

Stanovení isokyanátů v polyuretanech

Bc. Dagmar VALERIÁNOVÁ

Diplomová práce
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Dagmar VALERIÁNOVÁ**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Téma práce: **Stanovení izokyanátů v polyuretanech**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši z oblasti přípravy polyuretanů, metodik stanovení izokyanátů a legislativy pro hodnocení zdravotní nezávadnosti polyuretanů
2. Provedte stanovení izokyanátů, používaných pro výrobu polyuretanů, metodou kapalinové chromatografie ve vybraných vzorcích
3. Získané výsledky zpracujte a proveďte objektivní zhodnocení s ohledem na dosažené limity stanovení
4. Navrhněte pracovní předpis s ohledem na konkrétní přístrojové vybavení



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

dle doporučení a pokynů vedoucího DP


Vedoucí diplomové práce: **Ing. Eva Vondrušková**

ITC a.s.


Datum zadání diplomové práce: **17. října 2005**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2006**

Ve Zlíně dne 7. února 2006



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
děkan



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Úkolem diplomové práce bylo ověření metodik, zabývajících se jednak stanovením nejvyššího přípustného množství zbytkové látky v materiálu nebo výrobku vyjádřené jako celkový obsah NCO v mg/kg (QM) dle hygienické směrnice 38/2001 Sb. v platném znění, a jednak ověřením hygienického limitu emisí volných isokyanátů v mg/m³ uvolněných z PUR pěny v návaznosti na hygienický limit dle Nařízení vlády č. 178/2001 Sb. v platném znění.

Dalším krokem pak bylo ověření metodik na reálných vzorcích, u nichž bylo nutno zjistit, zda v polyuretanových výrobcích, používaných pro styk s potravinami a pokrmy nezůstávají zbytkové isokyanáty a zda při zvýšených teplotách (např. při oslunění nebo v blízkosti topidel) nedochází k uvolňování isokyanátů z vyrobených PUR pěn, používaných v uzavřeném prostoru (např. automobilový průmysl aj.), do ovzduší.

Vzorky i standardy byly dle použité metodiky derivatizovány a výsledné deriváty byly analyzovány pomocí HPLC s UV a fluorescenční detekcí. Pomocí externí kalibrace byl vyhodnocen obsah hodnocených isokyanátů. Pro hodnocení isokyanátů ve vzdušíně byly vzorky v uzavřeném prostoru zahřívány po určitou dobu a po převedení na stabilní derivát (po nasamplování na filtr ze skleněných vláken, který je pokryt derivatizačním činidlem) byly deriváty analyzovány pomocí HPLC dle popsané metodiky.

Z výsledků měření vyplývá, že použité metodiky byly vhodné pro hodnocení isokyanátů ve hmotě i vzdušíně. V žádném ze vzorků poskytnutých ke zkouškám nebyla zjištěna přítomnost nadlimitních volných isokyanátů.

Klíčová slova: Isokyanáty, PUR, LC

ABSTRACT

The aim of this diploma work was to develop the methods for determination of the rest of chemical compound in the material expressed as total content NCO in mg/kg (QM) according to the Czech Ministry of Health Decree No. 38/2001 Coll. – “Hygienic requirements for materials intended to come into contact with foodstuffs“ as amended. The second aim of this diploma work was to determine the emissions of free isocyanates in mg/m³ from the PUR foam according to the hygienic limit requirements of the Regulation No. 178/2001 Coll. as amended.

The second step of this work was determination of the isocyanates residues in the real samples of polyurethane articles intended into the direct contact with the foodstuffs and determination of isocyanates emissions from the PUR foams used in bounded space (e.g. car industry), at higher temperatures (sunshine, in places close to the heating device).

The samples together with the standards were prepared according to the method and measured by means of HPLC UV and fluoresce detection after the derivatisation. The content of the isocyanates was calculated using the method of external calibration. For determination of isocyanates in the air the samples were incubated in bounded space for the certain time and after the derivatisation (on the glass fibres filter with the derivatisation agent) analysed by means of HPLC according to the developed method.

From the obtained test results is clear, that the used developed methods for determination of isocyanates in the mass and also in the air were suitable for this purpose. In non of the tested samples the excess amount of free isocyanates was found.

Keywords: Isocyanates, PUR, LC

Děkuji vedoucí diplomové práce Ing. Evě Vondruškové za pomoc, odborné vedení a neustálý zájem, se kterým sledovala moji práci, pracovníkům Institutu pro testování a certifikaci za vytvoření výborných pracovních podmínek, a také všem, kteří mi při mé práci pomohli radou, či skutkem.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího diplomové práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uvedena jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně, 28. 4. 2006

.....

podpis

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 LEGISLATIVA	11
1.1 HODNOCENÍ ISOKYANÁTŮ VE VÝROBCÍCH VE STYKU S POTRAVINAMI A POKRMY	11
1.2 HODNOCENÍ ISOKYANÁTŮ V OVZDUŠÍ	12
2 VÝCHOZÍ SUROVINY	14
2.1 PŘÍPRAVA TOLUYLENDIISOKYANÁTU (TDI).....	14
2.1.1 Nitrace	14
2.1.2 Hydrogenace.....	15
2.1.3 Fosgenace	16
2.1.4 Varianty a alternativy procesu.....	16
2.2 PŘÍPRAVA DIFENYLMETAN DIISOKYANÁTU (MDI).....	17
3 PŘÍPRAVA PUR	19
4 KAPALINOVÁ CHROMATOGRRAFIE	21
II EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
5 STANOVENÍ ZBYTKOVÝCH ISOKYANÁTŮ VE HMOTĚ	29
5.1 MOBILNÍ FÁZE	29
5.2 PŘÍPRAVA DERIVATIZAČNÍHO ČINIDLA	29
5.3 PŘÍPRAVA DERIVATIZAČNÍHO ROZPOŠTĚDLA.....	30
5.4 PŘÍPRAVA STANDARDŮ.....	30
5.5 PŘÍPRAVA JEDNOTLIVÝCH ISOKYANÁTOVÝCH DERIVÁTŮ	32
5.6 PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ.....	32
5.7 METODIKA LC STANOVENÍ.....	32
5.8 STANOVENÍ NEJVYŠŠÍHO PŘÍPUSTNÉHO MNOŽSTVÍ ZBYTKOVÉ LÁTKY V MATERIÁLU NEBO VÝROBKU VYJÁDŘENÉ JAKO CELKOVÝ OBSAH NCO	33
5.9 PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO STANOVENÍ	33
5.10 ANALÝZA POMOCÍ KAPALINOVÉ CHROMATOGRRAFIE S UV A FLUORESCENČNÍ DETEKČÍ	33

6	STANOVENÍ ZBYTKOVÝCH ISOKYANÁTŮ VE VZDUŠINĚ	35
6.1	MOBILNÍ FÁZE	35
6.2	PŘÍPRAVA STANDARDŮ.....	35
6.3	PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ.....	37
6.4	METODIKA LC STANOVENÍ.....	37
6.5	STANOVENÍ HYGIENICKÉHO LIMITU V OVZDUŠÍ	37
6.6	PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO STANOVENÍ	37
6.7	ANALÝZA POMOCÍ KAPALINOVÉ CHROMATOGRFIE S UV A FLUORESCENČNÍ DETEKCI	39
7	VÝSLEDKOVÁ A DISKUZNÍ ČÁST.....	40
7.1	VÝSLEDKY MĚŘENÍ ZBYTKOVÝCH ISOKYANÁTŮ VE HMOTĚ.....	41
7.2	VÝSLEDKY MĚŘENÍ ZBYTKOVÝCH ISOKYANÁTŮ VE VZDUŠINĚ	46
	ZÁVĚR	53
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	54
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	56
	SEZNAM OBRÁZKŮ	57
	SEZNAM TABULEK.....	58
	SEZNAM PŘÍLOH.....	59

ÚVOD

Rozvoj chemie a chemické technologie přispěl rozhodující mírou k civilizačnímu pokroku. Vysoký výnos našeho zemědělství by byl nemožný bez umělých hnojiv a pesticidů. Zvládnutí mnoha chorob by nebylo myslitelné bez synthesy nových vysoce účinných léčiv. Chemie zpříjemňuje náš každodenní život a my si to většinou ani neuvědomujeme. Chemizace života má však i negativní důsledky nejen pro životní prostředí, nýbrž i pro zdraví obyvatelstva. Rozsah těchto škod je velice nesnadné odhadnout. Značnou část škodlivých účinků dnes používaných chemických látek neznáme, protože některé účinky se projevují až po dlouhé, zpravidla mnohaleté době.

V našem státě byly zavedeny nejvyšší přípustné koncentrace toxických látek ve vzduchu, vodě, potravinách, případně předmětech přicházejících do styku s potravinami, pokrmami a vodou i v pracovním ovzduší. Isokyanáty jsou obecně známé jako toxické látky. Jejich akutní působení vede k potížím dýchacích cest, zhoršení funkce ledvin, jater a centrálního nervového systému. Isokyanáty a v ještě větší míře diisokyanáty jsou silně dráždivé a senzibilizující látky. Z diisokyanátů je pro člověka nejnebezpečnější hexametylendiisokyanát (HDI), o něco méně toluylendiisokyanát (TDI), ještě méně nebezpečný je difenylmetandiisokyanát (MDI). Některé isokyanáty sice nedráždí, avšak vyvolávají stav podobný horečce svářečů (např. trifenylmetantriisokyanát).

Isokyanáty jsou vysoce reaktivní látky s charakteristickou skupinou NCO, které se používají při výrobě plastů na bázi polyuretanů a vyskytují se v různých průmyslových odvětvích, od výroby barev až po elektronický průmysl, kde jsou důležité pro izolaci vodičů, dále se používají např. na výrobu ohebných trubic, které jsou vhodné pro transport různých potravinářských produktů. Polyuretany vznikají polyadiční reakcí mezi polyisokyanáty, které reagují s aktivním vodíkem látek bohatých na hydroxylové skupiny (např. glykoly, polyestery, polyethery). Polyuretany lineární se používají jako laky, lepidla, rychlolisovací hmoty, vstřikovací hmoty apod.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 LEGISLATIVA

1.1 Hodnocení isokyanátů ve výrobcích ve styku s potravinami a pokrmy

Dnem 1. ledna 2001 nabyl v naší legislativě účinnosti klíčový zákon pro oblast hygieny a zdravotní nezávadnosti, zákon 258/2000 Sb. ze dne 14.7. 2000 o ochraně veřejného zdraví. 19. srpna 2005 byl tento zákon novelizován zákonem 392/2005 Sb. Tento zákon zásadním způsobem mění organizaci ochrany veřejného zdraví a státního zdravotního dozoru stanovením soustavy orgánů ochrany veřejného zdraví a vymezením jejich kontrolních a rozhodovacích pravomocí. Přesouvá zodpovědnost na výrobce, dovozce příp. distributory výrobků a materiálů pro styk s potravinami a pitnou vodou. Výrobci nebo dovozci zákon ukládá v § 26, odst. (1) písm. b) až d) povinnost zajistit shodu vlastností výrobků s prováděcími předpisy pro výrobky určené pro styk s potravinami. Prováděcí vyhláškou je pak Vyhláška MZd č. 38/2001 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na výrobky, které jsou ve svém konečném stavu určeny pro styk s potravinami a pokrmy nebo které jsou ve styku s potravinami a pokrmy a jsou pro tento účel určeny, (dále jen "výrobky určené pro styk s potravinami"). Tato vyhláška navazuje na evropské směrnice pro materiály přicházející do styku s potravinami, které byly v roce 2004 novelizovány a shrnuty do jedné směrnice, 2004/19/ES ze dne 1. března 2004, kterou se doplňuje směrnice 2002/72/ES týkající se plastů a výrobků z plastů přicházejících do styku s potravinami. Novela vyhlášky MZd č. 38/2001 Sb. Vyhláška č. 186/2003 Sb. ze dne 9. června 2003 o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmy pak už přímo navazuje na tuto evropskou směrnici, zejména doplňuje přílohu č. 3, kde je pozitivní seznam monomerů, přísad a jiných výchozích látek, které mohou být použity pro výrobu výrobků z plastů. U těchto vyjmenovaných látek může být použití omezeno limitem, který je vyjádřen buď jako QM, což je nejvyšší přípustné množství zbytkové látky v materiálu nebo ve výrobku, anebo SML, což je specifický migrační limit v potravině nebo potravinovém simulantu, vyjádřený v mg na kg potravin nebo potravinového simulantu.

Při výrobě PUR se používají jako výchozí látky isokyanáty. Použití těchto výchozích látek je povoleno evropskou směrnicí 2002/72/EC a Vyhláškou 38/2001 Sb. v platném znění Vyhlášky 186/2003 Sb., kde je použití omezeno QM - nejvyšším přípustným množstvím zbytkové látky v materiálu nebo ve výrobku. Pro isokyanáty QM(T) – což je přípustné množství zbytkové látky pro určitou skupinu látek v konečném výrobku vyjádřeno jako NCO. Vzhledem k použití PUR pro výrobky přicházející do styku s potravinami, je nutno pro zkoušení výrobků a materiálů tohoto typu připravit metodiku pro hodnocení zbytkového množství isokyanátů ve výrobku.

1.2 Hodnocení isokyanátů v ovzduší

Nařízení vlády č. 178/2001 Sb. ze dne 18. dubna 2001, kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví zaměstnanců při práci, ve znění nařízení vlády č. 523/2002 Sb. Nařízení vlády je zpracováno podle Direktiv EU. Tímto nařízením se stanoví v souladu s právem Evropských společenství rizikové faktory pracovních podmínek, jejich členění, hygienické limity, způsob jejich zjišťování a hodnocení, minimální rozsah opatření k ochraně zdraví zaměstnanců, rozsah a hygienické požadavky na pracovní prostředí a pracoviště. Nejvyšší přípustné koncentrace a přípustné expoziční limity chemických látek, jakož i zásady pro stanovení přípustných expozičních limitů směsí chemických látek a dále základní zásady hodnocení inhalační expozice a strategie měření škodlivin v pracovním ovzduší jsou upraveny v příloze č. 2 k tomuto nařízení. Přípustné expoziční limity (PEL) jsou celosměnové časově vážené průměry koncentrací plynů, par nebo aerosolů v pracovním ovzduší, jímž mohou být vystaveni zaměstnanci při osmihodinové pracovní směně bez poškození zdraví. Nejvyšší přípustné koncentrace (NPK) chemických látek pracovním ovzduší jsou koncentrace, jímž nesmí být zaměstnanec vystaven v žádném časovém úseku směny.

PUR pěny se používají např. v nábytkářství (sedací soupravy, matrace) a v automobilovém průmyslu (vybavení vnitřního interiéru vozidla). Protože hotové výrobky mohou obsahovat škodlivé zbytkové volné isokyanáty, byla připravena metodika pro hodnocení obsahu volných isokyanátů, která je založena na kvantifikaci emisí isokyanátů, uvolněných do uzavřeného prostoru, při maximálně dosažitelné teplotě za podmínek použití. Hygienický limit byl převzat z Nařízení vlády č. 178/2001 Sb. v platném znění.

2 VÝCHOZÍ SUROVINY

Polyuretany jsou unikátní co do šíře palety dosažitelných vlastností a tedy i jejich aplikací. Patří mezi deset objemem výroby největších typů polymerů. Pod pojmem polyuretany rozumíme skupinu polymerů vzniklých reakcí vícefunkčních isokyanátů s polyalkoholy.

Hlavní výchozí surovinou jsou alifatické, ale hlavně aromatické diisokyanáty, dále polyesterové, polyetherové pryskyřice a katalyzátorové systémy potřebné pro regulaci průběhu reakce.

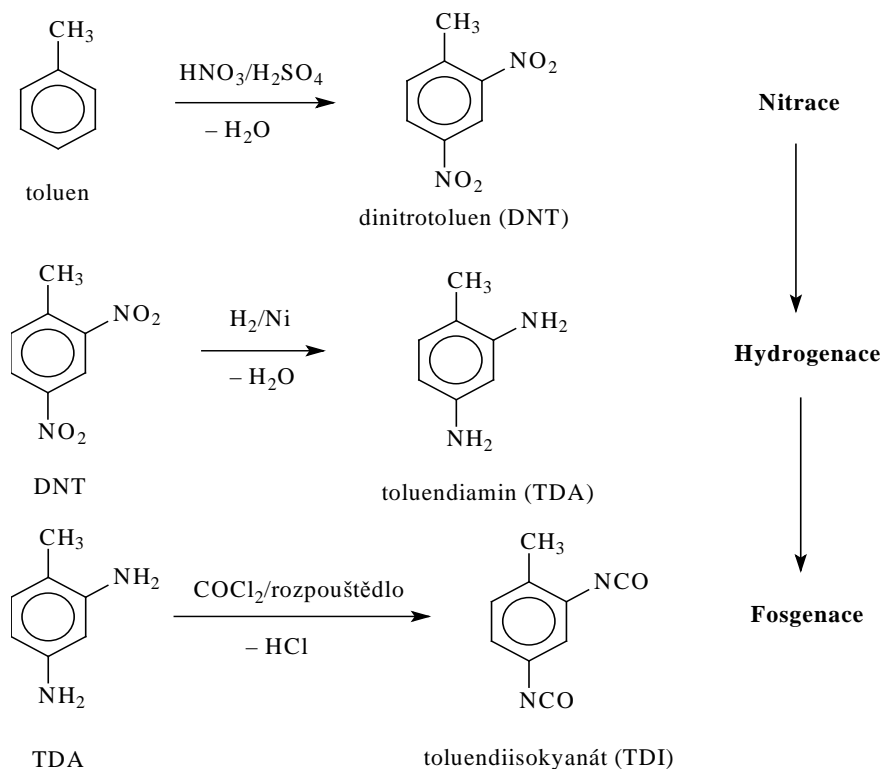
2.1 Příprava toluendiisokyanátu (TDI)

Aromatické isokyanáty se vyrábějí ve vysoce propojených výrobních závodech v nichž zpravidla bývá i výroba fosgenu. TDI se vyrábí z toluenu fosgenovou cestou.

- nitrace toluenu
- hydrogenace dinitrotoluenu na toluendiamin
- fosgenace toluendiaminu na toluendiisokyanát.

2.1.1 Nitrace

První stupeň je reakce v kapalné vodně-organické fázi. V kontinuálním dvoustupňovém pochodu toluen reaguje při 45 – 70 °C s nitrační kyselinou (směs kyseliny sírové, kyseliny dusičné a vody). Tím vzniká jako hlavní produkt směs 2,4- a 2,6-dinitrotoluenů, při čemž vedlejším produktem jsou izomery 2,3 a 3,4. Reakční produkt se oddělí od kyselin v děličce fází. Použitá kyselina se čistí a koncentruje pro opakované použití. Směs dinitrotoluenů se vede do alkalického skrubru, který používá vodu nebo roztok uhličitanu sodného a dále čerstvou vodu a následně se čistí krystalizací. Technická směs dinitrotoluenů se čistí alkalickým praním bez následné krystalizace.



[3]

2.1.2 Hydrogenace

Stupeň 2 je katalyzovaná exotermní reakce v plynné/kapalně/pevné fázi. Dinitrotoluen se redukuje na toluendiamin (TDA) v jedno- nebo vícestupňovém hydrogenačním procesu s kovovými katalyzátory s organickým rozpouštědlem (např. alkoholem) nebo bez něho při reakčních teplotách až 200 °C a tlaku až 8 000 kPa. Při použití dvoustupňového procesu může druhý hydrogenační stupeň pracovat při nižším tlaku a bez rozpouštědla, neboť se může použít kovový katalyzátor (např. Raneyův nikl nebo palladium). Vedlejší reakcí mohou vznikat stopy amoniaku a toluidinů. Je-li v reakční směsi použit isopropylalkohol, reaguje s amoniakem za vzniku isopropylaminu.

Reakční produkt se separuje za vzniku produktového proudu bohatého na TDA, čistí se od zbytku katalyzátoru filtrací nebo odstředováním s následnou destilací s cílem recyklovat rozpouštědlo (bylo-li použito). V dalších destilačních jednotkách se TDA odvodní a rektifikuje na směs 2,4- a 2,6-TDA. Může se oddělovat výše vroucí zbytek, který jde k likvidaci.

2.1.3 Fosgenace

Fosgenace v souvislosti s výrobou TDI je vždycky propojeným systémem, který zahrnuje zařízení na výrobu fosgenu. Proces výroby fosgenu, spočívá v exotermní katalyzované reakci chloru s oxidem uhelnatým v plynné fázi. Používá se několik dalších procesních cest.

Toluendiisokyanát (TDI) se vždy vyrábí reakcí fosgenu s TDA v kaskádě reaktorů. Obvykle se přidává 25 – 50% roztok fosgenu nebo čistý fosgen k 10 – 20% roztoku TDA v inertním organickém rozpouštědle (jako je o-dichlorbenzen). V prvním stupni reakce („studená“ fosgenace) reaguje TDA s fosgenem při nízkých teplotách. Účinného míchání se dosahuje vysokou turbulencí a potenciálně i recirkulací. Výsledná směs karbamylchloridů a hydrochloridů aminů se v „horkém“ reakčním stupni zahřívá s přebytkem fosgenu, dokud nevznikne čirý roztok TDI.

Vedlejší produkt chlorovodík a přebytečný fosgen se při vysoké teplotě odvádějí, aby se předešlo rekombinaci chlorovodíku s TDI. Chlorovodík a fosgen se znovu regenerují. Vyčištěný chlorovodík se může prodávat nebo elektrolyticky oxidovat na chlor pro opětovné použití ve výrobě fosgenu. Z procesních důvodů (mimo jiné prevence vzniku jedovatého hexachlorbenzenu) musí být chlorovodík posílán do elektrolýzy zbaven o-dichlorbenzenu. TDI se čistí frakční destilací. Regenerované rozpouštědlo se může recyklovat. Destilační zbytky se musí likvidovat. Odpadní plyny, které mohou obsahovat určité množství fosgenu, se vedou do zařízení na čištění odpadních plynů (např. hydrolýza ve skrubru pomocí vody nebo NaOH zajišťující 99,9% účinnost odstranění).

2.1.4 Varianty a alternativy procesu

Ve výzkumném a vývojovém měřítku byl TDI vyráběn fosgenací hydrochloridů toluendiaminu. Toluendiaminy se rozpustí v o-dichlorbenzenu a převedou na suspenzi solí vhnáním suchého chlorovodíku. Fosgen pak reaguje se vzniklými hydrochloridy při zvýšené teplotě a silném míchání za vzniku diisokyanátů. Uvolněný HCl se odstraňuje proudem inertního plynu. Zpracování a čištění se provádí frakční destilací.

Selektivita pro TDI může být až 97 % (počítáno na diamin) a celková selektivita pro diisokyanát může být 81 % (počítáno na toluen)

TDI se může vyrábět přímo z dinitrotoluenu karbonylací v kapalně fázi s o-dichlorbenzenem. Hlavní výhodou této cesty je, že se vyhýbá použití fosgenu (které je nežádoucí vzhledem k jeho těkavosti a jedovatosti) jakož i problémům s regenerací odpadů v souvislosti s kyselinou chlorovodíkovou.

Byly vyvinuty jednostupňové postupy založené na reakci mezi dinitrotoluenem a oxidem uhelnatým, byly však opuštěny kvůli drsným reakčním podmínkám. Ty byly nahrazeny dvoustupňovými cestami, používajícími selenový katalyzátor

2.2 Příprava difenylmetan diisokyanátu (MDI)

MDI je surovinou pro výrobu polyuretanových pryskyřic. Vyrábí se fosgenací diaminodifenylmetanu (DADPM). Fosgen se vyrábí kontinuálně z plynného chloru a oxidu uhelnatého na uhlíkovém katalyzátoru a následně se kondenzuje. DADPM se připravuje z formaldehydu a anilinu za katalýzy chlorovodíkem. Po ukončení reakce se chlorovodík neutralizuje louhem sodným; vzniklá solanka se od DADPM oddělí gravitačně a vede se k čištění. Metanol přítomný ve formaldehydu jako inhibitor přechází do vod odpadajících z reakce. DADPM se vypírá vodou k odstranění zbytků soli a stripuje se parou / dusíkem k odstranění zbytků anilinu. Anilin se kondenzuje a uchovává pro další použití při výrobě DADPM. Nekondenzující zbytky z izolace anilinu a výstupní plyny z rektoru se vedou do jednotky čištění plynů.

V sekci fosgenace se fosgen absorbuje do monochlorbenzenu (MCB) a vede se do fosgenačního reaktoru k reakci s DADPM. Reakční plyny obsahují hlavně HCl a fosgen a recyklují se do absorpční kolony. Surová směs MDI se separuje od rozpouštědla MCB ve třech stupních. Nejprve se směs MDI termicky zbaví plynu. Získaný fosgen se vrací do absorpční kolony fosgenační sekce a vytěžený MCB se skladuje pro pozdější opakované použití. Ve druhém stupni se směs MDI purifikuje ve vakuovém systému a dechloruje (odstraní se HCl) stripováním dusíkem. Zde získané plyny se odesílají do jednotky likvidace odpadních plynů. Získaný MCB se skladuje pro pozdější využití. Při recyklaci MCB se

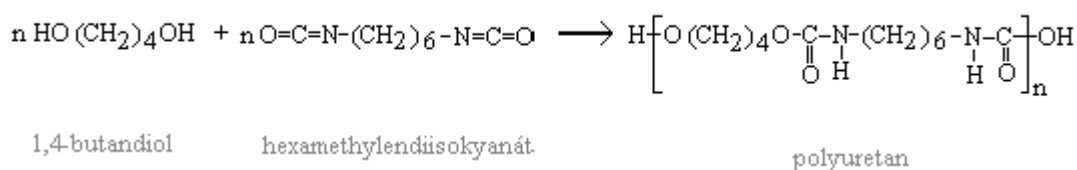
získá i část isokyanátů. Fenyloisokyanát se konvertuje na MDI a těžké podíly, součást polymerních MDI produktů, které obsahují některé MDI izomery. V sekci štěpení se směs MDI štěpí na čistý 4, 4'-MDI, směsné izomery a polymerní MDI (všechny produkty mají použití).

3 PŘÍPRAVA PUR

Objevení polyuretanu je již z doby před 2. světovou válkou. Centrem výzkumu bylo město Leverkusen v SRN, kde probíhal výzkum pod dohledem profesora Dr. Oto Bayera, který byl jeho vynálezcem.

Patentová práva pocházejí z roku 1937, ale teprve po roce 1952 začal rozvoj - nejen výzkumný, ale už i aplikační. Dr. Bayer v roce 1953 založil produkci ve Spojených státech firmou MoBay Chemical Corporation (v současnosti Monsanto Company). Skutečný rozmach nastal s používáním nového typu polyolů na bázi polyéterů. Velká variabilita typů polyéterpolyolů umožnila docílit široké spektrum vlastností různých systémů polyuretanu při přijatelné ceně.

Technicky nejsnáze přístupný a současně nejvýznamnější lineární polyuretan vzniká z hexamethylendiisokyanátu a 1,4-butandiolu. Jeho strukturu lze popsat vzorcem:



Lineární polyuretany se používají na přípravu vláken a filmů. Je to bílá hmota, b.t. 184°C je silně krystalický, tepelně není příliš stálý a při teplotách nad 220 °C se začíná rozpadat na jednotlivé komponenty.

Přibližně 95% produkce polyuretanů je připraveno z aromatických poly- isokyanátů, které jsou reaktivnější i levnější než alifatické. Na přípravu měkkých pěn a některých druhů elastomerů se používá TDI. Je to směs s obsahem 65 – 80 % 2,4 – izomeru a zbytek je 2,6-izomer. MDI slouží také pro přípravu elastomerů a pro polotvrdé a tvrdé integrální pěny. Polyadice je polyreakce a má stupňovitý mechanismus, při kterém se molekuly monomeru, neobsahující dvojně vazby mezi atomy uhlíků, navzájem spojují bez odštěpení molekul vody nebo jiných jednoduchých molekul.

Polyadice je reakce, při které reagují dva různé monomery s různými funkčními skupinami. Jeden monomer musí obsahovat proton (kyselý vodík), který může uvolnit ze

své funkční skupiny (např. skupina OH). Tento uvolněný proton se přesune na druhý monomer a tím dojde ke spojení obou monomerů tento děj se neustále opakuje. Pro polyadici je charakteristický přesun protonu v řetězci. Polyadici se vyrábí látky zvané polyuretany. Polymer vzniklý polyadici má specifické označení polyadukt. Příprava polyuretanu je znázorněna na (*Obr. 1*).



Obr. 1 Příprava polyuretanu [3]

Polyuretan je materiál "programovatelný", podle jeho chemického složení a množství jednotlivých složek může vzniknout řada zcela odlišných typů - od měkkých pěn přes tvrdé pěny až po strukturální PUR pro výrobky stavebního i spotřebního průmyslu, od běžně hořlavého polyuretanu přes samozhášivé typy až po těžko hořlavé až nehořlavé, s teplotní odolností běžnou (120°C) až po teplotně odolné při 300°C. Nevýhodou aromatických diisokyanátů je tendence jejich produktů ke žloutnutí vlivem světla a kyslíku.

PUR pěna přináší výkonný materiál i do oblastí v automobilovém průmyslu ve stavebnictví při výrobě sportovních potřeb, zbraní a dalších spoustu oblastí, kde nahradí díly z hliníku, železa, litiny i dřeva nebo betonu. Je celá řada oblastí, kde PUR pěnu není možné ničím nahradit pro svoje fyzikální a technické parametry je nejučinnější tepelně izolační materiál používaný v praxi desítky let.

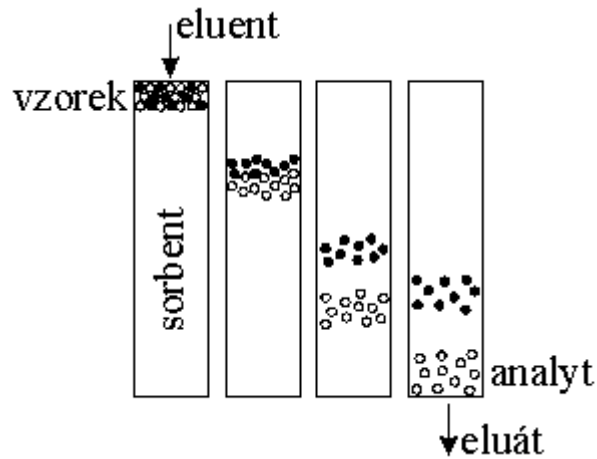
4 KAPALINOVÁ CHROMATOGRRAFIE

Metody kapalinové chromatografie patří mezi metody separační, které jsou většinou založeny na rozdílné distribuci dělených látek mezi dvě různé nemísitelné fáze. Chromatografické metody mají svůj význam i jako metody kvalitativní a kvantitativní instrumentální analýzy. Jejich podstatou je rozdělování složek směsi vzorku mezi dvěma fázemi. Jedna z fází je nepohyblivá, tzv. stacionární fáze. Přes ni se pohybuje druhá fáze, která se proto nazývá mobilní fáze. Spolu s pohybující se mobilní fází je soustavou unášen také vzorek. Různé složky vzorku se více či méně ochotně poutají ke stacionární fázi. Složky, které se poutají více, se pohybují pomaleji a v systému jsou déle zadržovány, než složky vzorku, které se ke stacionární fázi poutají méně. Tímto jednoduchým principem dojde k rozdělení složek směsi.

Vysokotlaká kapalinová chromatografie (HPLC) používá kolony, kterými protéká mobilní fáze pomocí vysokotlakového čerpadla. Modernější přístroje umožňují také např. kontinuálně měnit složení mobilní fáze v čase pomocí gradientového čerpadla. Průchod sledovaných látek kolonou je detekován na výstupu detektorem, založeným zpravidla na základě fyzikálních vlastností roztoku. Nejčastěji jde o absorpci viditelného, infračerveného nebo ultrafialového světla. Existují i detektory fluorescence, vyvolané ultrafialovým světlem. Při praktickém provádění stanovení analytu pomocí vysokotlaké kapalinové chromatografie je nutno dodržovat vypracované metody včetně takových detailů, jako je použití chemikálií a kolon od konkrétního výrobce. Metody bývají také zpravidla vypracovány pro určitý typ stanovení a výchozí materiál, u jiných materiálů i když jde o stejný typ analýzy je nutno změnit přinejmenším úvodní fázi – tj. separaci a čištění vzorků. Nevýhodou je také značná materiálová náročnost plynoucí z nákladů na pořízení a provoz přístroje. Hlavním problémem vysokotlaké kapalinové chromatografie jsou ztráty při separačním postupu, proto se vyhodnocuje účinnost separace pomocí interního standardu nebo případně slepým stanovením. Mohou se měnit podle použité metody i analyzovaného materiálu.

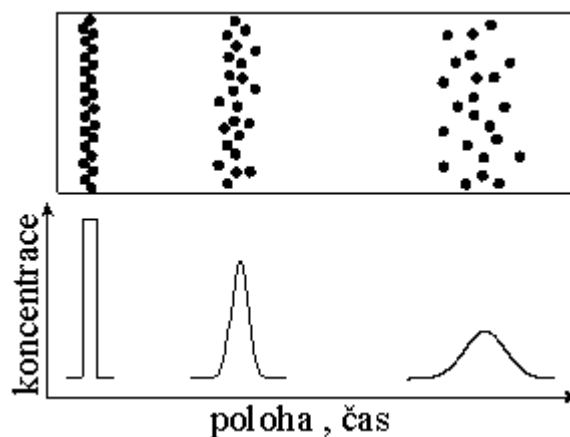
Pod pojem dělicí systém rozumíme soustavu stacionární a mobilní fáze, především její vlastnosti ve vztahu k chromatografovaným látkám. Separace neboli dělení probíhá v separační koloně, která obsahuje stacionární nepohyblivou fázi (sorbent) a mobilní

pohyblivou fází (eluent). Rozdílné analyty (dělené látky) mají rozdílnou afinitu ke stacionární fázi. Různé analyty podléhají různé distribuci mezi mobilní a stacionární fází. Rozdílné analyty jsou rozdílně zadržovány a rozdílně zpoždovány (retardovány).



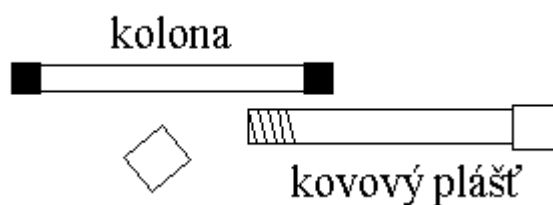
Obr. 2 Separace dělení [18]

Aby se dosáhlo vysoké účinnosti kolon v kapalinové chromatografii, je třeba volit takové typy náplní a takové způsoby plnění kolon, které umožní co nejvíce potlačit rozšiřování elučních zón látek v koloně. Zóny dělených látek analytů se během postupu kolonou rozšiřují. Zóně analytu v chromatogramu odpovídá pík neboli eluční křivka, která charakterizuje koncentrační profil analytu v zóně.



Obr. 3 Kinetika separace [18]

Kolony používáme pouze náplňové jsou to rovné trubice o délce cca 10 cm až 25 cm a vnitřním průměrem 3,0 mm nebo 4,6 mm naplněné sorbentem o průměru zrn 3 μm až 10 μm , který je držen v koloně pomocí frit. Částice mohou mít kulovitý nebo nepravidelný tvar, různou porozitu a specifický povrch. Stacionární fáze může být mechanicky nanesená na inertním nosiči nebo chemicky vázaná na inertním nosiči (silikagelu). Tyto parametry přispívají k chromatografickému chování jednotlivých stacionárních fází. Během analýzy musí být udržována konstantní teplota mobilní fáze a kolony. Většina separací se provádí při pokojové teplotě, ale kolony mohou být také vyhřívány na vyšší teplotu pro dosažení vyšší účinnosti. Doporučuje se, aby kolony nebyly zahřívány na teplotu vyšší než 60°C, vzhledem k nebezpečí degradace stacionární fáze nebo změn ve složení mobilní fáze.

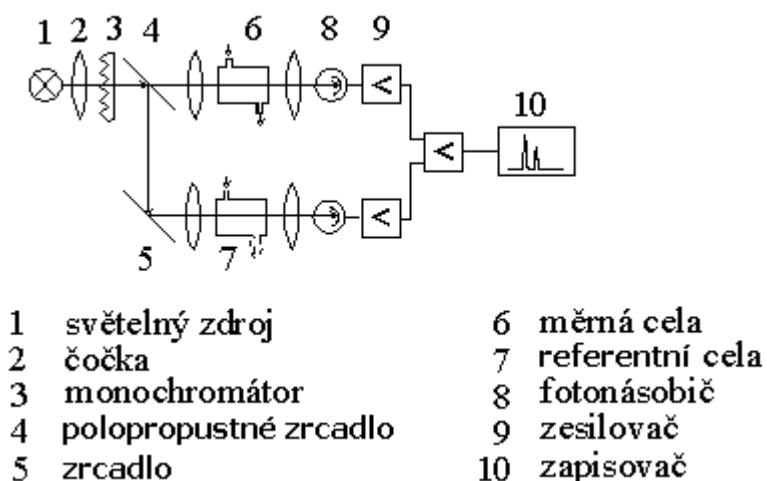


Obr. 4 Kolona [18]

V chromatografii s normálními fázemi se používají méně polární rozpouštědla. Aby se dosáhlo reprodukovatelných výsledků, je nutné přísně kontrolovat přítomnost vody v mobilní fázi. V chromatografii s obrácenými fázemi se používají vodné mobilní fáze, jak s organickým rozpouštědlem, tak bez něj. Složky mobilní fáze se filtrují, aby z nich byly odstraněny částice větší než 0,45 μm . Více složkové mobilní fáze se připravují odměřováním požadovaných objemů jednotlivých složek a jejím smícháním. Druhou možností je přivádět rozpouštědla pomocí jednotlivých čerpadel ovládaných ventily, které umožňují míchání složek v požadovaném poměru. Rozpouštědla jsou před čerpáním do systému obvykle odplyňována probubláváním heliem, v ultrazvukové lázni nebo se používají membránová nebo vakuová zařízení zařazená přímo do systému, která zabraňují tvorbě bublin v cele detektoru.

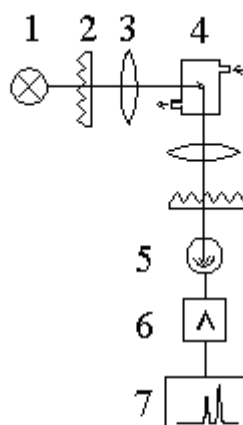
Detektory slouží k identifikaci látek vycházející z chromatografické kolony. Detektor sleduje pomocí vhodného snímače některou z vlastností eluátu a signál se po zesílení přivádí do zapisovače, který poskytuje záznam závislosti intenzity daného signálu na čase. Z detektorů je možné použít detektor refraktometrický, ultrafialový, UV/VIS, fluorescenční, vodivostní, případně další vhodné detektory pro kapalinovou chromatografii.

Při stanovení izokyanátů byl použit fluorescenční a UV detektor. UV detektor pracuje v rozmezí vlnových délek 190-380 nm. Ultrafialové detektory patří k nejrozšířenějším a nejcitlivějším detektorům. Mají velkou oblast linearitu odezvy, jsou selektivní a umožňují volit jako mobilní fázi poměrně mnoho různých rozpouštědel. Při vhodné volbě rozpouštědla umožní i gradientovou eluci.



Obr. 5 Schéma UV detektoru [18]

Fluorescenční detektor je založen na principu schopnosti látek absorbovat ultrafialové záření a pak vysílat záření o vyšší vlnové délce, které se měří fotonásobičem kolmo na směr vstupujícího záření. Tento detektor je vysoce selektivní.



- | | |
|------------------|---------------|
| 1 světelný zdroj | 5 fotonásobič |
| 2 monochromátor | 6 zesilovač |
| 3 čočka | 7 zapisovač |
| 4 měrná cela | |

Obr. 6 Schéma fluorescenčního detektor [18]

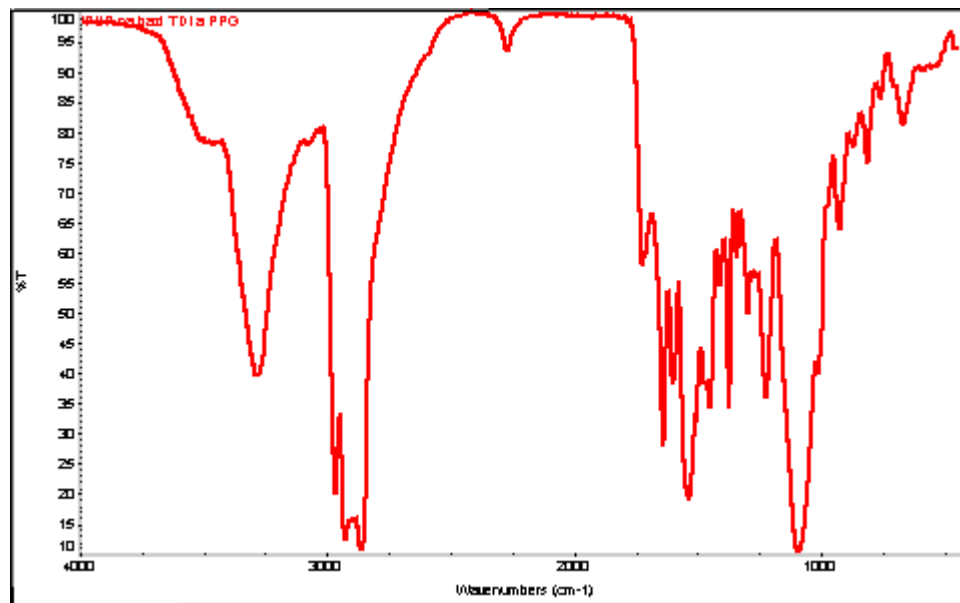
Z detektoru jde signál přes zesilovač do integrátoru, který poskytuje záznam závislosti intenzity daného signálu na čase. Pomocí programu Millenia fy Waters kvantifikujeme daný signál. Hlavním cílem chromatografických metod je dosáhnout dobrého rozdělení analyzovaných látek v přijatelném čase.

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

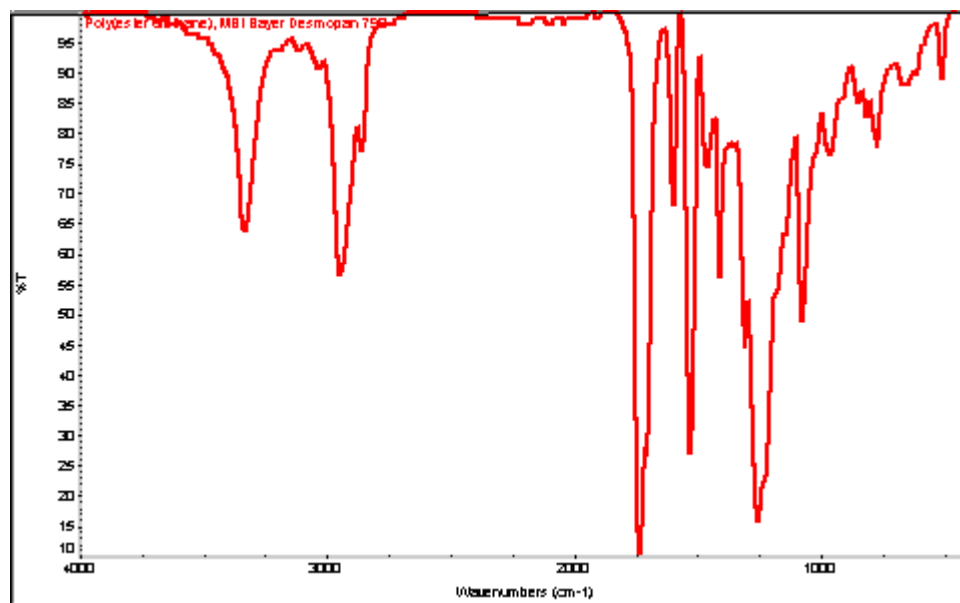
5. Identifikace PUR

Principem infračervené spektroskopie je absorpce infračerveného záření molekulami látek. Infračervené záření pokrývá část elektromagnetického spektra v intervalu mezi 0,78 a 1000 μm , běžně místo vlnové délky se používá vlnčet. Nejdůležitější oblast pro infračervenou spektrometrii je 4000 – 670 cm^{-1} .

V první fázi byla provedena identifikace vzorků z PUR, abychom zjistili na jaké monomerní bázi byl polyuretanový polymer připraven. Identifikace byla provedena infračervenou spektroskopií pomocí odrazové techniky, která dovoluje analýzu materiálů, jimiž infračervené záření neprochází. Rozšířenou technikou je zeslabená úplná reflektance (Attenuated Total Reflectance – ATR). FTIR/ATR je založena na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu (ZnSe, AgCl, Si, safír) propustného pro infračervené záření. Měřený vzorek je v dokonalém kontaktu s ATR krystalem. Do krystalu vstupuje paprsek infračerveného záření pod takovým úhlem, který zajišťuje totální odraz na jeho protilehlých plochách. Záření částečně proniká do analyzovaného materiálu. Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém světle zeslabena. Na (Obr. 7) je ukázka FTIR spektra polyuretanu na bázi TDI a na (Obr. 8) je ukázka FTIR spektra polyuretanu na bázi MDI. Podle použití vzorku v praxi se zvolí metoda stanovení.



Obr. 7 FTIR polyuretanu na bázi spektra TDI



Obr. 8 FTIR spektra polyuretanu na bázi MDI

5 STANOVENÍ ZBYTKOVÝCH ISOKYANÁTŮ VE HMOTĚ

Isokyanáty, které jsou charakterizovány NCO skupinou, jsou výchozími látkami používanými při výrobě některých materiálů a výrobků, přicházejících do styku s potravinami. Během výroby mohou zůstat v polymeru zbytkové isokyanáty, které mohou migrovat do potravin, přicházejících do styku s polymerem. Podle vyhlášky 38/2001 Sb. v platném znění v příloze č. 3 je v Seznamu povolených monomerů a jiných výchozích látek - oddílu A uvedeno 14 různých isokyanátů s omezením na 1mg/kg finálního výrobku, vyjádřeno jako NCO.

Materiály případně výrobky se extrahují bezvodým dichlormethanem (DCM) za použití vnitřního standardu 1 - naphtylisocyanate a derivatizačního činidla 9 – (methylaminomethyl) antracenu. Výsledné deriváty se analyzují pomocí HPLC s UV a fluorescenční detekcí. Jako vhodné extrahovadlo, byl použit bezvodý dichlormethan s obsahem vody < 30 ppm, protože NCO skupiny reagují se zbytkovou vodou a stanovení by bylo neproveditelné. Pro tento účel byl vhodný dichlormethan fy FLUKA s deklarovaným obsahem vody < 0,005%, který byl ještě dále odvodněn pomocí vysušeného molekulového síta (5A) po dobu 24 hodin před použitím.

5.1 Mobilní fáze

Směs 80 dílů acetonitrilu a 20 dílů redestilované vody s přísadkou 3% triethylaminu, pH mobilní fáze bylo upraveno pomocí H_3PO_4 na 3.

5.2 Příprava derivatizačního činidla

0,013g 9-(methylaminomethyl)antracenu se naváží do 50 ml odměrné baňky a doplní se bezvodým DCM po značku.

5.3 Příprava derivatizačního rozpoštědla

Ve 100 ml odměrce se 50 ml dimethylformamidu doplní po rysku mobilní fázi pro HPLC.

5.4 Příprava standardů

Metoda byla odzkoušena s použitím nejběžnějších standardních isokyanátů – tj.

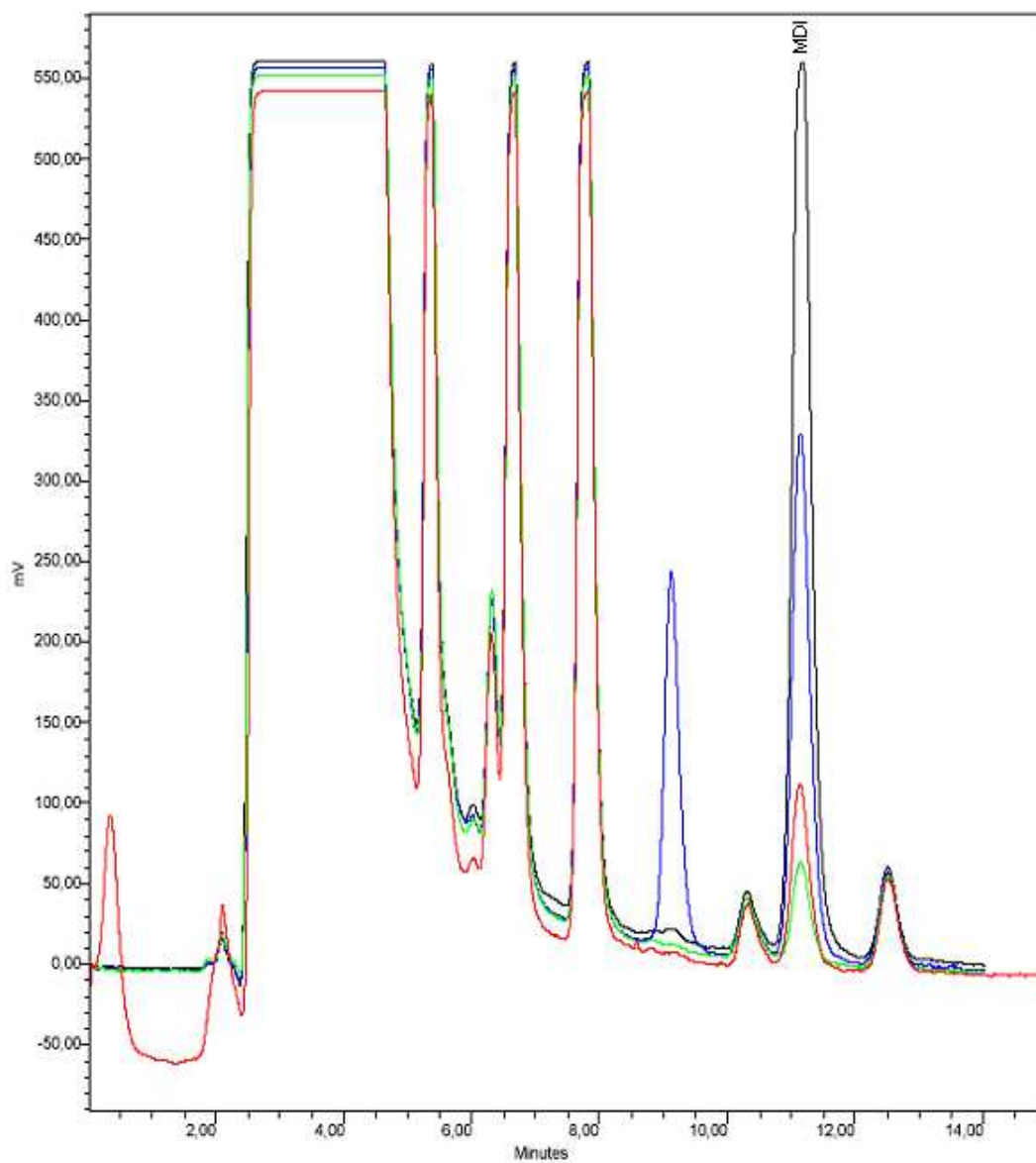
- 80% 2,4 toluenediisocyanate (2,4 TDI) a 20% 2,6 toluenediisocyanate (2,6 TDI)
- diphenylmethane – 4,4'-diisocyanate (MDI)
- hexamethylene diisocyanate (HDI)
- 1-naphtyl isocyanate (vnitřní standard)

Standardní roztoky isokyanátů byly připraveny ředěním na různé koncentrace (Tab. 1). Z jednotlivých koncentrací standardů byly sestrojeny kalibrační křivky a vypočítány limity detekce metody.

Tab. 1 Koncentrace standardů pro kalibrační křivky isokyanátů ve hmotě

	Koncentrace TDI [$\mu\text{g/ml}$]	Koncentrace 4,4 MDI [$\mu\text{g/ml}$]	Koncentrace HDI [$\mu\text{g/ml}$]
1.	0,05	0,057	0,05
3.	0,1	0,114	0,1
4.	0,25	0,285	0,25
5.	0,5	0,57	0,5

Na (Obr. 9) je znázorněna chromatografická závislost standardu MDI v retenčním čase 11,2 minuty.



— SampleName MDI 1c Vial 1 Injection 1 Channel SATIN Date Acquired 29.3.2006 10:43:06
— SampleName MDI 1d Vial 2 Injection 1 Channel SATIN Date Acquired 29.3.2006 12:03:05
— SampleName MDI 1e Vial 3 Injection 1 Channel SATIN Date Acquired 29.3.2006 12:23:25
— SampleName MDI 1f Vial 4 Injection 1 Channel SATIN Date Acquired 29.3.2006 12:43:00

Obr. 9 Chromatografická závislost standardu MDI

5.5 Příprava jednotlivých isokyanátových derivátů

100 µl isokyanátového standardu (1µg/ml) se umístí do 10ml vialky. Přidá se 1 ml derivatizačního činidla, zamíchá se a nechá se 1 hod. ve tmě. Obsah vialky se pak proudem dusíku vysuší do sucha a přidá se 10 ml derivatizačního rozpouštědla. Po rozpuštění je vzorek připraven k analýze na LC.

Postup se opakuje s dalšími koncentracemi standardů – 0,5; 0,1; 2,5 a 5,0 µg/ml.

5.6 Přístroje a zařízení

- Sušárna Venticell (Lab. přístroje, ČR)
- Kapalinový chromatograf LC – Module I (Waters, USA)
- Analytické váhy Mettler AE 240 (BRD)
- Sample Vials - 4 ml vialky (Supelco, USA)
- PTFE mikrofiltr 0,45 µm (Labicom, USA)
- Analytická kolona C 18 Aclarity 5 µm rozměrů 150 x 4,6 mm (Chromservis, USA)
- Bomba s dusíkem čistoty 4,0 (Siad, ČR)
- Laboratorní třepačka (Lab. přístroje, ČR)

5.7 Metodika LC stanovení

Při vývoji metody byla aplikována norma ČSN EN 13130-8 (64 7115). Metoda se sestává ze dvou částí – screeningová metoda, kde se zjišťuje přítomnost volných isokyanátů ve vzorku a v druhé části se jednotlivé isokyanáty kvantifikují.

5.8 Stanovení nejvyššího přípustného množství zbytkové látky v materiálu nebo výrobku vyjádřené jako celkový obsah NCO

Podle vyhlášky 38/2001 Sb. v platném znění v příloze č. 3 jsou isokyanáty v Seznamu povolených monomerů a jiných výchozích látek - oddíl A uvedeno 14 různých isokyanátů s omezením na 1mg/kg finálního výrobku, vyjádřeno jako NCO.

Např. MDI pod ref. č. 16630 , CAS No. 101-68-8, 2,4-TDI pod ref. č. 25210, CAS No. 584-84-9, 2,6-TDI pod ref. č. 25240, CAS No 91-08-7. a HDI pod ref. č. 18640, CAS No 822-06-0.

5.9 Příprava vzorků pro stanovení

Z reprezentativního vzorku se odváží 1 g nařezaný na malé kousky se naváží do 50 ml baňky s přesností 5 mg. Přidá se 10 ml bezv. DCM, 80 µl vnitřního standardu (1 µg/ml) a 1 ml derivatizačního činidla. Uzavřená baňka se třepe (s vyloučením světla) 12 hodin na třepačce, poté se kapalný obsah převede do vilky, přidá se dalších 10 ml vysuš. DCM a třepe se dalších 12 hodin na třepačce. Extrakt se přidá k původnímu objemu a proudem dusíku se vysuší dosucha. Přidá se 10 ml derivatizačního rozpouštědla a vzorek se míchá do rozpuštění. Pak se přefiltruje přes filtr 0,45µm a může se analyzovat na LC.

Stejným způsobem jako vzorek se připraví slepý pokus (bez vzorku), nederivatizovaný vzorek – bez přídavku derivatizačního činidla a interní standard.

5.10 Analýza pomocí kapalinové chromatografie s UV a fluorescenční detekcí

Prvním krokem v kapalinové chromatografii je nastavení optimálních podmínek pro dané stanovení. Na stanovení monomerních isokyanátů byly použity tyto podmínky:

- Chromatografická kolona Aclarity - C 18– 5 μm rozměrů 150 x 4,6 mm
- Průtok mobilní fáze 0,7 ml/min
- Projekt „Isokyanáty“
- Nástřik 20 μl
- Detektor UV – vlnová délka 254 nm
- Fluorescenční detektor - excitační vlnová délka 254 nm
- emisní vlnová délka 412 nm

Po ustálení optimálních podmínek byly změřeny připravené roztoky standardů, které byly připravené v různých koncentracích. Přesné koncentrace jsou uvedeny v (Tab. 1).

Připravené koncentrace standardů se pohybovaly nad i pod limitem QM pro obsah NCO skupin. Dále následovalo měření vzorků. Stanovení bylo provedeno na reverzní fázi, mobilní fáze acetonitril s redestilovanou vodou a s přídatkem 3% triethylaminu, pH mobilní fáze bylo upraveno pomocí H_3PO_4 na 3, detekce pomocí UV a fluorescenčního detektoru.

V případě přítomnosti zbytkových isokyanátů se materiály kvantifikují za použití vnitřního standardu pomocí externí kalibrace, případně standardního přídatku. Vyhodnocení bylo provedeno pomocí externí kalibrace, jednotlivé výsledky získané v $\mu\text{g/ml}$ se převádí na NCO ekvivalenty vynásobením příslušným faktorem, který je uveden v ČSN EN 13 130-8. Součtem hodnot NCO pro jednotlivé isokyanáty se udává celkový obsah NCO. Výsledná koncentrace isokyanátů ve zkušebním vzorku se uvádí v mg/kg finálního výrobku.

6 STANOVENÍ ZBYTKOVÝCH ISOKYANÁTŮ VE VZDUŠINĚ

Stanovení bylo provedeno dle metodiky OSHA Analytical methods manual, metoda č. 18 stanovení isokyanátů.

Princip metody spočívá v tom, že je vzorek (nejméně 80g) uzavřen v exikátoru o určitém objemu (nejméně 40 l) po dobu 24 hodin při 40°C. Po vyjmutí exikátoru ze sušárny vytemperované na 40°C se pomocí odběrového zařízení odeberou uvolněné isokyanáty do speciální kazety (ORBO-80 fy Supelco), ve které je uzavřen filtr ze skleněných vláken, který je pokryt derivatizačním činidlem 1-(2-pirydyl)piperazinem (1-2 PP). Získané deriváty jsou už pak stabilní a proto kazety s odebranými isokyanáty lze uchovávat v lednici nejméně 7 dní.

6.1 Mobilní fáze

30 % ACN + 70 % 0,05 M NH_4COOH

Mobilní fáze byla připravena smícháním 300 ml acetonitrilu a 700 ml 0,05 M octanem amonným s pH v rozmezí 6,0 - 6,2.

0,05 M NH_4COOH byl připraven navážením 3,854g a naředěn do 1 l demivody. Pufr byl smíchán v daném poměru s acetonitrilem.

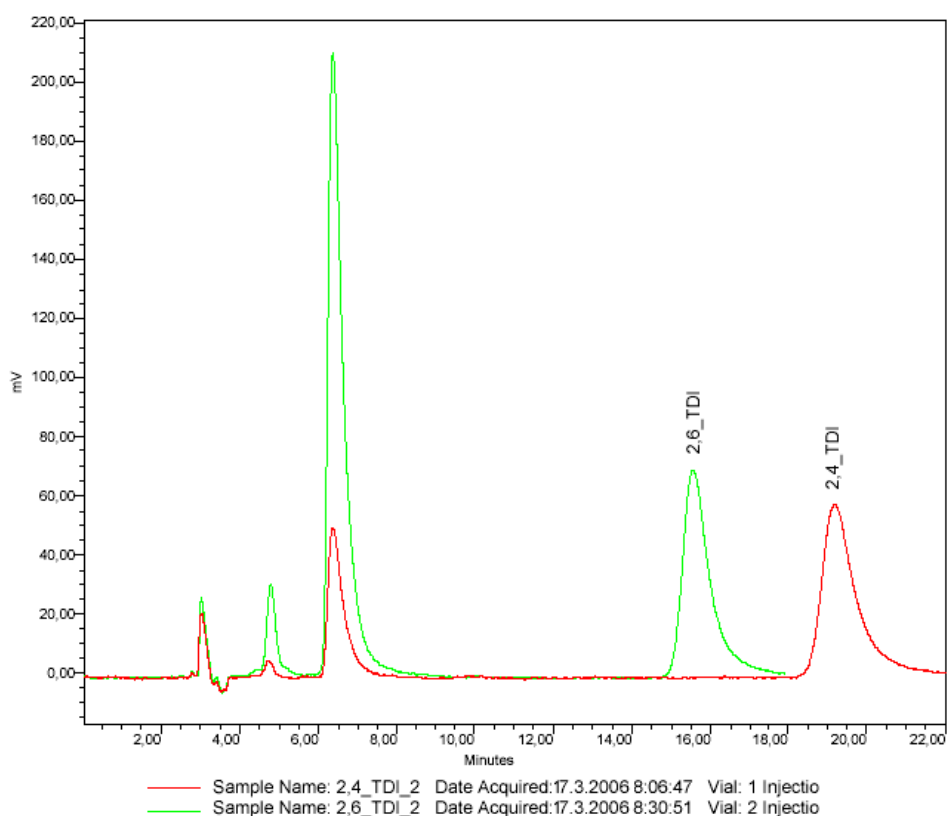
6.2 Příprava standardů

Standardy isokyanátů 2,4 TDI, 2,6 TDI a 4,4 MDI derivatizované 1-(2-pirydyl)piperazinem – dodavatel fa Supelco,USA

Standardní roztoky látky 2,4 TDI, 2,6 TDI a 4,4 MDI (monomery) byly připraveny ředěním na různé koncentrace (Tab. 2). Z jednotlivých koncentrací standardů byly pak sestrojeny kalibrační křivky a vypočítány limity detekce stanovení.

Tab. 2 Koncentrace standardů pro kalibrační křivky isokyanátů ve vzdušině

	Koncentrace 2,4 TDI [$\mu\text{g/ml}$]	Koncentrace 2,6 TDI [$\mu\text{g/ml}$]	Koncentrace 4,4 MDI [$\mu\text{g/ml}$]
1.	0,05	0,05	0,05
2.	0,1	0,1	0,1
3.	0,2	0,2	0,2
4.	0,3	0,3	0,3
5.	1,0	1,0	1,0



Obr. 10 Chromatogram standardu 2,4 a 2,6 TDI

6.3 Přístroje a zařízení

- Sušárna Venticell (Lab. přístroje, ČR)
- Analytické váhy Mettler AE 240 (BRD)
- Speciální kazeta ORBO - 80 (Supelco, USA)
- Filtry ze skleněných vláken, pokryté 1-2 PP (Supelco, USA)
- Odběrové zařízení (Lab. přístroje, ČR)
- Kapalinový chromatograf LC – Module I (Waters, USA)
- Sample Vials - 4 ml vialky (Supelco, USA)
- Analytická kolona Supelcosil LC-CN 5 μ m rozměrů 250 x 4,6 mm (Supelco, USA)

6.4 Metodika LC stanovení

Metoda je použitelná pro stanovení zbytkových isokyanátů pro PUR pěnové materiály o hmotnosti nejméně 80 g.

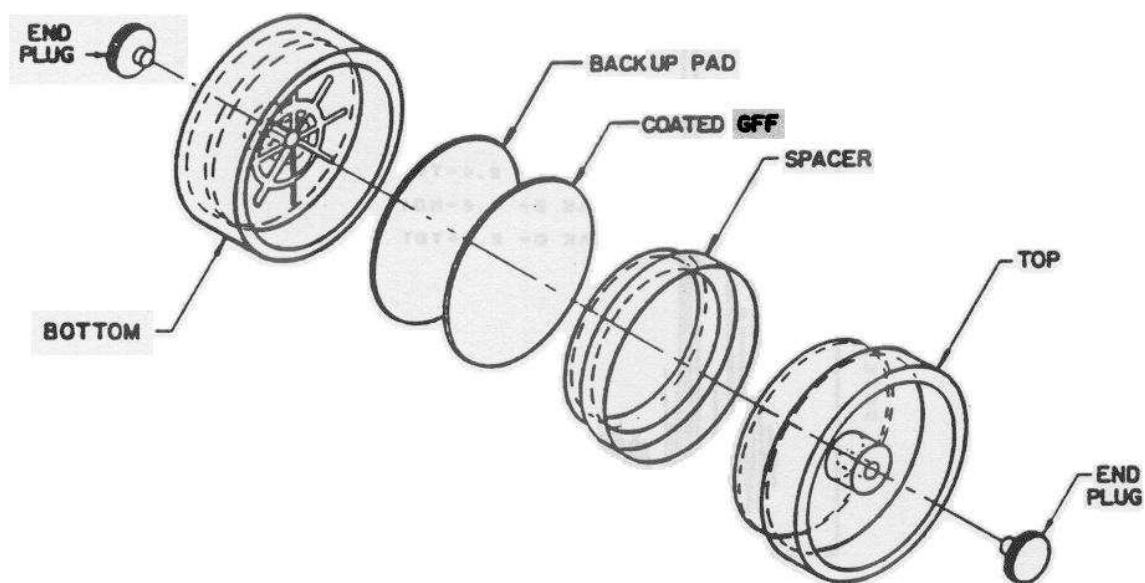
6.5 Stanovení hygienického limitu v ovzduší

Podle vyhlášky 178/2001 Sb. v platném znění v příloze č. 2 jsou pro isokyanáty uvedeny přípustné expoziční limity (PEL) pro TDI CAS No 584-84-9 a 91-08-7 , a MDI CAS No 101-68-8 je limit 0,05 mg/m³, pro HDI CAS No. 822-06-0 je limit 0,035 mg/m³.

6.6 Příprava vzorků pro stanovení

Jako zkušební vzorky byly použity PUR pěny fy Gumotex Břeclav. Vzorky o hmotnosti cca 100 g se postupně vkládají do skleněného, speciálně upraveného exikátoru o objemu 40 l. Exikátor se vzorkem se vyhřívá v termostatu při teplotě 40°C po dobu 24 hodin.

Po vyjmutí exikátoru z termostatu se pomocí odběrového zařízení odebere uvolněný isokyanát na speciální kazetu (Obr. 11), do které je uzavřen filtr ze skleněných vláken, který je pokryt derivatizačním činidlem 1-(2-pirydyl)piperazinem (1-2 PP). Tato látka mimořádně rychle reaguje s isokyanáty na stabilní substituované močoviny. Filtry se vloží do zábrusové váženky a převstří se 2 ml činidla (ACN : DMSO v poměru 9 : 1) a louží se po dobu 30 minut. Po extrakci lze chromatograficky stanovit kvantitativní zastoupení isokyanátů. Spolehlivě lze od sebe oddělit jednotlivé isokyanáty (TDI, MDI, HDI), tak izomery (2,4- TDI a 2,6-TDI).



Obr. 11 Schéma speciální kazety (Orbo-80 fy Supelco) [11]

6.7 Analýza pomocí kapalinové chromatografie s UV a fluorescenční detekcí

Pro stanovení byl použit kapalinový chromatograf Module I fy Waters s UV a fluorescenčním detektorem. Prvním krokem v kapalinové chromatografii je nastavení optimálních podmínek pro dané stanovení. Na stanovení monomerních isokyanátů byly použity tyto podmínky:

- Chromatografická kolona Supelcosil LC-CN 5 μ m rozměrů 250 x 4,6 mm
- Průtok mobilní fáze 1,1 ml/min
- Projekt „Isokyanáty“
- Nástřík 20 μ l
- UV detektor – vlnová délka 254 nm
- Fluorescenční detektor - excitační vlnová délka 240 nm
- emisní vlnová délka 370 nm

Po ustálení optimálních podmínek byly změřeny připravené roztoky standardů, které byly připravené v různých koncentracích. Přesné koncentrace jsou uvedeny v (Tab. 2). Dále následovalo měření vzorků. Stanovení bylo provedeno na reverzní fázi, mobilní fáze acetonitril s pufrem, detekce pomocí UV a fluorescenčního detektoru.

Vyhodnocení bylo provedeno pomocí externí kalibrace, jednotlivé výsledky získané v μ g/ml byly přepočteny na μ g/kg PUR pěny a dále na μ g/m³.

7 VÝSLEDKOVÁ A DISKUZNÍ ČÁST

Cílem předložené diplomové práce bylo ověření (QM) - nejvyššího přípustného množství zbytkové látky v materiálu nebo výrobku vyjádřené jako celkový obsah NCO v mg/kg dle směrnice 38/2001 Sb. v platném znění. Ve druhém případě šlo o ověření hygienického limitu emisí volných isokyanátů v mg/m^3 uvolněných z PUR pěny. Hygienický limit byl převzat z Nařízení vlády č. 178/2001 Sb. v platném znění.

Koncentrace isokyanátů ve hmotě i vzdušně byla stanovena kapalinovou chromatografií na kapalinovém chromatografu fy Waters LC – Module I. Stanovení bylo provedeno na reverzní fázi. Monomerní látky isokyanátů byly odděleny separací na analytické koloně Aclarity C18 – 5 μm rozměrů 150 x 4,6 mm, nebo Supelcosil LC-CN 5 μm rozměrů 250 x 4,6 mm. Detekce byla stanovena pomocí fluorescenčního detektoru. Dávkováno bylo vždy 20 μl standardu i vzorku.

Byly vytvořeny kalibrační závislosti TDI, MDI a HDI. Kalibrační závislosti pro stanovení isokyanátů ve hmotě jsou uvedeny v (Tab. 3 – Tab. 5). Kalibrační závislosti pro stanovení isokyanátů ve vzdušně jsou uvedeny v (Tab. 7 - Tab. 9). Kalibrační křivky je nutné proměřovat vždy při použití nových chemikálií případně po delším časovém úseku, u nové chromatografické kolony, po servisních zásazích na detektoru a kdykoliv se průběžná kontrola kalibračních bodů odchýlí od původní kalibrace o více jak 10%.

Naměřené výsledky stanovení isokyanátů ve hmotě byly vztaženy na předem stanovenou hmotnost vzorku, takže vyhodnocení nejvyššího přípustného množství zbytkové látky v materiálu nebo výrobku bylo vyjádřeno jako celkový obsah NCO v mg/kg. U vzorků pro stanovení isokyanátů ve vzdušně musí být před stanovením zjištěna hmotnost vzorku a její měrná hmotnost, abychom konečný výsledek pak mohli vyjádřit v souladu s hygienickým limitem emisí volných isokyanátů uvolněných z PUR pěny v $\mu\text{g/m}^3$ případně v $\mu\text{g/kg}$ finálního výrobku.

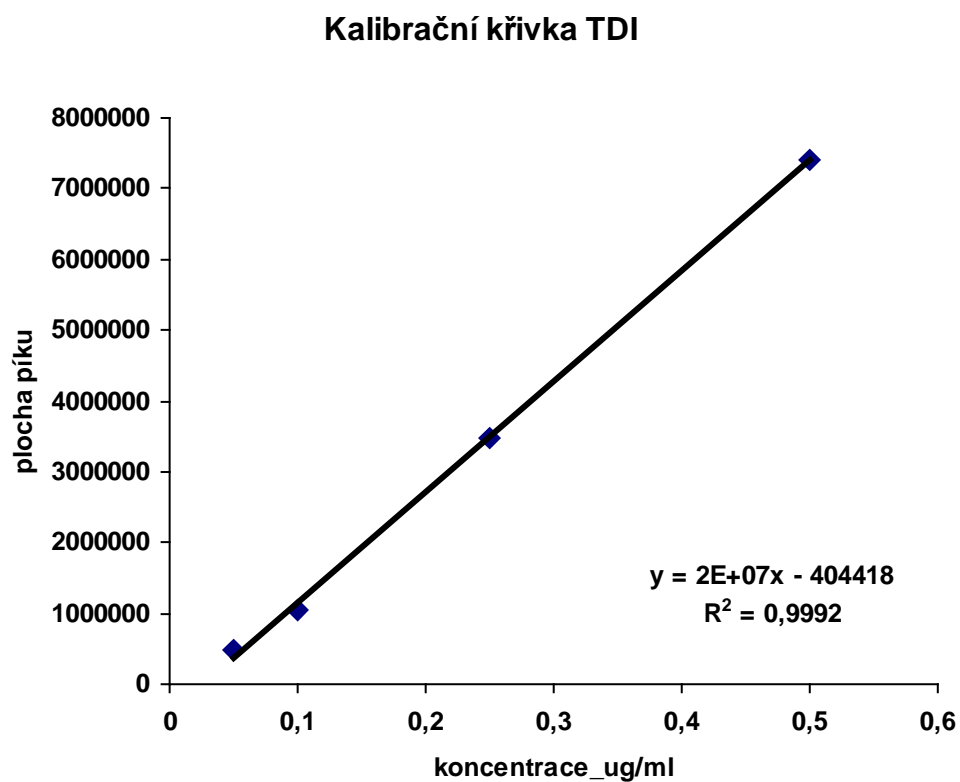
Pro výpočty koncentrace isokyanátů ve vzorcích byla použita kalibrační závislost koncentrace 2,4 a 2,6 TDI a MDI na ploše píku. Kvantitativní vyhodnocení bylo provedeno srovnáním s kalibračními křivkami softwarovým vyhodnocovacím systémem Millennium 2010 fy Waters. Identifikace byla provedena na základě retenčních časů. Při této metodě se srovnává retenční čas neznámé látky s retenčním časem standardu. Standard je látka, u které známe strukturu a předpokládáme, že neznámá látka je s ní identická. Při této metodě se musí též uvažovat, že retenční časy jsou kromě typu komponenty také závislé na chromatografickém systému. To znamená, že správné srovnání je možné jen tehdy, jestliže podmínky měření standardů i vzorků jsou stejné. Jestliže se shoduje retenční čas analytu s retenčním časem standardu za stejných chromatografických podmínek, lze tvrdit, že neznámá látka je identická se standardem.

7.1 Výsledky měření zbytkových isokyanátů ve hmotě

(Tab. 3) obsahuje naměřené hodnoty pro kalibrační křivky na stanovení TDI ve hmotě. Standard TDI obsahuje 80% 2,4 toluenediisocyanate (2,4 TDI) a 20% 2,6 toluenediisocyanate (2,6 TDI). (Tab. 4) obsahuje naměřené hodnoty pro kalibrační křivky na stanovení TDI ve hmotě. (Tab. 5) obsahuje naměřené hodnoty pro kalibrační křivky na stanovení HDI ve hmotě.

Tab. 3 Hodnoty kalibrační křivky pro TDI ve hmotě

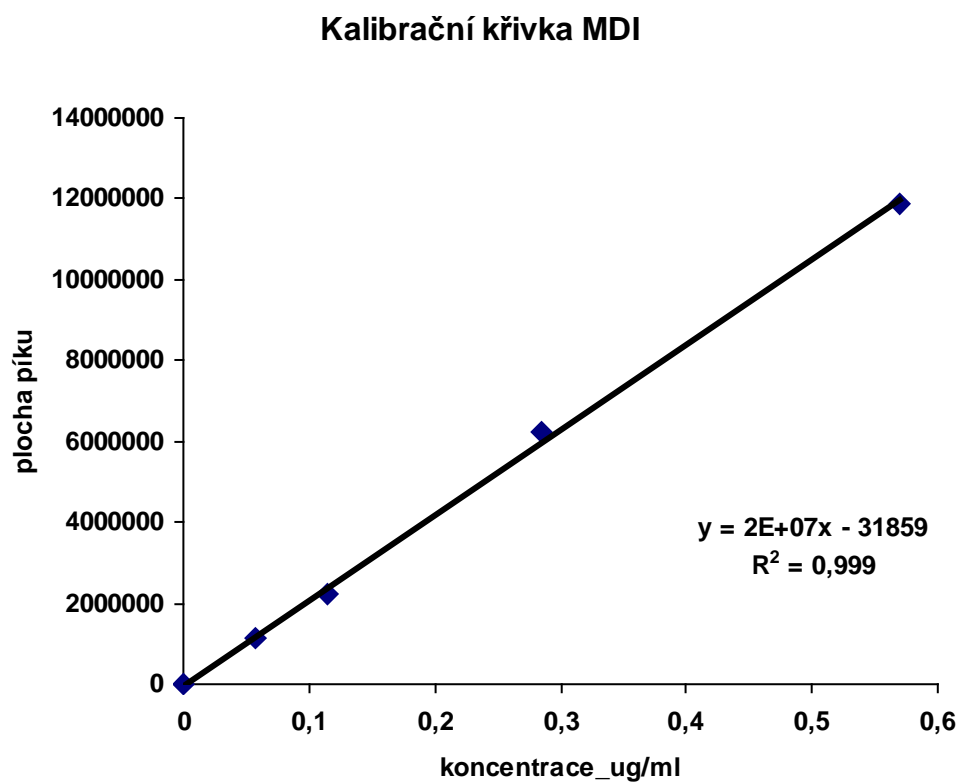
c - TDI [$\mu\text{g}/\text{ml}$]	Plocha píku [2,4 TDI]
0	0
0,05	481021
0,1	1041739
0,25	3488555
0,5	7412120



Obr. 12 Kalibrační křivka TDI

Tab. 4 Hodnoty kalibrační křivky pro MDI ve hmotě

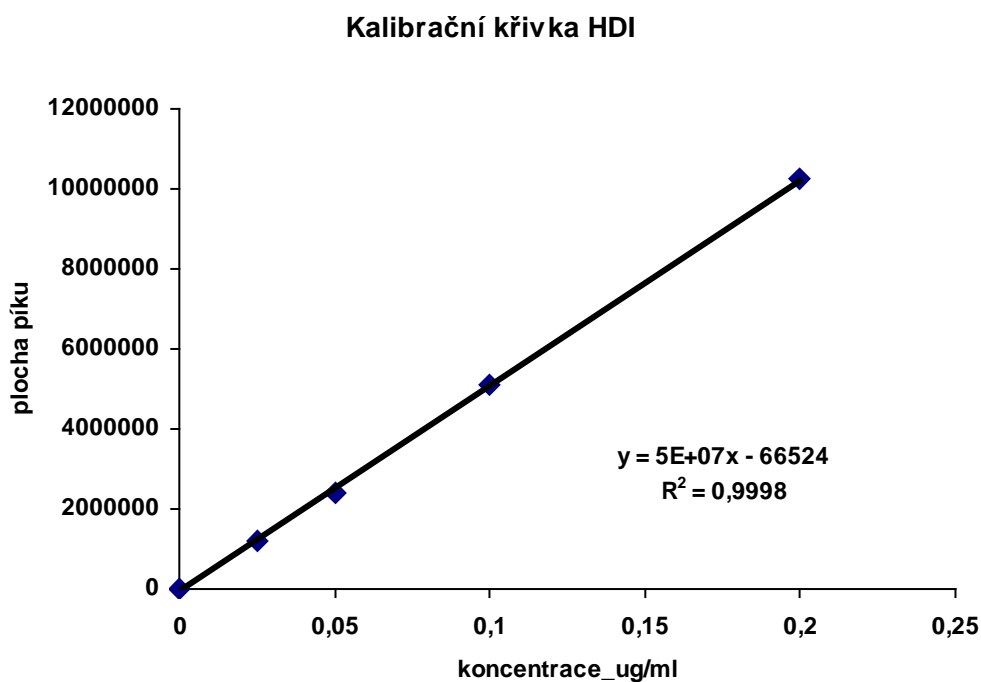
c - MDI [$\mu\text{g}/\text{ml}$]	Plocha píku [MDI]
0	0
0,057	1135634
0,114	2218499
0,285	6218341
0,57	11896995



Obr. 13 Kalibrační křivka MDI

Tab. 5 Hodnoty kalibrační křivky pro HDI ve hmotě

c - HDI [$\mu\text{g}/\text{ml}$]	Plocha píku [HDI]
0	0
0,025	1204693
0,05	2409386
0,1	5114433
0,2	10228866



Obr. 14 Kalibrační křivka HDI

Tab. 6 Přehled výsledků stanovení zbytkového MDI ve hmotě

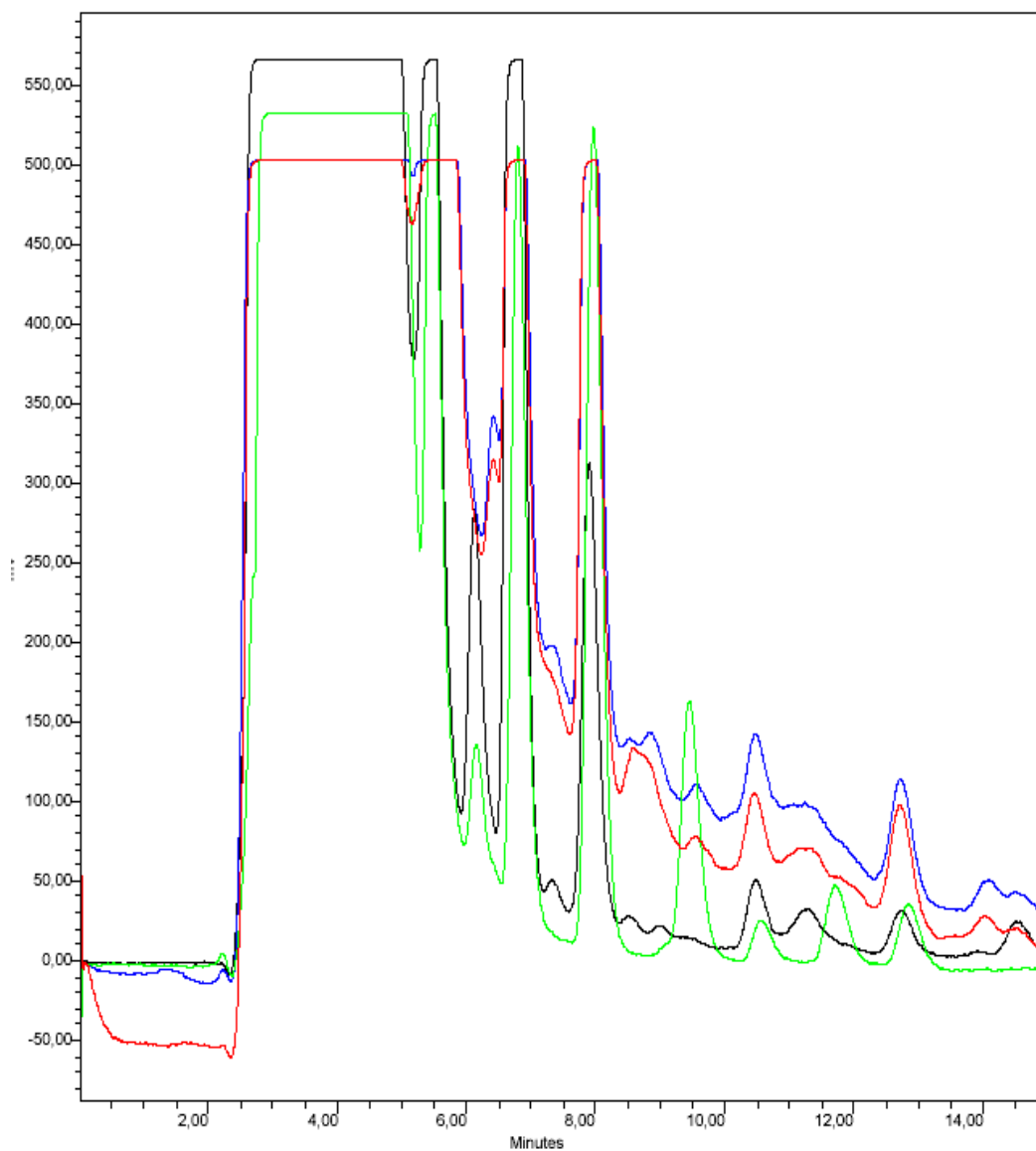
Vzorek	Navážka [g]	Obsah MDI [mg/kg]	Obsah NCO [mg/kg]	Nejistota ¹⁾	Limit ²⁾ [mg/ kg]
SLP	-	-	-	-	1
Hadice Vulcano č. 975/1	1,0015	0,035	< 0,1	-	1
Hadice s výstuží č. 590/1	1,0063	0,049	< 0,1	-	1
Deska č. 590/2	1,0088	0,057	< 0,1	-	1
Folie č. 132/1	1,0027	0,046	< 0,1	-	1

Legenda k tabulce:

¹⁾ Nejistota měření vyjádřena jako výběrová směrodatná odchylka výběrového průměru

²⁾ Limitní hodnota $QM(T)$ dle směrnice 38/2001 Sb. v platném znění

Na (Obr. 15) je srovnání chromatogramu vzorku se slepým vzorkem a standardem MDI o koncentraci 0, 285 $\mu\text{g/ml}$



- SampleName vzorek1 Vial 5 Injection 1 Channel SATIN Date Acquired 29.3.2006 12:29
- SampleName MDI 1e Vial 7 Injection 1 Channel SATIN Date Acquired 29.3.2006 13:15
- SampleName vzorek2 Vial 6 Injection 1 Channel SATIN Date Acquired 29.3.2006 12:37
- SampleName SLP Vial 3 Injection 1 Channel SATIN Date Acquired 29.3.2006 11:46

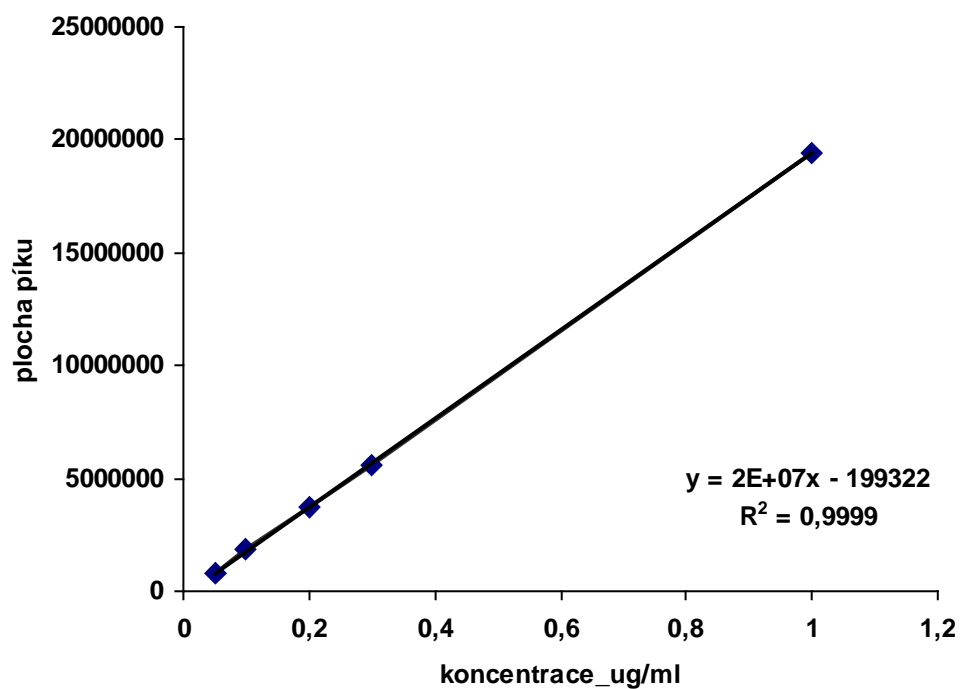
Obr. 15 Chromatogram vzorku, slepého vzorku a standardu

7.2 Výsledky měření zbytkových isokyanátů ve vzdušíně

Tab. 7 Hodnoty kalibrační křivky pro 2,4_TDI ve vzdušíně

c - 2,4 TDI [$\mu\text{g}/\text{ml}$]	Plocha píku [2,4 TDI]
0	0
0,05	792746
0,1	1827981
0,2	3717318
0,3	5600760
1,0	19448171

Kalibrační křivka 2,4_TDI

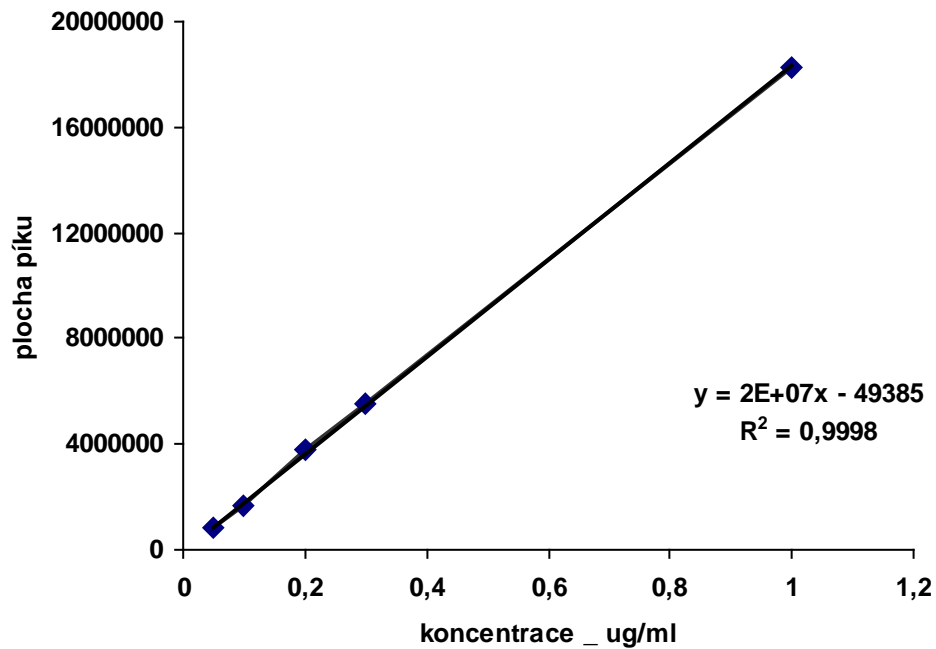


Obr. 16 Kalibrační křivka 2,4 TDI

Tab. 8 Hodnoty kalibrační křivky pro 2,6_TDI ve vzdušnině

c - 2,6 TDI [µg /ml]	Plocha píku [2,6 TDI]
0	0
0,05	841092
0,1	1651414
0,2	3771158
0,3	5503525
1,0	18287832

Kalibrační křivka 2,6_TDI

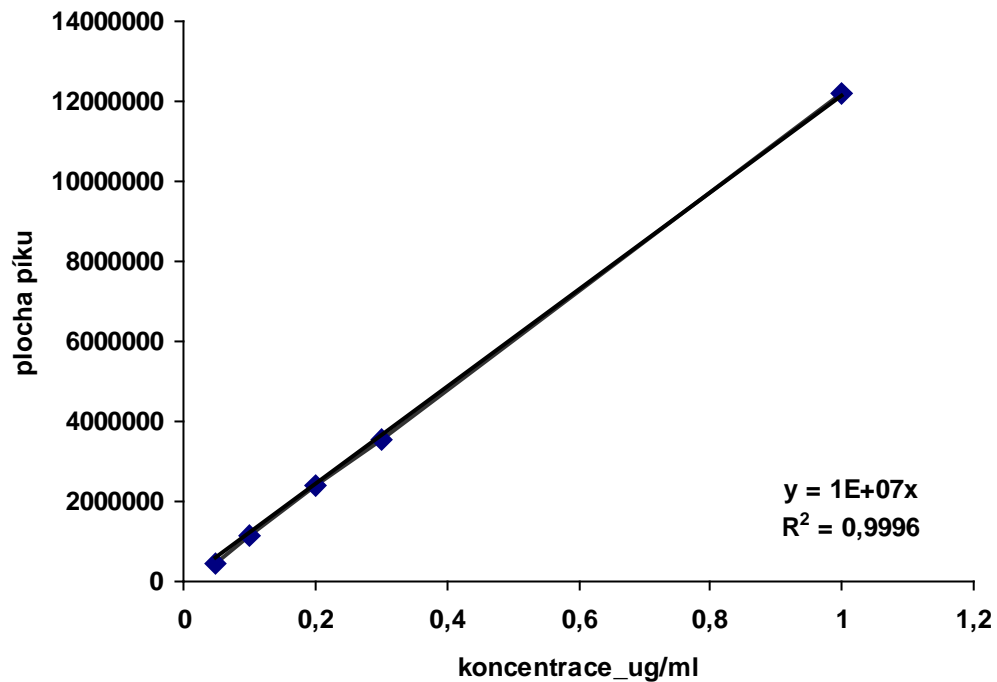


Obr. 17 Kalibrační křivka 2,6 TDI

Tab. 9 Hodnoty kalibrační křivky pro MDI ve vzdušíně

c - MDI [$\mu\text{g}/\text{ml}$]	Plocha píku [MDI]
0	0
0,05	459608
0,1	1126681
0,2	2393378
0,3	3574403
1,0	12196526

Kalibrační křivka MDI



Obr. 18 Kalibrační křivka MDI

Tab. 10 Přehled výsledků stanovení zbytkového TDI v PUR pěnách

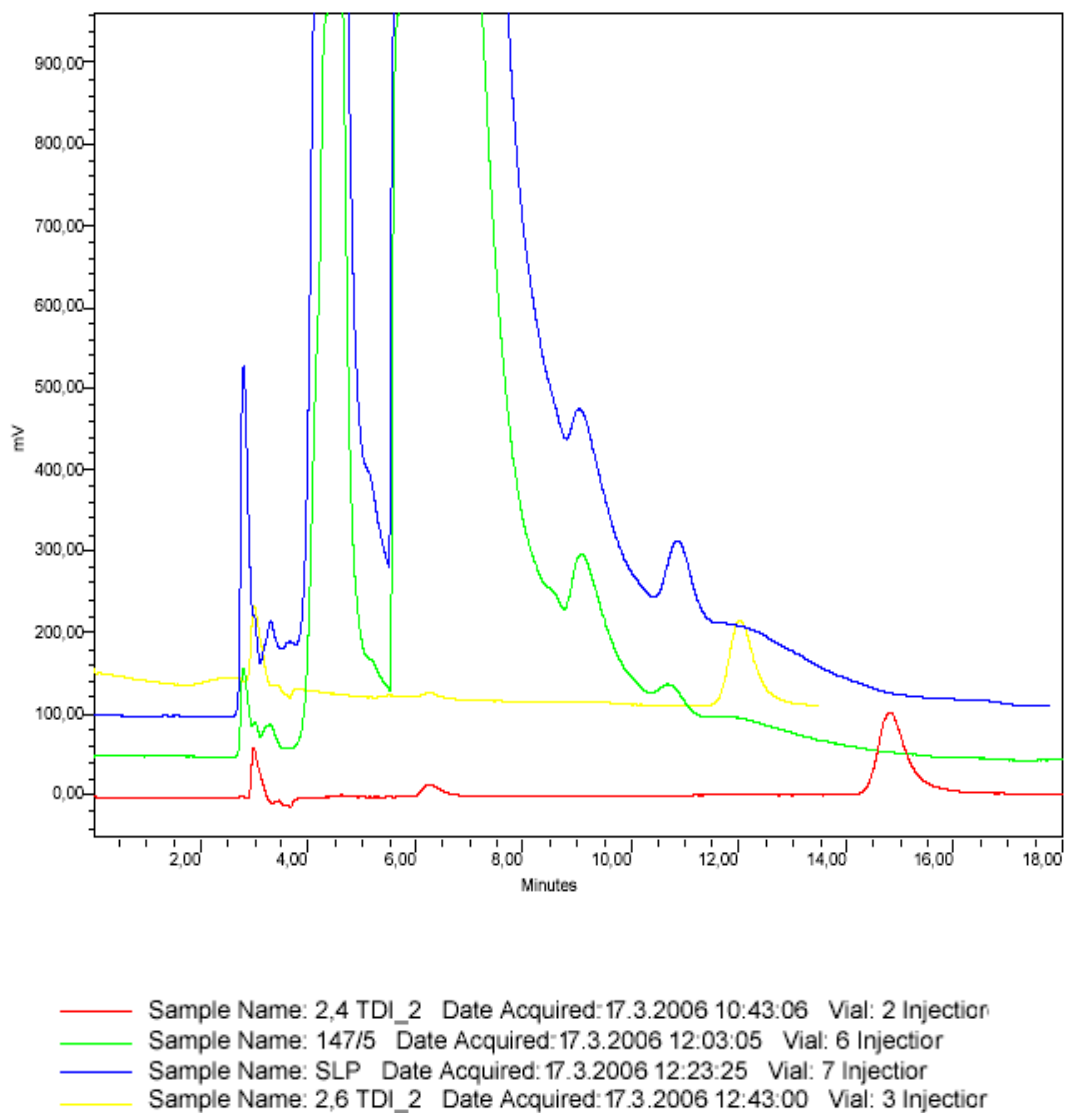
Vzorek	Navážka [g]	Hustota [kg/m ³]	Obsah TDI [µg/kg]	Obsah TDI [µg /m ³]	Nejistota ²⁾	Limit ³⁾ [µg/ m ³]
SLP	-	-	-	< 1,5	-	50
147/1 žlutá N 2835	120	28	< 0,15	< 4,2	-	50
147/3 sv. zelená N 2526	108	25	< 0,16	< 4,2	-	50
147/5 černá H 2560	119	25	< 0,15	< 3,8	-	50
147/8 tm. žlutá K 4036	171	40	< 0,11	< 4,2	-	50
147/9 modrá KF 4550	104	45	< 0,17	< 7,8	-	50
147/10 růžová V 5025	136	50	< 0,13	< 6,6	-	50
147/11 zelená C 4535	104	45	< 0,17	< 7,8	-	50

Legenda k tabulce:

²⁾ Nejistota měření vyjádřena jako výběrová směrodatná odchylka výběrového průměru

³⁾ Hygienické limity látek v ovzduší dle nařízení vlády 178/2001 Sb. v platném znění

Na (Obr. 19) je srovnání chromatogramu vzorku se slepým vzorkem a standardem 2,4 a 2,6 TDI o koncentraci 0,2 $\mu\text{g/ml}$.



Obr. 19 Chromatogram vzorku, slepého vzorku a standardu

K ověření platnosti validované metody se používá kontrola způsobilosti metody a zahrnuje pouze kontrolu kalibrační přímky (linearitu a citlivost). U obou zvolených analytických metod bylo provedeno ověření, zda zvolená analytická metoda je vhodnou metodou, zahrnující linearitu, citlivost, mez detekce a mez stanovitelnosti. .

Linearita je chápána jako přímková závislost mezi dvěma náhodnými proměnnými, tj. odezvou instrumentace (analytickým signálem) a koncentrací analytu. Těsnost vzájemné závislosti dvou náhodných proměnných charakterizuje korelační koeficient (r). Při lineární závislosti nabývá hodnoty $+1$ a čím více se blíží jedné, tím je závislost obou proměnných těsnější. Hodnota korelačního koeficientu nesmí klesnout pod hodnotu $0,98$.

Citlivost metody je definována jako rozdíl v koncentraci analytu, který odpovídá nejmenšímu rozdílu, jenž může být ještě detekován při odezvě instrumentace metody. Matematicky je citlivost metody vyjádřena jako první derivace kalibrační funkce $y = f(x)$.

Mez detekce odpovídá koncentraci, pro kterou je analytický signál statisticky významně odlišný od šumu a udává skutečnou úroveň signálu, která ještě umožňuje detekci koncentrace

Mez stanovitelnosti je nejmenší hodnota signálu, pro kterou je relativní směrodatná odchylka predikce z kalibračního modelu dostatečně malá a obvykle se pokládá hodnotě $0,1$. Obecně je však mez stanovitelnosti rovna hodnotě prvního kalibračního bodu.

Tab. 11 Hodnoty linearity, meze detekce a meze stanovitelnosti ve hmotě

Standard	Linearita [$\mu\text{g/ml}$]	Mez detekce [$\mu\text{g/ml}$]	Mez stanovitelnosti [$\mu\text{g/ml}$]
TDI	0,050 – 0,50	0,027	0,050
MDI	0,057 – 0,57	0,025	0,057
HDI	0,025 – 0,20	0,010	0,025

Tab. 12 Hodnoty linearity, meze detekce a meze stanovitelnosti ve vzdušíně

Standard	Linearita [µg/ml]	Mez detekce [µg/ml]	Mez stanovitelnosti [µg/ml]
2,4 TDI	0,05 - 1,0	0,020	0,05
2,6 TDI	0,05 - 1,0	0,018	0,05
MDI	0,05 - 1,0	0,018	0,05

Reprodukovatelnost metody je definována jako těsnost shody mezi navzájem nezávislými výsledky zkoušek získanými za podmínek opakovatelnosti (podmínky, kdy navzájem nezávislé výsledky zkoušek se získají opakovaným použitím téže zkušební metody na identickém materiálu, v téže laboratoři, týmž pracovníkem za použití týchž přístrojů a zařízení, během krátkého časového rozmezí.

Opakovatelnost byla dokázána opakovaným nástřikem vzorku. Byla prokázána jen chyba nástřiku přístroje, která činí 0,42 %.

ZÁVĚR

Úkolem diplomové práce bylo zjistit, zda v hotových výrobcích z polyuretanové hmoty nezůstávají zbytkové isokyanáty a zda při zvýšených teplotách (např. při oslunění nebo v blízkosti topidel) nedochází k uvolňování isokyanátů z vyrobených PUR pěn do ovzduší.

Z výsledků výše uvedeného měření vyplývá, že použité metodiky byly vhodné pro hodnocení isokyanátů ve hmotě i vzdušně. V žádném ze vzorků poskytnutých ke zkouškám nebyla zjištěna přítomnost volných isokyanátů. Je-li dobře navržena stechiometrie reakční směsi a pokud jsou vhodně voleny podmínky reakce, lze předpokládat její průběh do vysokých konverzí, takže hotové výrobky pak nevykazují nadlimitní zbytková množství nezreagovaných isokyanátů.

Ověření bylo provedeno pomocí kapalinové chromatografie. Byl použit tzv. reverzní HPLC systém, tedy systém s "obrácenými fázemi". V něm je polárnější složkou mobilní fáze, zatímco stacionární fáze bývá nepolární. Mezi vzorkem, resp. jeho různými složkami a mezi polární mobilní fází pak probíhá celá řada interakcí, což vede k různému zadržování složek vzorku na stacionární fázi a tím k oddělení složek směsi. Modifikací složení mobilní fáze je pak možné dosáhnout různě dlouhých tzv. retenčních časů, což je doba, po kterou složka vzorku prochází kolonou. Identifikace se provádí porovnáním retenčních časů s retenčními časy standardní látky, případně metodou standardního přídávku. Kvantitativní vyhodnocení se provádí srovnáním s kalibračními křivkami softwarovým vyhodnocovacím systémem Millennium 2010 - fy Waters.

Linearity kalibračních přímek pro stanovení isokyanátů ve hmotě byly ověřeny pro rozsah 0,05 – 0,5 $\mu\text{g/ml}$. Pro stanovení isokyanátů ve vzdušně byly linearity ověřeny pro rozsah 0,05 – 1 $\mu\text{g/ml}$. Metody mají pro přesnou analýzu limitních koncentrací dostatečnou citlivost. Detekční limity metod, stanovené pomocí programu Winstat, jsou nižší než nejnižší body kalibračních přímek.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1.] Ing. Josef Šimoník, CSc. : Výroba průmyslových monomerů. Skriptum 1986
- [2.] J. Mleziva, J. Šňupárek : Polymery výroba, struktura, vlastnosti a použití, Sobotáles 2000
- [3.] www.volny.cz/ktechnologie/materialy-pur.htm
- [4.] Vladimír Doležal : Plastické hmoty. SNTL 1977
- [5.] J. Churáček, P. Jandera : Úvod do vysokoúčinné kapalinové kolonové chromatografie SNTL 1984
- [6.] Zákon 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví
- [7.] Nařízení vlády 178/2001 Sb. o ochraně zdraví zaměstnanců při práci, ve znění nařízení vlády č. 523/2002 Sb.
- [8.] Alexander Hrivik : Technológia monomérov. Skriptum
- [9.] Zdeněk Zámorský. : Nauka o polymerech II. Skriptum 1980
- [10.] <http://www.hplc.com>
- [11.] www.sweb.cz/hplc/
- [12.] ČSN EN 13130-8 Stanovení isokyanátů v plastech
- [13.] OSHA analytical methods manual
- [14.] ZP ITC A - 95-22 Stanovení isokyanátů v PUR pěnách
- [15.] Jiří Štěpek a kolektiv : Polymery v obalové technice. SNTL, Praha 1981
- [16.] Ing. Karel Andrlík, Ing. Otto Uher – Chemické tabulky, SPN 1963
- [17.] Pavel Klouda Moderní analytické metody, Nakladatelství Klouda Ostrava 2003
- [18.] www.natur.cuni.cz
- [19.] Eckschalger K., Horsák I., Kodejš Z. : Vyhodnocování analytických výsledků a metod, SNTL, Praha 1980
- [20.] Doerffel K., Eckschalger K.: Optimální postup chemické analýzy, SNTL, Praha 1985
- [21.] Hummel, D.O. - School, F.: Atlas of Polymer and Plastics Analysis Vol. 3 Additives and Processing Aids. Spectra and Methods of Identification
- [22.] Vyhláška MZ č.38/2001 Sb., o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmy ve znění vyhlášky 186/2003 Sb.
- [23.] Směrnice komise 2002/72/EC z 6. srpna 2002 týkající se plastových materiálů a výrobků, které jsou doporučeny ke kontaktu s potravinami

- [24.] Směrnice komise 2004/19/EC navazující na Směrnice komise 2002/72/EC z 6. srpna 2002 týkající se plastových materiálů a výrobků, které jsou doporučeny ke kontaktu s potravinami
- [25.] Směrnice komise 2005/79/EC kterou se mění směrnice 2002/72/EC o materiálech a předmětech z plastů určených pro styk s potravinami
- [26.] Richard J. Lewis, Sr. Hazardous Chemicals Desk Reference New York 1993
- [27.] Saunders, J.H. - Frisch, K.C.: Polyurethanes. Chemistry and Technology. Part I. Chemistry
- [28.] Saunders, J.H. - Frisch, K.C.: Polyurethanes. Chemistry and Technology. Part II. Technology
- [29.] Haslam, J. - Willis, H.A.: Identification and Analysis of Plastics

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

c	koncentrace
CAS	registrační číslo
EC	evropská směrnice
HPLC	vysokotlaká kapalinová chromatografie
LC	kapalinová chromatografie
MZd	Ministerstvo zdravotnictví
FTIR	Fourier transform infrared
ATR	zeslabená úplná reflektance
DADPM	diaminodifenylmetanu
TDI	toluene diisocyanate
MDI	diphenylmethane – 4,4'-diisocyanate
HDI	hexamethylene diisocyanate
MCB	monochlorbenzenu
PUR	polyuretan
QM	nejvyšší přípustné množství zbytkové látky v materiálu
SML	specifický migrační limit
Sb.	sbírka
UV	ultrafialový
UV/VIS	ultrafialový/viditelný
NPK	nejvyšší přípustné koncentrace
PEL	přípustný expoziční limit

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Příprava polyuretanu [3]	20
Obr. 2 Separace dělení [18]	22
Obr. 3 Kinetika separace [18]	22
Obr. 4 Kolona [18]	23
Obr. 5 Schéma UV detektoru [18]	24
Obr. 6 Schéma fluorescenčního detektor [18]	25
Obr. 7 FTIR polyuretanu na bázi spektra TDI	28
Obr. 8 FTIR spektra polyuretanu na bázi MDI	28
Obr. 9 Chromatografická závislost standardu MDI	31
Obr. 10 Chromatogram standardu 2,4 a 2,6 TDI	36
Obr. 11 Schéma speciální kazety (Orbo-80 fy Supelco) [11]	38
Obr. 12 Kalibrační křivka TDI	42
Obr. 13 Kalibrační křivka MDI	43
Obr. 14 Kalibrační křivka HDI	44
Obr. 15 Chromatogram vzorku, slepého vzorku a standardu	45
Obr. 16 Kalibrační křivka 2,4 TDI	46
Obr. 17 Kalibrační křivka 2,6 TDI	47
Obr. 18 Kalibrační křivka MDI	48
Obr. 19 Chromatogram vzorku, slepého vzorku a standardu	50

SEZNAM TABULEK

Tab. 1	Koncentrace standardů pro kalibrační křivky isokyanátů ve hmotě	30
Tab. 2	Koncentrace standardů pro kalibrační křivky isokyanátů ve vzdušině.....	36
Tab. 3	Hodnoty kalibrační křivky pro TDI ve hmotě	41
Tab. 4	Hodnoty kalibrační křivky pro MDI ve hmotě	42
Tab. 5	Hodnoty kalibrační křivky pro HDI ve hmotě	43
Tab. 6	Přehled výsledků stanovení zbytkového MDI ve hmotě	44
Tab. 7	Hodnoty kalibrační křivky pro 2,4_TDI ve vzdušině	46
Tab. 8	Hodnoty kalibrační křivky pro 2,6_TDI ve vzdušině	47
Tab. 9	Hodnoty kalibrační křivky pro MDI ve vzdušině	48
Tab. 10	Přehled výsledků stanovení zbytkového TDI v PUR pěnách	49
Tab. 11	Hodnoty lineariry, meze detekce a meze stanovitelnosti ve hmotě	51
Tab. 12	Hodnoty lineariry, meze detekce a meze stanovitelnosti ve vzdušině.....	52

SEZNAM PŘÍLOH

- P I Kalibrace TDI ve hmotě – výsledky z Millenia
- P II Kalibrace MDI ve hmotě – výsledky z Millenia
- P III Kalibrace HDI ve hmotě – výsledky z Millenia
- P IV Srovnání chromatogramu vzorku, slepého pokusu se standardem MDI
- P V Kalibrace MDI – výsledky meze detekce z Winstatu
- P VI Kalibrace 2,4-TDI ve vzdušně – výsledky z Millenia
- P VII Kalibrace 2,6-TDI ve vzdušně – výsledky z Millenia
- P VIII Kalibrace MDI ve vzdušně – výsledky z Millenia
- P IX Srovnání chromatogramu vzorku, slepého pokusu se standardem 2,4 a 2,6 TDI
- P X Kalibrace 2,4 a 2,6 TDI – výsledky meze detekce z Winstatu