

Sławomir Lis\*, Karol Niciński\*\*

## Badanie emisji związków lotnych i ocena wyrobów przeznaczonych dla przemysłu motoryzacyjnego

*Artykuł poświęcony jest zjawisku foggingu (zamglenia) związanemu z powstawaniem na szybach pojazdu drobnokropelkowej rosy, ograniczającej kierowcy widoczność. Omówiono w nim przyczyny foggingu i standardowe metody badań.*

**Słowa kluczowe:** emisja substancji lotnych, motoryzacja, fogging, metody badań, ograniczenie emisji

## Investigation of emission of volatile compounds and evaluation of articles for automotive industry

*This paper describes fogging phenomenon bonded with deposition of small dewdrops onto the surface of a car wind-screen, limiting visibility of a driver. Reasons of fogging and standard investigation methods are discussed in it.*

**Key words:** emission of volatile matter, motorization, fogging, investigation methods, emission control

### 1. Wprowadzenie

Zjawisko zamglenia (*ang. fogging*) znane jest w przemyśle motoryzacyjnym od wielu lat i wciąż stanowi istotny problem podczas eksploatacji samochodów. Na skutek wydzielania się z elementów wykończeniowych (tapicerka, tworzywa sztuczne, elementy gumowe, skóra itd.) niewielkich ilości substancji lotnych, na szybach wewnątrz pojazdów osiada ich drobnokropelkowa warstwa, która pogarsza widoczność, zwłaszcza przy świetle padającym pod małym kątem. Dodatkowo kurz, którego cząstki dostają się do wnętrza samochodu poprzez nieuszczelnienia i kanały wentylacyjne, może zmniejszać przejrzystość warstwy kondensatu [1].

Jednym z najczęściej wymienianych powodów zamglenia szyb samochodowych jest kondensacja na ich powierzchni par plastyfikatorów, stabilizatorów, opóźniaczy palenia oraz innych składników [dodawanych do tworzyw sztucznych i elastomerów w celu poprawy ich właściwości] choć początkowo występowanie tego zjawiska wiązano wyłącznie ze stosowaną do budowy pojazdów sztuczną skórą na bazie PVC [2]. Substancje te z reguły są związkami organicznymi, często szkodliwymi dla zdrowia. Wyniki analiz potwierdziły obecność ftalanów, fosforanów, stearynianów, jak również szeregu amin i ich chlorowodorków, w tym trietylenodiaminy [3].

### 2. Metody stosowane do badania zjawiska foggingu

Ponieważ zjawisko zamglenia niekorzystnie wpływa na bezpieczeństwo jazdy, producenci samochodów wprowadzili własne, wewnętrzne normy zakładowe, mające na celu ograniczenie foggingu. Wśród nich wymie-

nić można standardy Mercedesa: DBL 5571, DBL 5573; standard Volvo: 01288068 oraz standard Volkswagena: VW 2.8.1, TL52641.

Ustanowiono również normy metodyczne badania tego zjawiska: DIN 75201, VCS 1027, VCS 2719, PV 3015, ISO 6452/2000, SAE J1756.

Zazwyczaj stosuje się jedną z dwóch metod pomiarowych – metodę reflektometryczną lub grawimetryczną.

Metoda reflektometryczna polega na umieszczeniu okrągłych próbek (o średnicy 80 mm i grubości maks. 10 mm) w szklanych zlewkach i ich ogrzaniu w temperaturze do 60, 75, 90 lub 100 °C. Wygrzewanie trwa 3 h lub 6 h. W tym czasie lotne składniki kondensują na szklanych płytkach o grubości ok. 3 mm, chłodzonych wodą o temperaturze 21 °C, którymi przykryte są zlewki. Przyrząd do pomiaru zamglenia wraz z wyposażeniem przedstawiono na rys. 1.

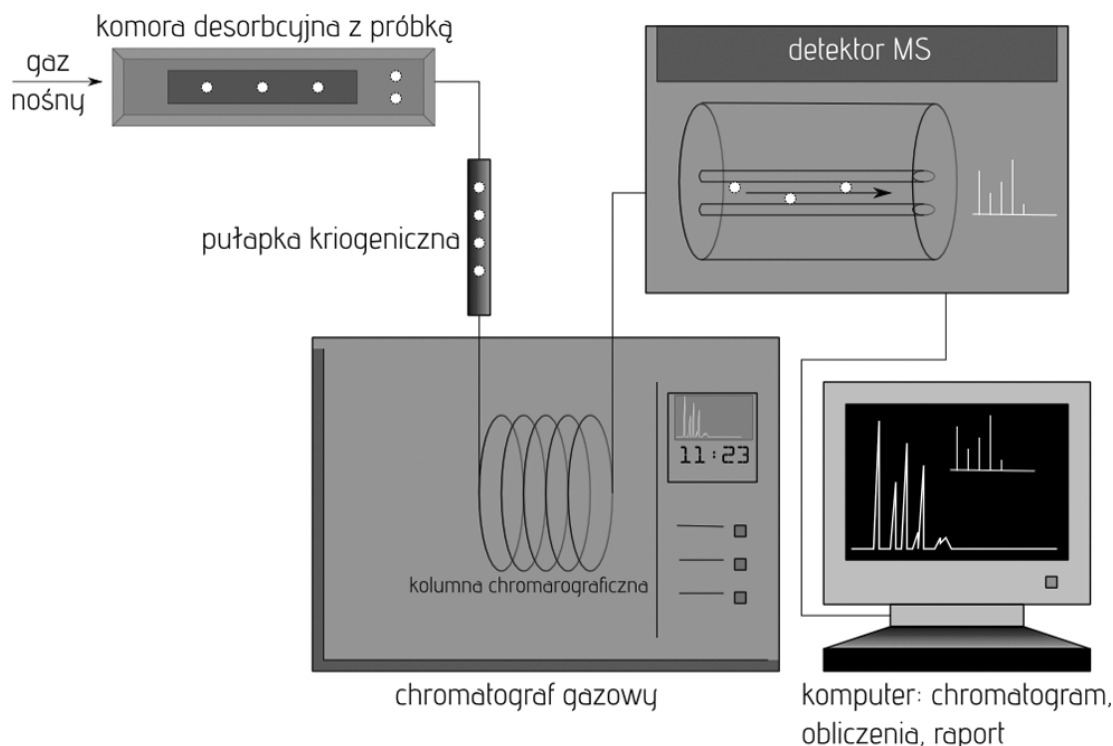
Wartość zamglenia *F* określa się jako stosunek połysku (intensywności odbicia) próbki pokrytej kondensatem i płytki wzorcowej, wyrażony w procentach. Połysk jest mierzony połyskomierzem z głowicą pomiarową 60°. Pomiar wykonuje się na białym tle przy sztucznym oświetleniu.

W metodzie grawimetrycznej lotne składniki kondensują na folii aluminiowej, schłodzonej do temp. 21 °C. Temperatura badania to 100 lub 105 °C. Czas badania 16 h. Próbkę przed badaniem są suszone nad pięciotlenkiem fosforu przez 24 h, a po ekspozycji folia alu-

\* Sanockie Zakłady Przemysłu Gumowego „Stomil Sanok” S.A., ul. Reymonta 19, 38-500 Sanok

\*\* Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu, O.Z. Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów





Rys. 2. Schemat aparatury do analizy termicznej desorpcji  
 Fig. 2. Scheme of instrumentation for thermal desorption analysis

Emisję, w  $\mu\text{g/g}$ , oblicza się ze wzoru:

$$E = R_f \cdot \text{toluen, C16?} \cdot \frac{\text{suma powierzchni}}{1000 \cdot \text{masa próbki [mg]}}$$

Granice wykrywalności metody wg DIN 32645 (poziom ufności 95%) powinny znajdować się w zakresie:

- dla VOC – toluenu  $<0,04 \mu\text{g/g}$  i eikozanu (C20)  $<0,06 \mu\text{g/g}$
- dla FOG – n-alkanu C32  $<0,2 \mu\text{g/g}$ .

Nieodpowiedni zapach wewnątrz samochodu, który drażni i odwraca uwagę kierowcy od tego, co dzieje się na drodze, może zwiększać ryzyko wypadków. Dlatego istotne jest określenie charakterystyki zapachowej materiałów znajdujących się we wnętrzu pojazdu. Celem badania jest określenie skłonności materiałów do wydzielania lotnych substancji o wyczuwalnym zapachu w określonych warunkach temperatury i wilgotności (normy VDA 270, PV3900, STD 1027, 2712, GMW 3205, DBL 5306).

Badanie wykonuje się w trzech wariantach, kondycjonując próbkę:

- w  $23^\circ\text{C}$  przez 24 h nad wodą zdejonizowaną (wariant 1),
- w  $40^\circ\text{C}$  przez 24 h nad wodą zdejonizowaną (wariant 2),
- w  $80^\circ\text{C}$  przez 2 h w powietrzu; przed badaniem chłodzi się ją do temperatury pokojowej (wariant 3).

Oceny zapachu dokonuje co najmniej trzech wyspecjalizowanych pracowników kontroli, opierając się na skali opisowej przedstawionej w tabeli 2.

Tabela 2. Skala ocen w badaniu zapachu

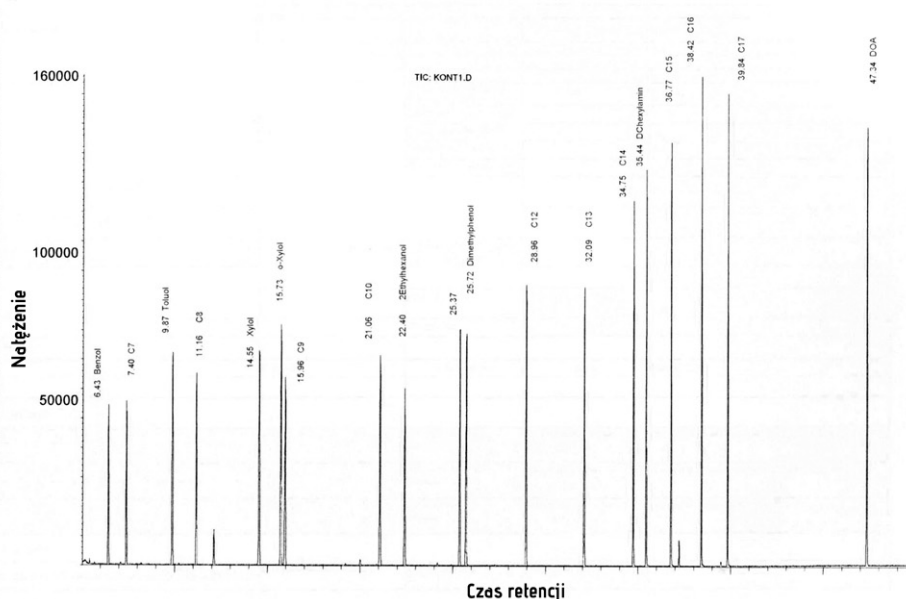
Table 2. Scale used to rate the odors

Stopień skali zapachowej	Zapach
1	niewyczuwalny
2	wyczuwalny, ale nieprzeszkadzający
3	wyraźnie wyczuwalny, ale ciągle nieprzeszkadzający
4	przeszkadzający
5	silnie przeszkadzający
6	nie do wytrzymania

Dopuszczalne wartości zapachu wg normy VW 50180 wynoszą: dla wariantów 1 i 2 – stopień zapachu  $\leq 3,0$ ; dla wariantu 3 – stopień zapachu  $\leq 3,5$ .

W przypadku niektórych grup polimerów, które mają tendencje do emisji formaldehydu podczas starzenia (np. pianki poliuretanowe), konieczne jest określenie ilości tego związku (normy VDA 275, PV 3925, STD 1027, 2713, GME 60271). Badanie przeprowadza się następująco: Próbkę materiału kondycjonuje się, zawieszoną nad wodą destylowaną. Po kondycjonowaniu i schłodzeniu zawartość zaabsorbowanego w wodzie formaldehydu oznacza się spektroskopowo, a następnie odnosi się ją do masy badanej próbki. Do ustalenia stężenia formaldehydu wykorzystuje się reakcję Hantzsch. Formaldehyd z acetyloacetonem i jonami amonowymi tworzy żółty związek kompleksowy – diacetylo-dihydrolutydynę (DDL), która może być oznaczona fotometrycznie [5].

Składniki	Czas retencji	$\mu\text{g}$
Benzol	6.43	0,374
C7-N-Alkan	7.40	0,391
Toluol	9.87	0,419
C8-N-Alkan	11.16	0,404
P/M-Xylol	14.55	0,407
O-Xylol	15.73	0,478
C9-N-Alkan	15.96	0,403
C10-N-Alkan	21.06	0,412
2-Ethylhexanol	22.37	0,445
C11-N-Alkan	25.35	0,399
2,6-Di-methyl-phenol	25.72	0,445
C12-N-Alkan	28.96	0,418
C13-N-Alkan	32.09	0,406
C14-N-Alkan	34.75	0,406
Di-cyclohexyl-amin	35.43	0,475
C15-N-Alkan	36.77	0,414
C16-N-Alkan	38.42	0,435
C17-N-Alkan	39.84	0,425
Di-(2-ethylhexyl)-adipat (=DOA)	47.34	0,436



Rys. 3. Przykładowy chromatogram próbki kontrolnej [6]

Fig. 3. Exemplary chromatogram of control sample [6]

Stosując roztwory o znanym stężeniu HCHO, wykreśla się krzywą kalibracyjną. Określa się zawartość formaldehydu w próbce badanej, uwzględniając ślepą próbę, a następnie odnosi się ją do masy próbki po odliczeniu jej wilgotności. Emisję formaldehydu podaje się w miligramach na kilogram próbki. Dopuszczalna wartość emisji formaldehydu wg normy VW 50180 nie może przekraczać 10 mg/kg.

#### 4. Praktyczne wskazówki dla projektantów mieszanek gumowych

W celu ograniczania emisji związków lotnych i zjawiska foggingu w przypadku detali gumowych, używanych do wykończenia karoserii oraz jako elementy wnętrza, należy w recepturach mieszanek gumowych stosować oleje wysokowrzące, o wąskim rozkładzie mas cząsteczkowych. O ile to możliwe, trzeba dążyć do ograniczenia ilości stearyny i wosków ochronnych.

Istotny jest również właściwy dobór środków poprawiających przetwórstwo i przeciwstarzeniowych oraz minimalizacja ilości tych środków – należy wykorzystywać substancje wielkocząsteczkowe o działaniu wewnętrznym, niemigrujące na powierzchnię wyrobu.

Ważny jest odpowiedni dobór kauczuków, ponieważ różnią się one rodzajem i ilością stabilizatorów, które mają zróżnicowany wpływ na emisję.

W przypadku wymagań dotyczących zapachu można stosować dodatki zapachowe, które zdominują zapachy

nieprzyjemne (niekiedy jednak są one dyskwalifikowane przez testerów), bądź substancje maskujące, o niedającym się zidentyfikować zapachu, a co za tym idzie niemożliwym do klasyfikacji.

Tabela 3. Laboratoria wykonujące badania emisji z materiałów znajdujących się we wnętrzu pojazdu

Table 3. List of laboratories which investigate emission from car interior materials

CTS Automotive, SGS Polska Sp. z o.o., Warszawa
Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Samochodów Małolitrażowych „BOSMAL” – Bielsko-Biała
Research Institute of Leather and Plastic Sheetting (FILK), Freiberg
Geyer & Hosaja, Zakłady Gumowe w Partyni, Sp. z o.o., Radomyśl Wielki

#### Literatura

1. Saffert R., *Automobil-Industrie* 1987, **5**, 505.
2. Błędzki A. K., Wieczorek A., *Polimery*, 1997, **XLII(2)**, 73.
3. Howick C., *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, 1995, **24**, 27.
4. [www.prlog.org/10275972-three-fogging-test-methods-for-automotives-inner-decoration.html](http://www.prlog.org/10275972-three-fogging-test-methods-for-automotives-inner-decoration.html)
5. Nash T., *Biochem. J.*, 1953, **55(3)**, 416.
6. VDA 278 – *Empfehlung, Thermodesorptionsanalyse organischer Emissionen zur Charakterisierung von nichtmetallischen KFZ-Werkstoffen*, Verband der Automobil-Industrie, 2002.