßige und schnellere Trocknung mit gleichzeitigem wesentlich verkürzten Emissionsverlauf wäre das Ergebnis.

Die temperaturvariable Ellipsometrie - nano-TMA/TGA ist eine Methode, mit der in Abhängigkeit der Temperatur der Brechungsindex und Schichtdicke von dünnen Schichten ($\mu\text{m} - \text{Bereich}$) auf einem reflektierenden Substrat bestimmt werden kann. Ändert sich der Polarisationszustand von Licht bei Reflexion (oder Transmission) an einer Probe, so kann diese Änderung mit der Ellipsometrie bestimmt werden.

Durch die Verwendung von linear polarisiertem Licht, wird dieses nach Reflexion im Allgemeinen elliptisch polarisiert, woraus sich der Name Ellipsometrie ableitet.[77]

Mit Hilfe der temperaturvariable Ellipsometrie - nano-TMA/TGA könnte der Einfluss der basische Salzlösungen auf die Vernetzung des Polymers untersucht werden. Der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Glasübergangstemperatur wären mögliche Parameter, die mit dieser Methode erforscht werden könnten, um so z. B. den Vernetzungsgrad oder Fehlereinschlüsse im Polymer zu studieren.[78] Eine Einschränkung dieser Methode ist jedoch, dass die Probe einfach aufgebaut sein muss. Dies könnte durch die Verwendung eines einfachen Filmbildners realisiert werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Materialien

Chemikalien und Referenzsubstanzen

Als Analyten zur Kalibrierung der Messinstrumente wurde Hexanal (SIGMA-ALDRICH 98 %), Capronsäure (MERCK zur Synthese), Heptanal (SIGMA-ALDRICH 95 %), Cyclopentanon (MERCK zur Synthese >99 %), Toluol (VWR für HPLC 99,8 %), Butyraldehyd-DNPH (Butanal-DNPH, SIGMA-ALDRICH: $\beta = 997,85 \mu\text{g}/\text{mL}$), Valeraldehyd-DNPH (Pentanal-DNPH, SIGMA-ALDRICH: Feststoff 99,3 %), Hexanal-DNPH (SIGMA-ALDRICH: $\beta = 987,46 \mu\text{g}/\text{mL}$), Heptanal-DNPH (SIGMA-ALDRICH: Feststoff 99,3 %), Octanal-DNPH (SIGMA-ALDRICH: Feststoff 99,3 %) und Diisopropylamin (MERCK zur Synthese) verwendet.

Als Lösemittel wurde n-Hexan (VWR für HPLC >97 %), Methanol (MERCK hypergrade für LC-MS), Acetonitril (VWR Gradient grade HiPerSolv) und Testbenzin (D60 J. W. Ostendorf) verwendet.

Um geeignete Standardsubstanzen für die Kalibrierung der GC/MS zu finden, wurden die in folgender Tabelle 7.1 dargestellten Hansen Löslichekeitsparameter verwendet.

Zur Quantifizierung der untersuchten Analyten dienten die physikalischen Eigenschaften, welche in Tabelle 7.2 zusammengefasst sind.

Tabelle 7.1: Hansen Löslichkeitsparameter [51]

Analyt	δD [$MPa^{1/2}$]	δP [$MPa^{1/2}$]	δH [$MPa^{1/2}$]
Hexanal	15,8	8,5	5,4
Capronsäure	16,3	4,2	11,5
Cyclopentanon	17,9	11,9	5,2
Methanol	14,7	12,3	22,3
Toluol	18,0	1,4	2,0
n-Hexan	14,9	0	0

Tabelle 7.2: Physikalische Eigenschaften der Analyten [68]

Analyt	Molmasse [$\frac{g}{mol}$]	Dichte [$\frac{g}{cm^3}$]	Siedepunkt [°C]	Dampfdruck [hPa] (20°C; 40°C)
Hexanal	100,16	0,81	129	12 ; 25,86
Capronsäure	116,16	0,93	206	0,3 ; -
Heptanal	114,19	0,82	153	0,858 ; 8,41
Cyclopentanon	84,12	0,95	131	11,4 ; 35,2
Toluol	92,14	0,87	111	29,1 ; 78,9

Probenmaterialien

Verwendete Alkydharzlackproben:

- HighSolid Klarlack mit Kobalt als Primärsikkativ
Firma J. W. Ostendorf GmbH & Co. KG
- HighSolid Klarlack mit Mangan als Primärsikkativ
Firma J. W. Ostendorf GmbH & Co. KG

- LowDensity Klarlack mit Kobalt als Primärsikkativ

Firma OSMO GmbH & Co. KG

Die untersuchten Klarlacke enthalten keine farbgebenden Pigmente. HighSolid bedeutet, dass diese Lacke einen Feststoffanteil von ca. 80 % und einen geringen Lösemittelanteil an Testbenzin von ca. 20 % aufweisen. Bei dem Lack mit Zusatz LowDensity liegt der Lösemittelanteil bei ca. 40 %. Folglich weisen die ersten beiden Lacke eine hohe und der Dritte eine niedrige Viskosität auf.

Als Modellmatrix wurde ein handelsübliches Sonnenblumenöl von Thomy verwendet.

Probenpräparation

Substrat

Für die Untersuchungen der Emissionen von Alkydharzlacken ist ein neutrales Substrat erforderlich. Dazu gibt die DIN EN ISO 16000-11 Glas, Edelstahl oder Polyesterplatten als Trägermaterial vor, welche eine ausreichende Steifigkeit aufweisen sollten, damit eine neutrale und konstante Fläche gewährleistet ist.

Es wurden verschiedene Materialien untersucht, um eine reproduzierbare und neutrale Substratfläche zu erhalten, welche auch DIN 16000-11 konform ist.[79]

Dabei zeigten Glas und Alufolie keinen Einfluss auf das Emissionsverhalten der untersuchten Lackproben. Bei der Alufolie wird zuerst eine in der Dicke reproduzierbare Lackschicht aufgetragen und dann mit einem Rundeisen die benötigte Probenfläche ausgestanzt. Mit Hilfe der vorher berechneten mittleren Masse der ausgestanzten Alufolie und Auswiegen der präparierten Probe wird die applizierte Masse bestimmt. Bei der Verwendung von Glas ergibt sich jedoch ein Nachteil, da die Applikation einer in der Dicke definitiven Lackschicht auf einen passenden Substratkörper (max. 12 cm²) nur mit einem großen Fehler realisierbar ist. Somit wurden alle Proben, außer die für die Diffusionskammer und die $\mu - RFA$ auf Alufolie appliziert.

Die Lackproben wurden für die Untersuchungen mittels der $\mu - RFA$ in einer Kunststoffschale getrocknet. Grund dafür sind Messungen des Substrats Aluminiumfolie, bei der Kleinstmengen an Mangan und Eisen homogen in der Matrix gefunden wurde.

Diese Elemente liegen jedoch in der Matrix und haben keinen Einfluss auf die Lackprobe, da keine Veränderung der Emissionsverläufe beobachtet wurde.

Lackschicht

Mit einem Spiralraker wird eine in der Dicke reproduzierbare und gleichmäßige Lackschicht auf dem Substrat Alufolie mit einer Schichtdicke von ca. 40 μm erzeugt. Bei der Variation der Schichtdicke zeigte sich, dass eine stärkere Lackschicht nicht von Vorteil ist, da der Lackfilm über die Substratfläche verläuft und es zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Schichtdicke und undefinierten Probenfläche kommt. Des Weiteren sind die Emissionen stark von der Schichtdicke abhängig (siehe 4.2.3), weshalb eher eine gleichbleibende Schichtdicke angestrebt wird. Die Proben werden mit einem Locheisen definierten Durchmessers ausgestanzt um eine konstante Probenfläche zu generieren. Zur Bestimmung der applizierten Masse der Probe wird diese im nassen und getrockneten Zustand gewogen, um den Anteil der flüchtigen Verbindungen zu bestimmen. Durch Kenntnis der Probenfläche, des Massenverlustes während der Trocknung und Messung der Schichtdicke von getrockneten Lackproben wird so die Dichte der jeweiligen Alkydharzlackprobe berechnet.

Headspace Vial-Kammer Die nassen Lackproben werden mit einem 26 mm-Locheisen ausgestanzt, ausgewogen und anschließend in ein 22,3 mL Headspace-Vial gegeben und dieses mit einer Bördelkappe verschlossen. Nach 1 bis 3 Tagen Lagerung im Abzug wird ein Aliquot aus dem Dampfraum aus jeweils einem Vial mit Hilfe eines Probengeber am GC/FID analysiert.

Verteilungskoeffizient (VK) Die noch nassen Lackproben, ausgestanzt mit einem 26 mm-Locheisen, werden ausgewogen und anschließend in ein 22,3 mL Headspace-Vial gegeben. Diese Vials werden bei konstanter Temperatur unterschiedlich lange getrocknet und anschließend mit Bördelkappen verschlossen. Danach wird für min. 16 h unter Stickstoffstrom mit 100 mL/min pro Vial gespült. Dadurch wird die chemische Trocknung unterbrochen und die gebildeten VOCs aus dem Headspace-Vial entfernt.

Anschließend werden 2 μL einer Analyt-Lösung (100 $\mu\text{L}/10\text{mL}$ Methanol) durch das Septum in den Gasraum injiziert und für 2 h bei 40°C equilibriert. Danach erfolgt die Analyse eines Aliquotes aus dem Dampfraum mittels GC/FID.

Inaktivierung der Sikkative Nach der Trocknung der Lackproben von 17,5 h und 940 h in Headspace-Vials werden die Vials mit Bördelkappen verschlossen und anschließend ca. 3 Stunden mit Stickstoff gespült. Danach erfolgt durch das Septum der Bördelkappe die Zugabe von 15 μL DIPA mit anschließender Equilibrierung für 4 h bei 40°C. In dieser Zeit erfolgt die Migration in die Lackmatrix und Reaktion mit den Radikalen oder die Komplexbildung. Danach wird für min. 16 h mit Stickstoff (100 mL/min pro Vial) gespült und wie oben beschrieben mit Analyten ins Vial injiziert, equilibriert und der Dampfraum analysiert.

Diffusionskoeffizient (DK) aus stationärem System Die Lackproben werden nach den folgenden Beschreibungen präpariert und danach im Abzug zum Trocknen aufgehangen. Vor der Messung der Massenströme werden diese mindestens drei Tage vorher mit Inertgas gespült, damit sämtliche Emittenten aus der Matrix entfernt werden.

Als Trägermaterial wird im Folgenden ein PTFE-Filter verwendet, da dieser eine wesentlich höhere Durchlässigkeit der Analyten aufweist, als die Lackproben. Zudem weist der Filter eine sehr gute chemischen Beständigkeit auf, so dass die Einfluss auf die Lackproben ausgeschlossen werden kann.[80] Da keine Wechselwirkung zwischen der Matrix und dem Substrat stattfindet, wird bei homogener Verteilung der Matrix, definierter Fläche, gravimetrischer Analyse und berechneter Dichte die Schichtdicke bestimmt.

DK HighSolid Klarlack Nach der Applikation der Lacke auf die Alufolie werden diese auf die inerte PTFE-Membran transferiert und anschließend mit Hilfe der Lackmatrix auf eine gelochte Alufolie „geklebt“.

DK LowDensity Klarlack Die Probenvorbereitung dieser Probe weicht von der Vorherigen ab, da sie einen wesentlich höheren Lösemittelanteil aufweist. Die nasse Lackprobe zieht in das PTFE-Filtermaterial ein, wodurch sich keine definierten Schichtdicke einstellt. Daher muss hier der Umweg über die Mikro-Kammer erfolgen.

Die nasse Probe wird zur physikalischen und chemischen Trocknung in die Mikro-Kammer gegeben. Mit Hilfe des Emissionsverlaufes kann ein Zeitraum definiert werden, bei der die Probe an der Oberfläche anfängt zu vernetzen. Die Probe wird in dem Moment aus der Kammer entnommen, da sie von der Oberflächenvernetzung zur Tiefenhärtung übergeht. Genau in diesem Zeitfenster lässt sich die an der Oberfläche getrocknete Matrix auf eine inerte PTFE-Membran transferieren, ohne dass sie sich auf dem hydrophoben Untergrund wieder zusammen zieht oder in das Filtermaterial einzieht.

Diffusionskoeffizient aus dynamischem System Die Proben werden in der Mikro-Kammer für eine definierte Zeit unter vergleichbaren Bedingungen wie für die Aufnahme der Emissionsverläufe getrocknet. Danach wird unter Stickstoffstrom für min. 16 Stunden (über Nacht) die chemische Trocknung unterbrochen um alle Emittenten aus der Lackmatrix zu entfernen. Anschließend werden die Kammern mit jeweils einem Septum am Auslass verschlossen und die Stickstoffzufuhr unterbrochen. Danach werden $2 \mu\text{L}$ einer Analyt-Lösung ($100\mu\text{L}/5\text{mL}$ Methanol) durch das Septum in den Gasraum injiziert und für 2 h bei 40°C equilibriert. Nach der Equilibrierung werden die Septen entfernt, die Stickstoffspülung wieder angeschaltet und in definierten Zeitpunkten und -intervallen die Emission am Auslass auf Thermodesorptionsröhrchen gesammelt.

Die Zeitpunkte und -intervalle waren für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Hexanal, Cyclopentanon, Heptanal und Toluol wie folgt:

Tabelle 7.3: Probenahme zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus Massentransfer

Messung	Zeitpunkt [min]	Zeitintervall [min]
1	5	1
2	8	1
3	11	2
4	15	3
5	20	5
6	30	8
7	40	15
8	60	20

Am Anfang werden möglichst viele Proben aufgenommen, damit der exponentielle Abfall genau beschrieben werden kann. Ab der 5. min zeigt die Verweilzeitsummenfunktion, dass die Analyten aus der Gasphase nahezu vollständig ausgespült sind (siehe 4.4.2). Die Untergrundemission ist dann während der Probenahme klein und eine Verfälschung des Messergebnisses ist gering. Durch stetige Erhöhung der Probenahmezeit zum Messende bis 80 min können so bei gleichbleibender Empfindlichkeit des Messsystems TD-GC/MS mehr Messpunkte aufgenommen werden.

Mikro-RFA Zur Probenvorbereitung werden die Alkydharzlacke in Kunststoffschalen (Polyethylen) eingewogen und für zwei Wochen getrocknet. Diese Schalen bestehen nur aus leichten Elementen (Wasserstoff und Kohlenstoff) und beinhalten keine Schwermetalle. Dadurch verursachen diese nur sehr kleine Signale bei der Messung und sind daher gut als Probenbehälter geeignet. Die Trocknung wird solange durchgeführt bis die Emission größtenteils abgeklungen ist, da die Messung mittels Röntgenstrahlung unter Vakuum stattfindet.

7.2 Messkammersysteme

Die Zuluft für die Prüfkammer und die Mikro-Kammer wurde mit Hilfe eines Nullluftgenerators vorher gereinigt, um keine Kohlenwasserstoffverbindungen ins jeweilige System einzutragen. Der Generator hat eine Betriebstemperatur von 420°C und verbrennt katalytisch die im durchströmenden Gas enthaltenen Kohlenwasserstoffe. Die gereinigte Luft aus dem Generator zeigt mit den verwendeten Probenahmesystem auch über einen längeren Anreicherungszeitraum von 2 Stunden in den anschließenden Analysen keine Verunreinigung.

Prüfkammer

Die in dieser Arbeit eingesetzte Prüfkammer nach DIN 16000-9 ist ein Exsikkator, der in einem Klimaschrank temperiert die zu untersuchende Probe beinhaltet (siehe Abbildung 7.1).[11] Vor dem seitlichen Einlass des Exsikkators wird die gereinigte Zuluft in einem Wasserglas mit Glasfritte und Luftstromreglern, die rel. Luftfeuchte von etwa 50 % eingestellt.

Diese Luft wird dann durch einen Claisen-Aufsatz, an der Messsonde vorbei in den Exsikkator geführt. Die Messsonde zeichnet dabei kontinuierlich die relative Luftfeuchte und die Temperatur auf.

In der Abbildung 7.1 ist die Probe auf einer Edelstahlplatte am Boden in der Mitte platziert. Damit keine Senken im Inneren der Prüfkammer entstehen ist ein Ventilator unterhalb des Deckels installiert. Zudem garantiert er eine geforderte Luftgeschwindigkeit 1,5 cm oberhalb der Probe von ca. 10cm s^{-1} . Der Auslass befindet sich im Deckel, wobei für die aktive Probenahme nur ein Teil der austretenden Kammerluft gesammelt wird, damit keine Druckänderung in der Kammer erzeugt wird.

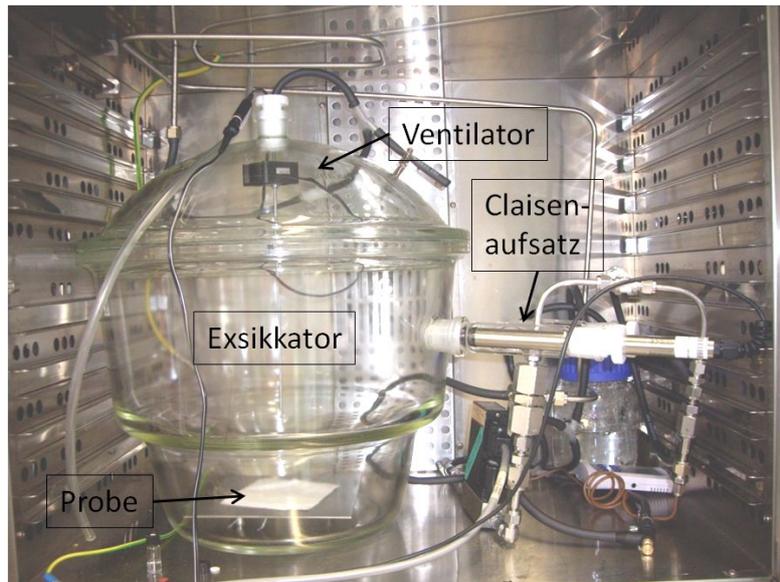


Abbildung 7.1: Exsikkator im Klimaschrank

Mikro-Kammer

Die Mikro-Kammer besteht aus 6 einzelnen Kammern mit jeweils 44 mL Volumen (siehe Abbildungen 7.2 und 7.3). Diese können bis 120 °C temperiert und der Gasstrom durch die Kammer mittels zwei verschiedenen Restriktorkapillaren und dem Druckregler von 20 mL/min bis 2 L/min eingestellt werden.



Abbildung 7.2: Die Mikro-Kammer mit Druckregler und der Beladungsstation für die Thermodesorptionsröhrchen

In dieser werden die Emissionen der untersuchten Alkydharzlacke unter definierten Bedingungen untersucht. Dabei kann die Emission während der Trocknung intrinsisch gebildeter Analyten unter Umgebungsluft, als auch der Massentransfer definierter zugegebener Analyten unter Schutzatmosphäre beobachtet werden.

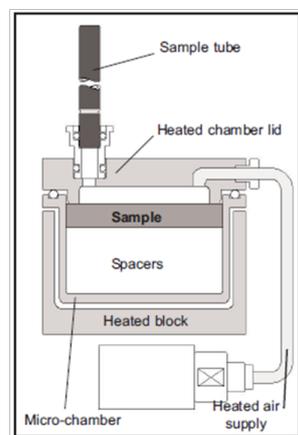


Abbildung 7.3: Schematischer Aufbau der Mikro-Kammer [81]

Aufbauten zur Sauerstoffvariation

Die Variation der Sauerstoffkonzentration in der Mikro-Kammer wurde mittels zwei Flow-Controller von Bronkhorst und einer Mischkammer realisiert. Zum Einstellen der Flüsse wurde ein Blasenzählrohr verwendet. Als Ausgangsgase wurden Stickstoff 5.0¹ und Sauerstoff 4.6 über jeweils einen Flow-Controller der entsprechende Fluss eingestellt und anschließend nach einer Mischkammer der Gesamtfluss mittels Blasenzählrohr nochmals kontrolliert. Der Ausgang der Mischkammer ist während der Versuche direkt an die Mikro-Kammer angeschlossen und zur Kontrolle wurde vor den Versuchen der Fluss an den Ausgängen der Mikro-Kammer gemessen.

Diffusions-Kammer

Der hier verwendete Versuchsaufbau in Abbildung 7.4 ist eine Erweiterung der „2 Cup method“ wie sie von Hansson und Stymne [69] und Kichner et al. [70] eingesetzt wurde. Die Temperierung wird mittels Klimaschrank realisiert.

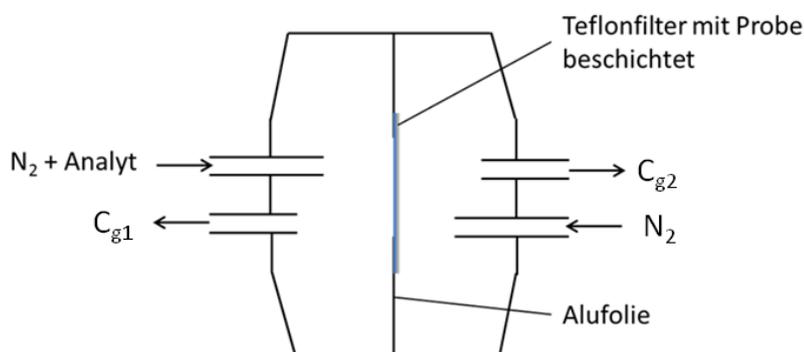


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung der Diffusions-Kammer zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in einem stationären System

Auf der linken Seite der Abbildung 7.4 (Anströmseite) wird der Analyt mit Hilfe von Stickstoff (inertes Trägergas) als Spurstoff in die Diffusions-Kammer eingebracht. Der Analyt wird von der Probe absorbiert und es stellt sich zwischen der Konzentration in

¹Die Reinheit von Gasen wird mit zwei Zahlen angegeben: z. B. 5.0 = 99,9990 %.

der Gasphase (C_{g1}) und am Rand der Probe (C_{m1}) ein konstantes Verhältnis ein (siehe Abbildung 2.11, Seite 32).

Dieses Verhältnis wird durch den Verteilungskoeffizienten beschrieben (siehe Gleichung (2.6), Seite 29). Danach diffundiert der Analyt durch die Probe in Richtung der rechten Seite, da hier die Konzentration nahezu null ist. Nach dem der Analyt die Probe auf der rechten Seite (C_{m2}) verlassen hat, wird er mit Hilfe eines Stickstoffstromes aus der Kammer gespült (C_{g2}).

Spurstoff

Der Spurstoff ist eine Gasmischung aus hauptsächlich Stickstoff (als inertes Trägergas) und den darin enthaltenen Analyten im Konzentrationsbereich [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] und dient in der Diffusions-Kammer (siehe Abbildung 7.4) für eine konstante Konzentration in der Gasphase (C_{g1}). Als Spurstoffgemisch wird Toluol, Cyclopentanon, Heptanal, Hexanal und Capronsäure verwendet. Mittels des in Abbildung 7.5 dargestellten Aufbaus wird dies umgesetzt.

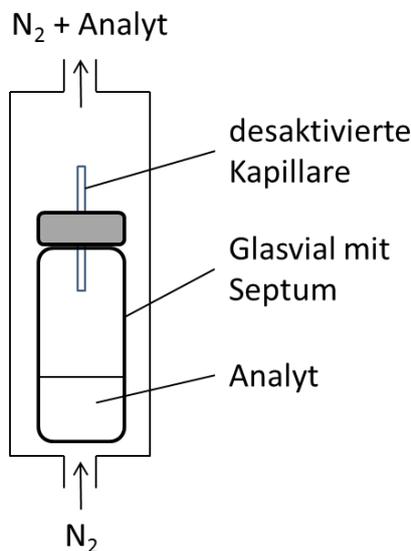


Abbildung 7.5: Der Analyt als Spurstoff

Der jeweilige Analyt wird in Abbildung 7.5 zuerst in ein Vial überführt, mit Stickstoff gespült und anschließend fest verschlossen. Anschließend wird eine desaktivierte Kapillarsäule aus Quarzglas mit definierter Länge und Innendurchmesser durch das Septum fixiert. Aufgrund des Dampfdruckes und der Diffusion des Analyten in der Gasphase bei gegebener Temperatur und den Dimensionen der Kapillarsäule stellt sich nach Equilibrierung ein konstanter Strom ein (siehe Abschnitt 2.6.2, Seite 32).

7.3 Probenahme

Die Probenahme ist hier auf zwei verschiedenen Wegen erfolgt. Bei der ersten Variante erfolgt die Probenahme aus der Abluft der jeweiligen Prüfkammer mittels geeigneter Probenahmesysteme (hier: Thermodesorptionsröhrchen 7.3 oder DNPH-Kartusche 7.3). Zum anderen erfolgte die Probenahme über direkte Messung der Analyten aus dem Gasraum (hier: Headspace) oder Derivatisierung der Analyten in der Probematrix (hier: Derivatisierung von Hexanal in einer Ölmatrix mittels DNPH).

Thermodesorptionsröhrchen

Die verwendeten Thermodesorptionsröhrchen sind mit Tenax[®] TA gepackt, ein poröses Material auf Basis von 2,6-Diphenylenoxid. Es ist das meist eingesetzte Adsorbermaterial für die Bestimmung von flüchtigen und semi-flüchtigen organischen Verbindungen (VOC und SVOC) mittels Thermodesorption. Die Environmental Protection Agency (EPA), das National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) und die DIN 16000-6 zur Messung von Innenraumluftverunreinigung beschreiben den Einsatz von Tenax[®] TA in ihren Methoden.[82] Die nachfolgende Tabelle 7.4 ist ein Auszug aus der Datenbank von Scientific Instrument Services und zeigt, dass sich das Material sehr gut für die hier relevanten Analyten eignet.

Ein wichtiger Parameter zur Auswahl des geeigneten Adsorbermaterials ist das Durchbruchvolumen [L/g Polymer] des verwendeten Polymers.

Das Durchbruchvolumen ist das Volumen, welches an Inertgas benötigt wird, um eine organische Verbindung von 1 g Polymer bei einer bestimmten Temperatur zu eluieren.[83]

Tabelle 7.4: Durchbruchvolumen [L/g Polymer] [83]

Analyt	Temperatur [°C]			
	20	40	60	200
Pentanal	112	22,0	5,00	0,004
Hexanal	500	79,0	16,0	0,007
Heptanal	3500	447	65,0	0,011
Pentansäure	700	100	18,0	0,006
Hexansäure	3100	380	56,0	0,010

Bei Werten über 10 L/g Polymer wird die organische Verbindung festgehalten, während bei einem Volumen unterhalb von 0,010 L/g Polymer die Verbindung desorbiert wird.[83]

DNPH-Kartuschen

Die DNPH-Kartuschen sind mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) getränktem Silicagel gefüllt. Nach der Probenahme wird das Imin und nicht reagiertes DNPH mit Acetonitril, vergleichbar mit einer Festphasenextraktion vom Trägermaterial eluiert. Das Extrakt wird entsprechend der zu erwartenden Derivat-Konzentration verdünnt und anschließend chromatographisch analysiert.

Zur Quantifizierung dienen kommerziell erhältliche DNPH-Iminderivate der Aldehyde von n-Butanal bis n-Octanal.

Durchbruchkontrolle

Bei der Probenahme kann es dazu kommen, dass das Durchbruchvolumen der Analyten durch das entsprechende Probenahmesystem (hier: Thermodesorptionsröhrchen 7.3 oder DNPH-Kartusche 7.3) überschritten wird. Dann ist eine quantitative Aussage der angereicherten Analyten in dem Zeitintervall der Probenahme nicht mehr gewährleistet.

Um sicher zu stellen, dass die Temperatur oder das Zeitintervall nicht zu hoch eingestellt sind, wird ein weiteres Thermodesorptionsröhrchen in Reihe hinter die verwendete Kartusche oder das Röhrchen angeschlossen. Sind nach der Analyse des Röhrchens für die Durchbruchkontrolle keine Analyten auf diesem adsorbiert worden, so ist von einer sicheren quantitativen Probenahme auszugehen.

TMSH

Zur Charakterisierung der Filmbildner werden ca. 30 mg des Filmbildners in 10 mL Methyl-tert.-buthyl-ether gelöst. Anschließend werden 300 μL dieser Methyl-tert.-buthyl-ether-Lösung mit 150 μL Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) in einem Vial vermischt und anschließend in den GC/FID injiziert und analysiert.

7.4 Methoden

Chromatographische Verfahren

Mit Hilfe chromatographischer Trennverfahren können Stoffgemische, die in einer mobilen Phase gelöst sind und durch eine stationäre Phase fließen, in ihre Einzelstoffe getrennt und anschließend detektiert werden. Dabei haften die Stoffe aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen mehr oder weniger stark an der stationären Phase und werden dadurch zurückgehalten und es kommt zu stoffspezifischen Retentionszeiten.

Gaschromatographie

Die Gaschromatographie trennt gasförmige Stoffgemische. Dafür wird das Gemisch zuerst verdampft und anschließend mit einem Trägergas (Stickstoff oder Helium) durch eine Kapillare transportiert. Die Innenwand der Kapillare ist dabei mit der stationären Phase belegt.

Kalibrierung der Analyten Die Zielanalyten, die bei der Emission von Alkydharzlacken entstehen, sind teilweise sehr oxidationsempfindlich.

Dadurch ist eine direkte Kalibrierung dieser Analyten nur mit neu angesetzten Lösungen möglich. In einer methanolischen Lösung ist immer Sauerstoff gelöst und somit wird die Autoxidation begünstigt. Methanol als Lösungsmittel kann jedoch nicht ausgetauscht werden, da es keine vergleichbare Alternative in Bezug auf das Durchbruchvolumen bei Raumtemperatur von Methanol auf dem Adsorbiermaterial gibt (siehe dazu Tabelle 7.5). Zur täglichen Überprüfung der Empfindlichkeit des Systems im Rahmen einer Art Qualitätsregelkarte wird Toluol eingesetzt. Diese oxidationsunempfindliche Substanz zeigt ein ähnliches Durchbruchverhalten wie Hexanal, wobei deren Lösung über einen langen Zeitraum (mehrere Monate) stabil ist.

Mit Hilfe einer μL -Spritze wird ein definiertes Volumen, der sich in Lösung befindlichen Analyten für die Versuche:

- in der Mikro-Kammer und den Headspace-Vials direkt injiziert und
- mittels der Beladungsstation durch das Thermodesorptionsröhrchen gespült.

Tabelle 7.5: Durchbruchvolumen Lösungsmittel und Standard [L/g Polymer] [83]

Analyt	Temperatur [°C]			
	20	40	60	200
Methanol	0,362	0,140	0,055	0,001
Toluol	400	62,0	12,5	0,007
Hexanal	500	79,0	16,0	0,007

Thermodesorption Die Thermodesorption ist eine Aufgabetechnik für die Gaschromatographie und ermöglicht die Analyse von flüchtigen und semiflüchtigen Stoffen aus der Luft. Die Stoffe werden dabei aus der Luft auf ein Thermodesorptionsröhrchen adsorbiert und anschließend im Thermodesorber wieder desorbiert und zur Trennung in den Gaschromatographen injiziert.

Headspace Die statische Headspace ist eine weitere Aufgabetechnik für die Gaschromatographie. Es können flüchtige und semiflüchtige Stoffe, die in einem geschlossenen Vial im Gleichgewicht zwischen der flüssigen (oder festen) und der gasförmigen Phase vorliegen analysiert werden. Dabei wird ein Aliquot aus der Gasphase entnommen und direkt in den Gaschromatographen injiziert.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

In der Flüssigkeitschromatographie sind die gelösten Stoffe in einer flüssigen Phase gelöst und werden durch eine mit festen Partikeln gepackte Säule transportiert und getrennt.

DNPH-Kartuschen Die verwendeten Kartuschen „LpDNPH H30“ und „LpDNPH S10“ weisen eine Kapazität an gesamt adsorbierbaren Carbonylen von jeweils 643 μg und 75 μg auf. Die Probenahme richtet sich nach der Kapazität der eingesetzten Kartusche und welches Zeitfenster mit den Untersuchungen der TD-GC/MS korreliert werden soll.

In den letzten 30 min einer Probenahme wird zusätzlich ein TD-Röhrchen am Auslass der Kartusche verbunden, um ein eventuelles Durchbrechen der Analyten zu beobachten. Nach der Probenahme wird das freie und reagierte DNPH aus der Kartusche mit insgesamt 3 mL Acetonitril (3x1 mL) extrahiert und in einem Messkolben aufgefangen. Eine Doppelbestimmung einer 1:10 - Verdünnung wurde in der HPLC gemessen.

Säurezahl

Die Säurezahl-Bestimmung erfolgt über eine Titration einer genau abgewogenen Menge an Probe, in Ethanol:Diethylether (1:1) gelöst mit einer 0,1 M KOH gegen Phenolphthalein. Der Verbrauch an 0,1 M KOH gibt an, wie viel mg KOH für die Neutralisation an freien Fettsäuren in z. B. der Modellmatrix Sonnenblumenöl verbraucht werden. Sie ist bei Speiseölen ein Maß für den Frischegrad eines Fettes.[84]

Mikro-RFA

Die μ - RFA ist ein energiedispersives Röntgenfluoreszenz-Gerät. Die Röntgenstrahlung wird dabei mittels Röntgenoptiken auf einen runden Spot von $25\mu\text{m}$ Durchmesser auf der Probe fokussiert. Die Elektronen der inneren Schalen der Atome in der Probe werden durch die Röntgenstrahlung angeregt und die Energie der ausgestrahlten Fluoreszenzquanten ist dadurch elementspezifisch.

Der Vorteil hier ist, dass der Probenhalter beweglich ist und somit mit einer Auflösung der Spotgröße eine große Fläche der Probe auf deren Elementverteilung analysiert werden kann. Zur Überprüfung der Verteilung des Salzes in der Probe sollte ein Vergleich mit der Verteilung der Sikkative Aufschluss über die Homogenität zulassen.

Elektromagnetisches Analyseverfahren

Die Schichtdicken der getrockneten Alkydharzlackproben werden nach der Wirbelstrommethode bestimmt, welches zu den elektromagnetischen Messverfahren zählt. Dabei handelt es sich um ein berührendes Messverfahren.

Dieses Verfahren kann dann eingesetzt werden, wenn nicht leitende Schichten auf nicht ferromagnetischem Grundmetall, wie in z. B. Aluminium gemessen werden soll. Es wird ein hochfrequentes Magnetfeld durch den Erregerstrom erzeugt, welches im Substrat Wirbelströme induziert und seine Richtung entsprechend dem angelegten Wechselstrom ändert. Wird die Sonde in die Nähe des leitenden Trägers gebracht, entstehen in diesem Wirbelströme, die auf das Magnetfeld der Spule zurückwirken und somit in einen schichtdickenproportionalen Messwert umgewandelt werden.[85]

Die Schichtdicke wird mittels elektromagnetischem Messverfahren mit Hilfe der Wirbelstrommethode nach DIN EN ISO 2360 bestimmt und zur Kalibrierung wurden Kalibrierfolien aus Kunststoff nach DIN EN ISO 2360 eingesetzt.[86]

DryRecorder

Die Lackproben werden dabei auf Glasplatten appliziert und mit einem Rakel eine definierte Schichtdicke erzeugt. Danach werden die Glasplatten in den DryRecorder eingespannt und die Nadeln am Anfang der Platte aufgesetzt. Anschließend wird die Geschwindigkeit, mit der die Nadel über die Probe fahren soll, ausgewählt und danach direkt der Recorder gestartet. Nach dem die Nadel bis zum Ende der Probenstrecke gezogen wurde kann deren Verlauf durch und über die Lackprobe ausgewertet werden. Mit Hilfe des Dry-Recorders können so die einzelnen Phasen der Trocknung von Oberflächenbeschichtungen visualisiert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] GODISH, T.: *Indoor Environmental Quality*. Lewis Publishers, 2001
- [2] *Umweltbundesamt (Hrsg.): Gesundheit und Umwelthygiene - Richtwerte für die Innenraumluft*. <http://www.umweltbundesamt.de/gesundheit/innenraumhygiene/richtwerte-irluft.htm>, . – [Online; Zugriff 05-07-2013]
- [3] HOLMBERG, B.: *Some ideas on chemically induced cancer, from a toxicologic view, Swedish Board of Occupational Health*. report 1977:37
- [4] *WHO (Hrsg.): Indoor air pollutants, exposure and health effect assessments. EURO Reports and Studies no. 78*. 1982
- [5] POPA, Monica ; POPA, Marcel S.: Use of volatile organic compounds as an indicator in indoor air quality investigations. In: *Proc. SPIE 4900, Seventh International Symposium on Laser Metrology Applied to Science, Industry, and Everyday Life* (2002), S. 1090–1093
- [6] WOLKOFF, P. ; NIELSON, G. D.: Organic compounds in indoor air - their relevance for perceived indoor air quality? In: *Atmospheric Environment* 35 (2001), S. 4407–4417
- [7] MOLHAVE, L. ; BACH, B. ; PEDERSEN, O. F.: Human reactions to low concentrations of volatile organic compounds. In: *Environment International* 12 (1986), S. 167–175
- [8] MÜLLER, B. ; POTH, U.: *Lackformulierungen und Lackrezeptur*. 2. Hannover : Vincentz Verlag, 2005. – S. 17–23 und S. 85–90

- [9] VdL: *Verband der deutschen Lack - und Druckfarbenindustrie e. V.: Jahresbericht 2012/2013.* [http : //www.lackindustrie.de/Publikationen/VdL – Jahresberichte/Seiten/Jahresbericht – 2013.aspx](http://www.lackindustrie.de/Publikationen/VdL-Jahresberichte/Seiten/Jahresbericht-2013.aspx), 2013. – [Online; Zugriff 09-11-2013]
- [10] AgBB (Hrsg.): *Ausschuss zur gesundheitlichen Bewertung von Bauprodukten. Vorgehensweise bei der gesundheitlichen Bewertung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC und SVOC) aus Bauprodukten.* Umweltbundesamt. [http : //www.umweltbundesamt.de/produkte/bauprodukte/dokumente/agbb – bewertungsschema2012.pdf](http://www.umweltbundesamt.de/produkte/bauprodukte/dokumente/agbb-bewertungsschema2012.pdf). 2012
- [11] DIN ISO 16000-9 (Hrsg.): *Innenraumluchtverunreinigung Teil 9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen - Emissionsprüfkammer-Verfahren (ISO 16000-9:2006).* 2008
- [12] GOLDSCHMIDT, A. ; STREITBERGER, H.-J.: *BASF-Handbuch Lackiertechnik.* Hannover : Vincentz Verlag, 2002
- [13] BROCK, T. ; GROTEKLAES, M. ; MISCHKE, P.: *Lehrbuch der Lacktechnologie. 2.* Hannover : Vincentz Network, 2000
- [14] LÜDECKE, C. ; LÜDECKE, D.: *Thermodynamik: Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik.* Berlin : Springer-Verlag, 2000
- [15] EDELMANN, D. ; GAWOL, M. ; LINK, G.: *Schwache Koblatkomplexe als starke Hautverhinderungsadditive.* Farbe & Lack : Vincentz Verlag, 2001
- [16] WISKEMANN, R. ; HEIN, R. W.: *Trockenstoffe für wasserverdünnbare Lacke. 4.* Farbe & Lack : Vincentz Verlag, 2000
- [17] MÜLLER, B.: *Additive kompakt. 1.* Hannover : Vincentz Verlag, 2009. – 85 S.
- [18] EBERMANN, R. ; ELMADFA, I.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie und Ernährung. 2.* Wien : Springer-Verlag, 2011

- [19] ERICH, S. J. F. ; J., Laven ; PEL, L. ; HUININK, H. P. ; KOPINGA, K.: NMR depth profiling of drying alkyd coatings with different catalysts. In: *Progress in Organic Coatings* 55 (2006), S. 105–111
- [20] LITTLE, J. C. ; HODGSON, A. T. ; GADGIL, A. J.: Modeling Emissions of Volatile Organic Compounds from new Carpets. In: *Atmospheric Environment* 28 (No.2) (1994), S. 227–234
- [21] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. 3. Weinheim : Wiley-VCH, 2001
- [22] CHANG, J. C. S. ; ZHISHI, G.: Emissions of odorous Aldehydes from Alkyd Paint. In: *Atmospheric Environment* 32(20) (1998), S. 3581–3586
- [23] NAWAR, W. W.: Chemical changes in lipid produced by thermal processing. In: *J. o. chem. Educ.* 61 (4) (1984), S. 269–302
- [24] HEITKAMP, A.: *Entwicklung von Detektionssystemen für die HPLC-Bestimmung von Lipidhydroperoxiden*, Bergische Universität Wuppertal, Diss., 1999
- [25] BELITZ, H.-D. ; GROSCH, W.: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 4. Berlin : Springer-Verlag, 1992
- [26] HAMILTON, R. J. ; KALU, C. ; PADLEY, F. B. ; PIERCE, H.: Chemistry of free radicals in lipids. In: *Food Chemistry* 60 No.2 (1997), S. 193–199
- [27] KLÖPFFER, W. ; ESTERBAUER, H. ; SCHAUENSTEIN, E.: Über die Autoxidation von Linolsäure-methylester in Wasser, 1. Mitteilung: Isolierung und Identifizierung von n-Amylhydroxyd und 2-Octenal. In: *Fette Seifen Anstrichmittel* 67(3) (1965), S. 198–203
- [28] KRUSE, A. ; DAHMEN, N. ; E., Dinjus ; H., Ederer: Oxidation of hexanal to hexanoic acid in supercritical carbon dioxide 1. Experiments in a tubular reactor and modelling. In: *J. Supercrit. Fluids* 39 (2006), S. 211–219
- [29] SYKES, P.: *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*. 9. Weinheim : VCH-Verlag, 1988

- [30] CASTRO, C. ; DORRIS, G. M. ; DANEAULT, C.: Monitoring and characterization of ink vehicle autoxidation by inverse gas chromatography. In: *Journal of Chromatography A* 969 (2002), S. 313–322
- [31] SCHULTE, E. ; WEBER, K.: Schnelle Herstellung der Fettsäuremethylester aus Fetten mit Trimethylsulfoniumhydroxid oder Natriummethylat. In: *European Journal of Lipid Science and Technology* 91 (5) (1989), S. 181–183
- [32] BUTTE, W.: Rapid method for the determination of fatty acid profiles from fats and oil using trimethylsulphonium hydroxide for transesterification. In: *Journal of chromatography A* 261 (1983), S. 142–145
- [33] ROTHWEILER, H. ; WÄGER, P. A. ; SCHLATTER, C.: Comparison of Tenax and Carbotrap for Sampling and Analysis of Volatile Organic Compounds in Air. In: *Atmospheric Environment* 25B, No. 2 (1991), S. 231–235
- [34] *DIN ISO 16000-3 (Hrsg.): Innenraumluftverunreinigung Teil 3: Messen von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen Probenahme mit einer Pumpe.* 2002
- [35] MATTER, L.: *Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der Spektrometrie.* Weinheim : VCH, 1995
- [36] KOLB, B. ; ETTRE, L. S.: *Static headspace-gas chromatography: theory and practice.* New York : Wiley-VCH, 1997. – 171–174 S.
- [37] SCHRIPP, T. ; NACHTWEY, B. ; TOELKE, J. ; SALTHAMMER, T. ; UHDE, E. ; WENSING, M. ; BAHADIR, M.: A microscale device for measuring emissions from materials for indoor use. In: *Anal Bioanal Chem* 387 (2007), S. 1907–1919
- [38] KOLB, B. ; ETTRE, L. S.: *Static headspace-gas chromatography: theory and practice.* New York : Wiley-VCH, 1997
- [39] AVILA, D. V. ; BROWN, C. E. ; U., Ingold K. ; LUSZTYK, J.: Solvent Effects on the Competitive β -scission and Hydrogen Atom Abstraction Reactions of the Cumyloxy

- Radical. Resolution of a Long-Standing Problem. In: *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993), S. 466–470
- [40] MOAD, G. ; RIZZARDO, E. ; SOLOMON, D. H.: The reaction of acyl peroxides with 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxy. In: *Tetrahedron Letters* 22 (1981), S. 1165–1168
- [41] STEP, E. N. ; TURRO, N. J. ; GANDE, M. E. ; KLEMCHUK, P. P.: Mechanism of Polymer Stabilization by Hindered-Amin Light Sabilizers (HALS). Model Investigations of the Interaction of Peroxy Radicals with HALS Amines and Ammino Ethers. In: *Macromolecules* 27 (1994), S. 2529–2539
- [42] MALIK, J. ; LIGNER, G.: Hindered amine light stabilizers: introduction. In: *Polymer Science and Technology Series* 1 (1998), S. 353–359
- [43] BODALAL, A. ; ZHANG, J. S. ; PLETT, E. G.: A method for measuring internal diffusion and equilibrium partition coefficients of volatile organic compounds for building materials. In: *Building and Environment* 35 (2000), S. 101–110
- [44] COX, S. S. ; ZHAO, D. ; LITTLE, J. C.: Measuring partition and diffusion coefficients for volatile organic compounds in vinyl flooring. In: *Atmospheric Environment* 35 (2002), S. 3823–3830
- [45] BODALAL, A.: *Fundamental mass transfer modeling of emission of volatile organic compounds from building materials*, Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Carleton University, Canada, Diss., 1999
- [46] XU, Y. ; ZHANG, Y.: An improved mass transfer based model for analyzing VOC emissions from building materials. In: *Atmospheric Environment* 37 (2003), S. 2497–2505
- [47] YANG, X.: *Study of building material emissions and indoor air quality*, Department of Architecture, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, Diss., 1999
- [48] XIONG, J. ; LIU, C. ; ZHANG, Y.: A general analytical model for formaldehyde and VOC emission/sorption in single-layer building materials and its application in

- determining the characteristic parameter. In: *Atmospheric Environment* 47 (2012), S. 288–294
- [49] YANG, X. ; CHEN, Q. ; ZHANG, J. S. ; MAGEE, R. ; ZENG, J. ; SHAW, C. Y.: Numerical simulation of VOC emissions from dry materials. In: *Building and Environment* 36 (2001), S. 1099–1107
- [50] SCHWOPE, A. D. ; LYMAN, W. J. ; REID, R. C.: Methods for assessing exposure to chemical substances. Vol. 11: Methodology for estimating the migration of additives and impurities from polymeric materials. In: *U. S. Environmental Protection Agency* (1989), S. EPA/560/5–85–015
- [51] HANSEN, C. M.: *Hansen Solubility Parameters: A User 's Handbook, 2nd edition.* CRC Press, 2007
- [52] MEICHSNER, G. ; MEZGER, T. G. ; SCHRÖDER, J.: *Lackeigenschaften messen und steuern.* Hannover : Vincentz Verlag, 2003
- [53] INCROPERA, F. P. ; DEWITT, D. P.: *Fundamentals of Heat and Mass Transfer.* 4. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1996
- [54] TICHENOR, B. A. ; GUO, Z. ; SPARKS, L. E.: Fundamental Mass Transfer Model for Indoor Air Emissions from Surface Coatings. In: *Indoor Air* 3 (1993), S. 263–268
- [55] COMYN, J.: *Polymer Permeability.* Hannover : Elsevier Applied Science Publishers LTD, 1985
- [56] HAGHIGHAT, F. ; LEE, C.-S. ; GHALY, W. S.: Measurement of diffusion coefficients of VOCs for building materials: review and development of a calculation procedure. In: *Indoor Air* 12 (2002), S. 81–91
- [57] KRAUME, M.: *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik.* Berlin : Springer Verlag, 2012

- [58] TUCKER, W. A. ; NELKEN, L. H.: *Diffusion Coefficients in Air and Water*. In Warren J. Lyman, William F. Reehl and David H. Rosenblatt (Hrsg.): *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*. American Chemical Society, 1982
- [59] AWBI, H. B.: *Ventilation of Buildings*. 2. London and New York : Spon Press, 2003
- [60] WOLKOFF, P.: Impact of Air Velocity, Temperature, Humidity and Air on Long-term VOC Emissions from Building Products. In: *Atmospheric Environment* 32 (1998), S. 2659–2668
- [61] HAGHIGHAT, F. ; DE BELLIS, L.: Material Emission Rates: Literature Review, and the Impact of Indoor Air Temperature and Relative Humidity. In: *Building and Environment* 33 No.5 (1998), S. 261–277
- [62] ERICH, S. J. F. ; J., Laven ; PEL, L. ; HUININK, H. P. ; KOPINGA, K.: Dynamics of cross linking fronts in alkyd coatings. In: *Applied Physics Letters* 86 (2005), S. 134105 1–3
- [63] MILLER, J. N. ; MILLER, J. C.: *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. Essex : Pearson Education Limited, 2005
- [64] GIRMAN, J. R.: Simple Modeling to Determine Appropriate Operating Conditions for Emission Testing in Small Chambers. In: *Modeling of Indoor Air Quality and Exposure, ASTM STP 1205* (1993), S. 145–148
- [65] AFSHARI, A. ; LUNDGREN, B. ; EKBERG, L. E.: Comparison of three small chamber test methods for the measurement of VOC emission rates from paint. In: *Indoor Air* 13 (2003), S. 156–165
- [66] *DIN EN ISO 16000-10 (Hrsg.): Innenraumluftverunreinigung Teil 10: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen - Emissionsprüfzellen-Verfahren (ISO 16000-10:2006); Deutsche Fassung EN ISO 16000-10:2006*. 2006

- [67] CHAN, H. W.-S. ; PRESCOTT, F. A. A. ; SWOBODA, P. A. T.: Thermal Decomposition of Individual Positional Isomers of Methyl Linoleate Hydroperoxide: Evidence of Carbon-Oxygen Bond Scission. In: *J Amer. Oil Chem. Soc.* 53(9) (1976), S. 572–576
- [68] IFA (Hrsg.): *GESTIS-Stoffdatenbank, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung*. <http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/index.jsp>, 2013. – [Online; Zugriff 08-06-2013]
- [69] HANSSON, P. ; STYMNE, H.: VOC Diffusion and Absorption Properties of Indoor Materials-Consequences for Indoor Air Quality. In: *Proceedings of the 6th International Conference on Healthy Buildings 4* (2000), S. 151–156
- [70] KIRCHNER, S. ; BADEY, J. R. ; KNUDSEN, H. N. ; MEININGHAUS, R. ; QUENARD, D. ; SAARELA, K. ; SALLÉE, H. ; SAARINEN, A.: Sorption Capacities and Diffusion Coefficients of Indoor Surface Materials Exposed to VOC: A Proposal of New Test Procedures. In: *Proceedings of Indoor Air, 8th Int. Conf. on Indoor Air Quality and Climate 1* (1999), S. 430–435
- [71] UCHIYAMA, S. ; INABA, Y. ; KUNUGITA, N.: Derivatization of carbonyl compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine and their subsequent determination by high-performance liquid chromatography. In: *Journal of Chromatographie B* 879, No. 17-18 (2011), S. 1282–1289
- [72] AOKI, F. ; IIZUKA, K. ; WAKAE, M. ; HIGASHIURA, A.: Development of Low VOC-Emission Products and Analyses of Emitted VOCs and Aldehyde. In: *Furukawa Review* 35 (2009), S. 23–30
- [73] STEINERT, A.: Effective drying without cobalt. In: *European Coatings Journal* 03 (2005), S. 84–98
- [74] STOPFORD, W. ; TURNER, J. ; CAPPELLINI, D. ; BROCK, T.: Bioaccessibility testing of cobalt compounds. In: *Journal of Environmental Monitoring* 5 (2003), S. 675–680

- [75] HOOGENBOOM, R. ; SCHUBERT, U. S.: Microwave-Assisted Polymer Synthesis: Recent Developments in a Rapidly Expanding Field of Research. In: *Macromolecular Rapid Communications* 28 No.4 (2007), S. 368–386
- [76] RITTER, H.: *Organische Synthesen in der Mikrowelle*. <http://www.gitlabor.de/forschung/chemie-physik/organische-synthesen-der-mikrowelle?page=2>, 2007. – [Online; Zugriff 09-08-2014]
- [77] KAHLE, O. ; M., Bauer: *Von der Ellipsometrie zur Nano-TMA/TAG/DVS - Methode und Anwendung*. [http : //www.leibniz – institut.de/cms/pdf/pub/kahle_bauer270907.pdf](http://www.leibniz-institut.de/cms/pdf/pub/kahle_bauer270907.pdf), 2007. – [Online; Zugriff 09-08-2014]
- [78] KAHLE, O.: *Einsatzmöglichkeiten und Grenzen der temperaturvariablen Ellipsometrie*, TU Cottbus, Diss., 2002
- [79] *DIN EN ISO 16000-11 (Hrsg.): Innenraumluftverunreinigungen - Teil 11: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen - Probenahme, Lagerung der Proben und Vorbereitung der Prüfstücke (ISO 16000-11:2006), Deutsche Fassung EN ISO 1600-11:2006*. 2006
- [80] *Sartorius (Hrsg.): PTFE Membranfilter*. <http://www.sartorius.de/de/produkte/labor/filter/membranfilter/>, . – [Online; Zugriff 19-11-2013]
- [81] WOOLFENDEN, E. ; DAVIES, G.: *Einsatz einer Micro-Chamber zur Untersuchung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC)*. <http://www.labo.de/analyseninstrumente/Instrumentelle-Analytik-Fachbeitrag-Einsatz-einer-Micro-Chamber.htm>, 2010. – [Online; Zugriff 05-06-2013]
- [82] *DIN ISO 16000-6 (Hrsg.): Innenraumluftverunreinigung Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf TENAX TA®, thermische Desorption und Gaschromatographie mit MS/FID (ISO 16000-6:2004)*. 2004

- [83] *SIS (Hrsg.): Scientific Instrument Services*. <http://www.sisweb.com/index/referenc/tenaxtam.htm>, 2013. – [Online; Zugriff 30-06-2013]
- [84] *DIN EN ISO 2114 (Hrsg.): Berichtigung 1:2006-11: Kunststoffe (Polyester) und Beschichtungsstoffe (Bindemittel) - Bestimmung der partiellen Säurezahl und der Gesamtsäurezahl (ISO 2114:2000); Deutsche Fassung EN ISO 2114:2000, Berichtigungen zu DIN EN ISO 2114:2002-06; Deutsche Fassung EN ISO 2114:2000/AC:2005*. 2006
- [85] FISCHER, H.: *Wohngift-Analytik: Bestimmung von Aldehyden in Innenräumen mittels HPLC*. <http://www.baselland.ch/Umweltschutz-Energie.274389.0.html>, 2003. – [Online; Zugriff 05-06-2013]
- [86] *DIN EN ISO 2360 (Hrsg.): 2004-04: Nichtleitende Überzüge auf nichtmagnetischen metallischen Grundwerkstoffen - Messen der Schichtdicke - Wirbelstromverfahren (ISO 2360:2003); Deutsche Fassung EN ISO 2360:2003*. 2004

Anhang

1 Herstellerangaben zu den Filmbildnern

CHS-ALKYD S 652 NN 70

1. Product characteristic

CHS-ALKYD S 652 NN 70 is 70 % solution of alkyd resin modified with 65 % soya bean oil in dearomatised white spirit with flash point over 62°C.

2. Usage

Used for air-drying topcoats designed for exterior and used for wood and metal in the civil engineering.

3. Product properties

Viscosity (23 °C)	9,0 – 11,0	Pa.s	DIN 53015
Flow time (50% sol. in dearomatised WS with higher boiling point, cup 4/20 °C)	30 - 60	s	PND 32-3500-04
Non-volatile substances (2h/130 °C)	68 – 72	%	ISO 3251
Acid value	Max. 7	mg KOH/g	ISO 2114
Colour	Max. 8	mg l ² /100 cm ³	DIN 6162

COATING RESINS

TECHNICAL DATA

GELKYD 367 WD 65

SALES SPECIFICATION

Non-volatile content, % @ 125°C
(ISO 3251) 64 – 66

Viscosity, 40°C, mPa.s
(measured @ 2,500 sec⁻¹) -ISO 3219) 450-550

Colour, Gardner scale
(ISO 4630) ≤8

Acid value, mg KOH/g
(ISO 2114) ≤10

OTHER PROPERTIES

Volatile Low aromatic white spirit

Flash point, °C
(ISO 3679) 41 (typical)

Density at 25°C
(ISO 2811) 0.94

Type of fatty acid Linoleic rich

Fatty acid content, % 65

ICI Gel Strength @ 5 poise
(CV 1.3.1:17) 180-220 g/cm

Note: Acid value quoted relative to solid resin

Uralac AD97
DSM

Product Data Sheet

DSM Product

Long-oil alkyd resin based on linoleic rich fatty acids

Delivery form
Solid

Applications

- Stains
- Decorative application
- Wood oils for garden furniture

Principal properties

- Brushability
- Outdoor durability
- Penetration
- Increase of solid content

Dilutability

White spirit	complete
Xylene	complete
Isoparaffinic solvent	complete
n-Butanol	insoluble

Compatibility

Long-oil alkyds	complete
Medium-oil alkyds	limited
Modified alkyds	limited
Linseed stand oil 30 dPa.s	limited
Rosin maleic resins	limited

Recommendations on formulation and use
In paint formulations the usual pigments and/or extenders may be used.

Product specifications

Property	Range	Unit	TM
Viscosity, 23°C	2.0 – 3.0	Pa.s	2013
Colour, Gardner	max. 7	-	2017
Appearance	clear	-	2205
Acid value, on solid	6 - 13	mg KOH/g	2401

Remarks
TM 2013: cond. spindle Z3/100/23°C

Other product data

Property	Value	Unit	TM
Oil length	appr. 83	%	-
Type of fatty acids	Linoleic rich	-	-
Phthalic acid content	appr. 8	%	-
Density, 23°C	appr. 1010	kg/m ³	2160
Flash point	appr. 100	°C	2600

Drier system
For proper drying characteristics it is recommended to use (weight % metal on solid resin):

Cobalt drier	0.06 - 0.07 %
Calcium drier	0.1 - 0.2 %
Zirco drier	0.5 - 0.8 %

Storage guidelines
The resin should be stored indoors in the original, unopened and undamaged containers in a dry place at storage temperatures between 5°C and 30°C. Exposure to direct sunlight should be avoided.

Shelf life
Under the stipulated storage conditions, the anticipated shelf-life is 360 days from last quality control date, as stated in the Certificate of Analysis.

Material safety
A material safety data sheet of the products is available on request.

Test methods
Test methods (TM) referred to in the tables are available on request.

2 Ausgewählte Messwerte

Chemische Trocknung

Emission im dynamischen System

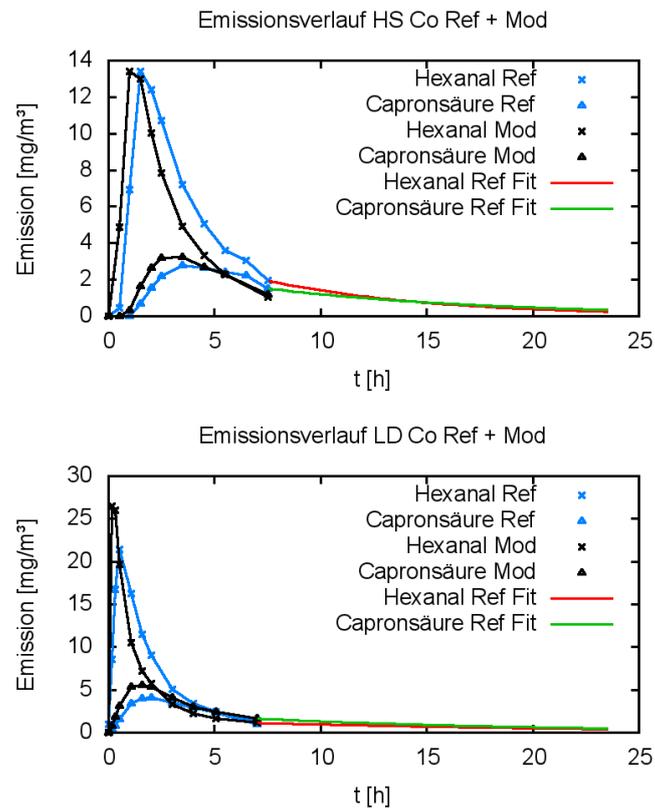


Abbildung 6: Emissionsverlauf HS Co und LD Co Ref + Mod

Gesamtemission der Referenz und Modifikationen

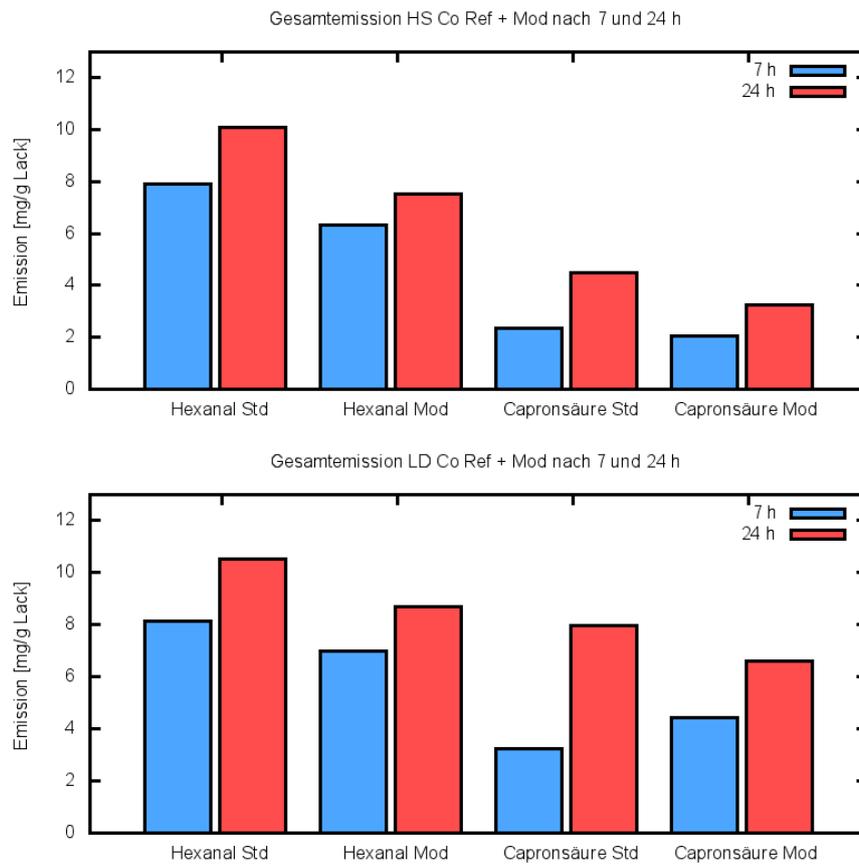


Abbildung 7: Gesamtemission von HS + LD Co nach 7 und 24 h bei 40°C in der Mikro-Kammer

Massentransfer und Diffusion

Vergleich beider Bestimmungsverfahren

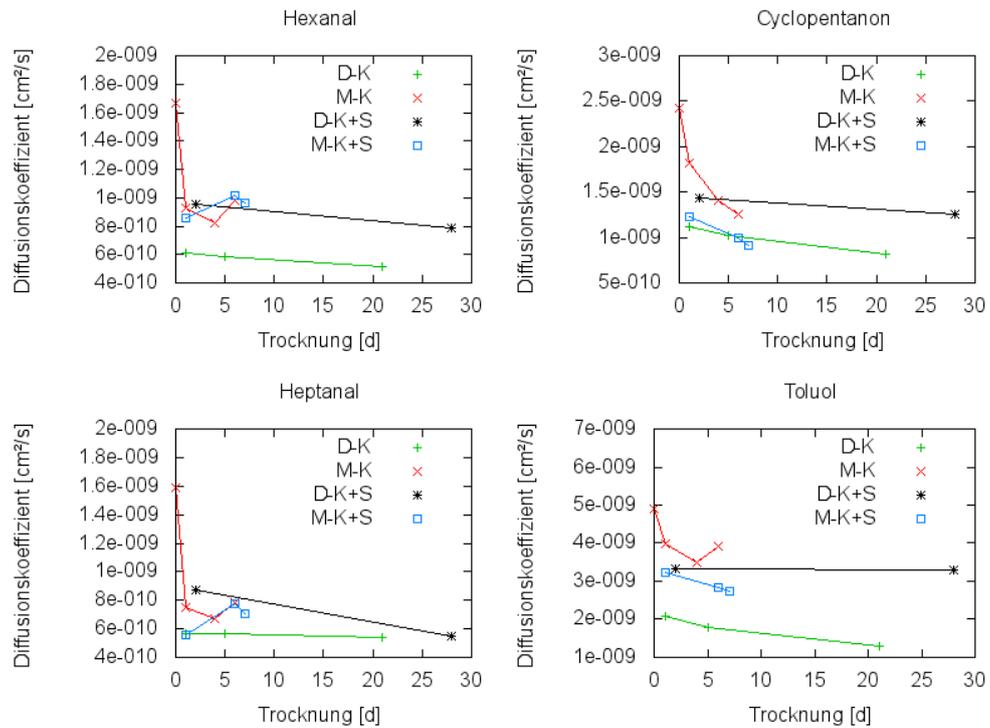


Abbildung 8: Vergleich der DK der Analyten im HS Mn bestimmt mit der Diffusions-Kammer (D-K) und der Mikro-Kammer (M-K) bei 40°C

3 Ausgewählte Kalibrierungen

TD-GC/MS

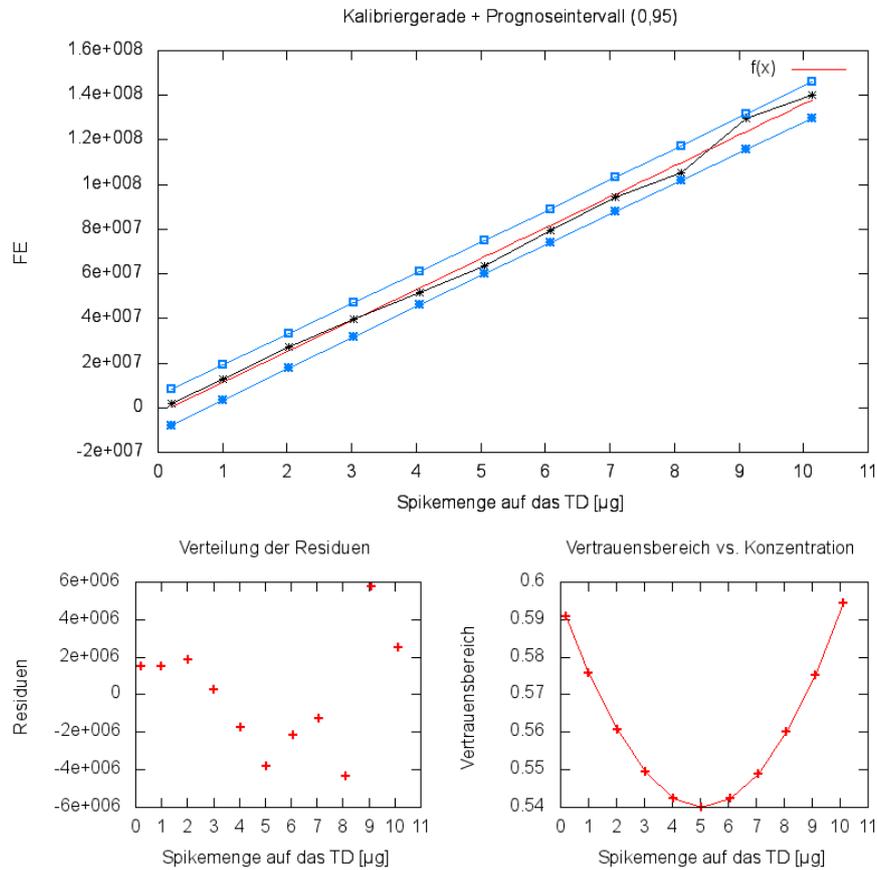


Abbildung 9: Kalibrierung Hexanal

Mit einer Steigung von $1,39 \times 10^7$ und einem Achsenabschnitt von $-2,64 \times 10^6$. Nach Mandel liegt eine lineare Kalibrierung vor und die Kalibrierung ist nach Grubbs frei von Ausreißern. Die Absicherung des unteren Arbeitsbereiches ist ab $0,94 \mu\text{g}$ gegeben. Die Verteilung der Residuen zeigt kein Muster auf.

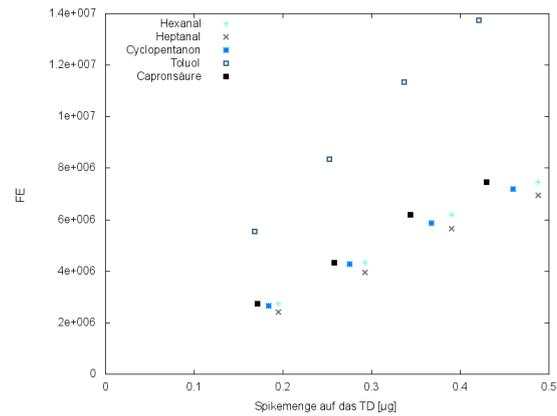


Abbildung 10: Kalibrierung der Analyten an der TD-GC/MS

Tabelle 6: Ergebnisse der Kalibrierung der Analyten an der TD-GC/MS

Analyt	Achsenab.	Steigung	Korrel.-koef.
Hexanal	-4,28e5	1,64e7	0,9953
Heptanal	-6,30e5	1,57e7	0,9977
Toluol	9,42e4	2,99e7	0,9981
Cyclopentanon	-3,53e5	1,81e7	0,9980
Capronsäure	-4,28e5	1,86e7	0,9953

HS-GC/FID

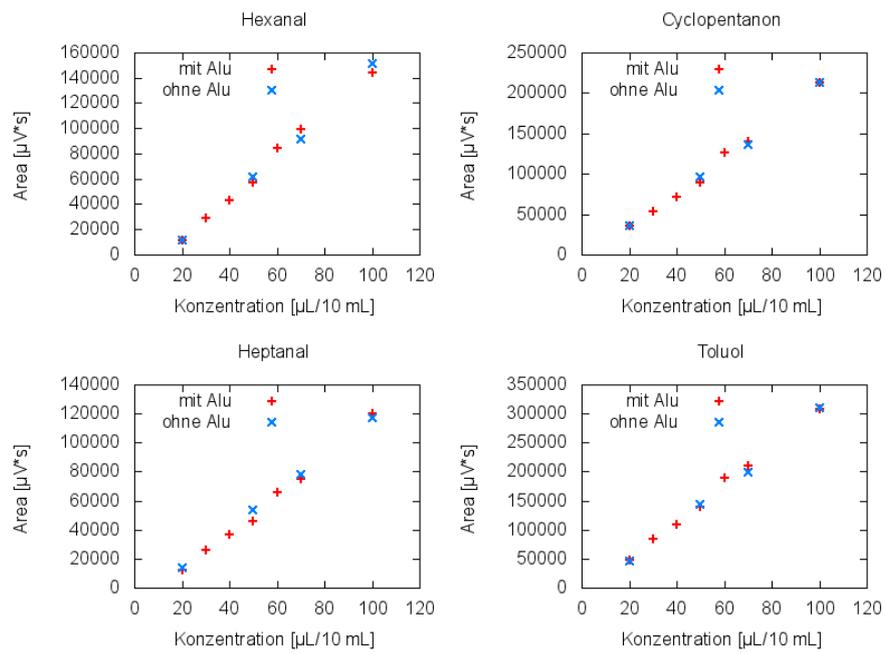


Abbildung 11: Kalibrierung der Analyten

DNP-H-HPLC/DAD

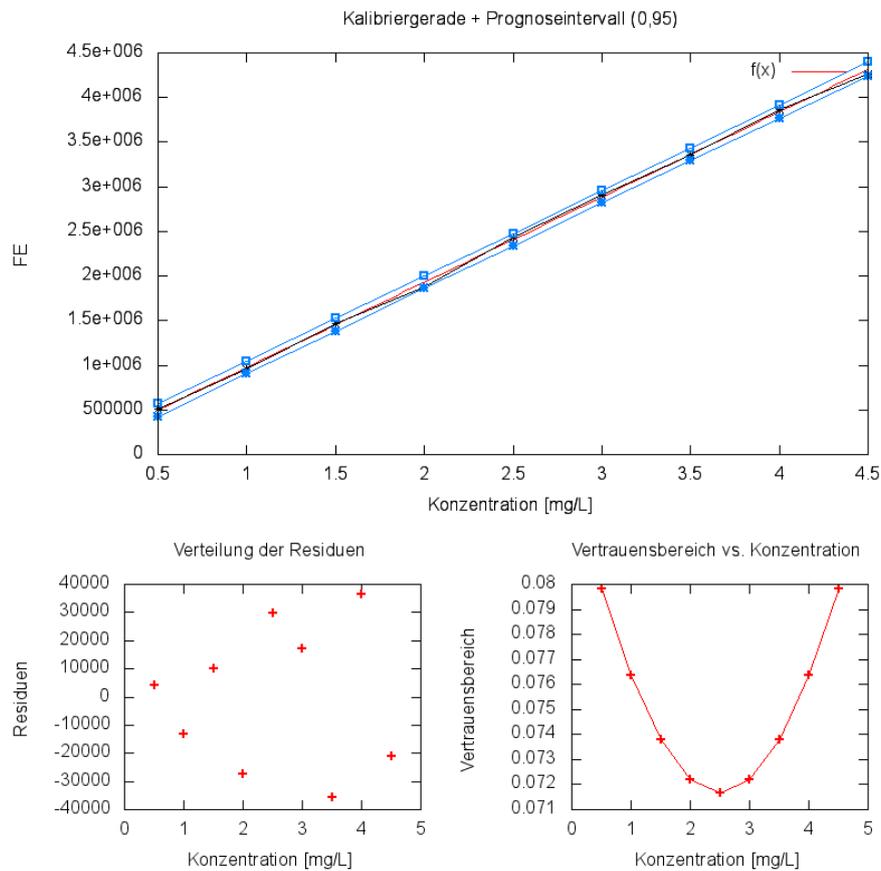


Abbildung 12: Kalibrierung Hexanal

Mit einer Steigung von $9,55e5$ und einem Achsenabschnitt von $2,16e4$. Nach Mandel liegt eine lineare Kalibrierung vor und die Kalibrierung ist nach Grubbs frei von Ausreißern. Die Absicherung des unteren Arbeitsbereiches ist ab $0,13\mu\text{g}$ gegeben. Die Verteilung der Residuen zeigt kein Muster auf.

4 Geräte und Parameter

Probenvorbereitung

Profilraketstab

Zum Auftragen der Lacke auf das Substrat Alufolie kommen Profilraketstab für ein Schichtdicke von 40 - 80 μm von MTV Messtechnik zum Einsatz.

Locheisen

Um definierte und konstante Flächen der Proben zu erhalten, wird die Alufolie mittels verschiedener Locheisen mit Innendurchmessern von 28 - 40 mm ausgestochen.

Verteilungskoeffizient

Im linken Bild der Abbildung 13, Seite 153 ist der Aluminiumblock abgebildet, in dem mittels Heizplatte und Temperatur-Regler eine konstante Temperatur von 40°C eingestellt werden. Mit einem PC-Lüfter wurde von oben ein leichter Luftstrom in Richtung der Öffnungen eingestellt, damit sich keine Senken in den Vials ausbilden.

Der im rechten Bild der Abbildung 13, Seite 153 dargestellte Tube Conditioner (TC-20) kann durch Verwendung von Schläuchen und Kanülen zum Spülen der Headspace-Vials mit Stickstoff in seiner Funktion erweitert werden.

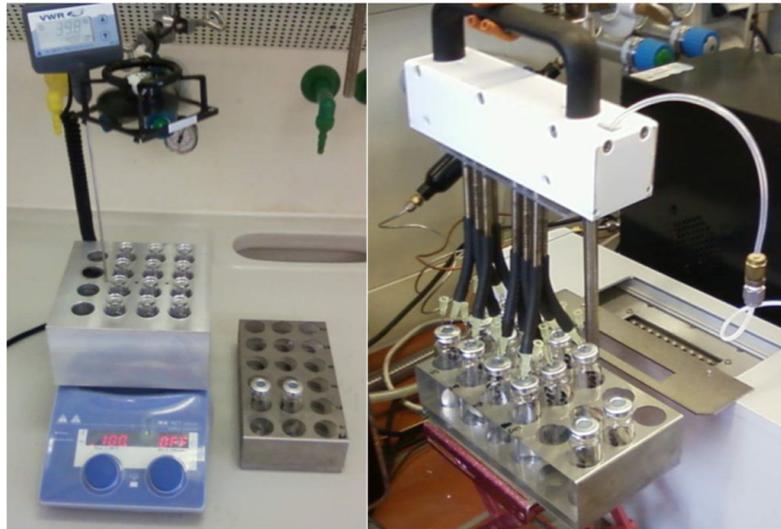


Abbildung 13: links: Heizblock zur Trocknung der Proben im Headspace-Vial bei 40°C; rechts: Konditionierung der Proben im Headspace-Vial unter Stickstoffstrom mittels modifiziertem Tube Conditioner

Aluschale

Zur gravimetrischen Analyse der Lackproben und Vermeidung von Kammerkontaminationen werden Universal-Aluminiumschalen mit Rand (15 mL, 44/40 mm) von neoLab eingesetzt. Um die Passgenauigkeit für die Mikro-Kammer zu gewährleisten, wird der Rand mit einer Schere abgeschnitten.

Probenahme

Blasenzählrohr

Ein Blasenzählrohr mit zwei verschiedenen Glaszylindern wurde eingesetzt, um sämtliche Zuleitungen und Auslässe der verwendeten Kammern einzustellen und regelmäßig zu kontrollieren. Die Genauigkeit ist mit 1/60 des Zylindervolumen angegeben.

Thermodesorptionsröhrchen

Verwendete Röhrchen: Tenax[®] TA Stainless Steel von Supelco Analytical. Cat. No.: 28947-U.

DNPH-Kartuschen

Zum Einsatz kommen Kartuschen mit unterschiedlichen Kapazitäten von Supelco Analytical.

Für die Versuche in der:

- Prüfkammer: LpDNPH S10 (21014 A) und
- Mikro-Kammer: LpDNPH H30.

Derivatisierungsmittel

Die Fettsäurespektren der Triglyceride und der Filmbildner werden durch Umesterung mit Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH) 0,2 M in Methanol (Art. Nr. 370215-101) von CS CHROMATOGRAPHIE SERVICE erhalten.

Kalibrierung

Die angesetzten Standard - und Kalibrierlösungen der Analyten wurden zum einen per Hand als auch automatisch mittels CTC CombiPAL in die Headspace-Vials und in die Thermodesorptionsröhrchen über die Beladungsstation injiziert.

Beladungsstation Beladungsstation für Thermodesorptionsröhrchen von SIM.

Mikroliter-Spritze Serie 700 MICROLITER[®] - Spritze von Hamilton, Volumen: 10 μ L.

CTC CombiPAL Damit die Proben automatisch verarbeitet werden können, wurden bestehende Makros in der Steuersoftware Cycle Composer umgeschrieben und die Beladungsstation innerhalb des CTC CombiPAL installiert.

Mikro-Kammer

MicroChamber / Thermal Extractor: $\mu - CTE$ von Markes

Tube Conditioner

Tube Conditioner TC-20 von Markes

Diffusions-Kammer**Klimaschrank**

WTC Binder Typ: BFEK 115

GC-Systeme**GC-MS**

- Thermal Desorber, Turbo Matrix 350 von Perkin Elmer

Tabelle 7: Einstellungen am Thermal Desorber Turbo Matrix 350 von PerkinElmer

Temperatures (°C)	Times (min.)	Options	Pneumatics
Tube: 280	Tube Desorb: 10.0	Inlet Split: On	Outlet Split (mL/min): 50
Transfer Line: 200	Trap Hold: 5.0	Outlet Split: On	Tube Desorb (mL/min): 40
Valve: 250	Cycle: 42.0	Split Mode: Flow	Column (kPa): 65.0
Trap Low: -30	Purge: 10	Dry Purge: ON	Col/Trap Desorb (kPa): 65.0
Trap High: 280	Trap Desorb: 5.0		Column Mode: Pressure
Trap Rate (°C/s): 40			

- Gaschromatograph, Clarus 500 von Perkin Elmer

Verwendete Trennsäule: RTX[®]-200 von Restek.

Die funktionelle Gruppe der Säule ist ein quer vernetztes Trifluorpropylmethylsiloxan und gehört zu den mittelpolaren Phase. Einsatzgebiet ist die Trennung von Alkoholen, organischen Lösungsmitteln, Ketonen und Glykolen.

Temperaturprogramm des Ofens:

Starttemperatur: 40 °C für 0,00 min

Rampe1: 3,0 °C/min bis 70 °C, halten für 0,00 min

Rampe2: 5,0 °C/min bis 100 °C, halten für 0,00 min

Rampe3: 40,0 °C/min bis 200 °C, halten für 2,00 min

- Mass Spectrometer, Clarus 500 von Perkin Elmer

Solvent Delay: 0.0 - 0.2 min; Scan Time 0 - 20 min; Ionization EI+

Mass (m/z): 30 - 300; Data: Centroid; Scan Time: 0.2 sec

GC-FID I

- Headspace Sampler HS-40 von PerkinElmer

Tabelle 8: Einstellungen am HS-40 von PerkinElmer

Temperatur (°C)	Zeiten (min.)
Probe: 40	GC Zyklus: 17.0
Nadel: 45	Thermo. Zeit: 60.0
Transfer: 50	Druckaufbau: 1.0
HS-Betriebsart:	Injektionszeit: 0.09
konstant	Verweilzeit: 1.0
Druck: 120 kPa	

- Gaschromatograph, AutoXL mit Flammenionisationsdetektor von Perkin Elmer

Injektor-Druck: 90 kPa; -Temperatur: 100°C

Trennsäule: FS-Supreme-5ms (5 % Phenylpolysilphenylsiloxan)

Temperaturprogramm des Ofens:

Starttemperatur: 50 °C für 4,00 min

Rampe1: 40,0 °C/min bis 250 °C, halten für 1,00 min

GC-FID II

Gaschromatograph, GC2010 von Shimadzu mit Flammenionisationsdetektor und wahlweise Flüssiginjektion mittels AOX20i von Shimadzu oder Headspace Sampler HS-110 Trap von PerkinElmer.

Trennsäule: OPTIMA FFAP (Polyethylenglykol-2-nitroterephthalsäureester)

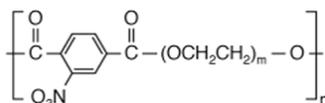


Abbildung 14: GC-Trennsäule Optima FFAP

HPLC-System

Zur Analyse der DNPH-Derivate: „Elite LaChrom“ der Firma VWR International.

Gerätebezeichnung

- VWR Hitachi L-2130 Pump
- VWR Hitachi L-2200 Auto-Sampler
- VWR Hitachi L-2300 Column Oven

Verwendete Säule: Multo High 100 RP 18 – 5μ Säule; Abmessungen: 125 * 4,6cm;

Säulenartikelnummer: 5861172; Ch.: 080253; Säulenummer: 2210-09

- VWR Hitachi L-2455 Diode Array Detector

Alle Analysen erfolgten isokratisch mittels eines vor gemischten Eluenten, bestehend aus 80 % Acetonitril : 20 % Wasser (v/v) bei einem Fluss von 1 mL/min. Die Injektionsschleife hat ein Volumen von 20 μ L.

Nullluftgenerator

Zur katalytischen Reinigung der Luft von Kohlenwasserstoffen bei 420 °C für die Kammer-Systeme: Mikro-Kammer und Prüf-Kammer.

Typ: Zero Air Generator von SCC Engineering Germany

UHP - 50 ZA; S/N: 00143; max. Flow: 5 L / min

Dry Recorder

B. K. DRYING RECORDER von Sheen mit 6 Bahnen

Ser. no. 105164/1; Ref. BK - 3

Mikro-RFA

Bruker M4

Schichtdickenmessgerät

FischerScope[®] MMS[®] PC

Multi Measuring System (Fischer)

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt habe und alle verwendeten Hilfsmittel sowie Quellen vollständig angegeben sind. Weiterhin versichere ich, dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät zur Prüfung vorgelegen hat, sie noch nicht veröffentlicht worden ist und mit der Veröffentlichung der Dissertation bestehende Schutzrechte nicht verletzt werden.

Der Inhalt der Promotionsordnung ist mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Frau Prof. Dr. Monika Bauer und Herr Prof. Dr. Klaus Schlitter betreut worden.

Robert Brezina