

# Isocyanater - behov for mere viden

**Gennem de seneste år har isocyanater været genstand for stribevis af dramatiske overskrifter i den skandinaviske presse, og der er ikke tvivl om, at der er behov for mere viden om de sundhedsrisici, der er forbundet med eksponering af isocyanater**

Af Kurt Egmos, cand.scient., Miljø-kemi, ke@miljø-kemi.dk

Isocyanater er en gruppe af kemiske stoffer, der indgår i plasttypen polyurethan (PUR). Udviklingen af PUR begyndte i slutningen af 30'erne, og PUR har gradvist udviklet sig til en unik gruppe af materialer med meget varierende egenskaber - for hvilke der konstant findes ny anvendelse.

Efter asbest er isocyanater det kemiske stof, der er årsag til flest arbejdsbetingede luftvejssygdomme. Alene i Europa registreres hvert år flere hundrede klager over gener og symptomer, der senere kan føre til svækkelse af lungefunktionen. Helbredsfarerne ved isocyanaterne har været kendt gennem mange år, og i alle europæiske lande er der lovgivet stramt på området.

Den seneste forskning - hovedsageligt udført af en svensk forskergruppe fra Afdelingen Miljø- og Arbejdsmedicin ved Regionssygehuset i Lund - har afsløret et betydeligt arbejdshygiejnisk problem i forbindelse med ophedning af PUR-materialer. Hvis temperaturen overstiger 150°C - f.eks. ved svejsning, lodning eller slibning - kan PUR afgive termoxiderations- og hydrolyseprodukter til omgivelserne. Blandt de identificerede afgasningskomponenter er aminer, aminoisocyanater, isocyanater og isocyanasyre.

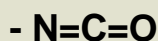
## Polyurethans unikke egenskaber

Der er mange grunde til, at PUR er blevet så udbredt i industrien gennem sidste halvdel af dette århundrede. Den væsentligste årsag er de unikke produkt egenskaber. Ved varierende brug af tilsætningsstoffer og produktionsmetoder kan egenskaberne variere nærmest uden begrænsninger. PUR er f.eks. tilgængeligt som termoplast, fleksibelt skumplast, elastomer, isoleringsmateriale, plastfolie, klæbere, fugemasser og lakker.

PUR er blevet en af industriens vigtigste polymerer og er dermed en uhyre vigtig økonomisk faktor for den europæiske kemiske industri. De anvendte mængder er ikke kendt, men på verdensplan udgør det sandsynligvis mere end 4 millioner ton. Deraf regner man med, at mere end 2 millioner ton anvendes i Vesteuropa alene. Og forbruget stiger stadig - formodentlig med 5-10% om året.

## Polyurethan og isocyanater

Isocyanater er en af byggestenene ved produktion af PUR. Isocyanatgruppen er den aktive del af isocyanatmolekylet. De isocyanat typer, der anvendes i PUR-produktion, indeholder oftest to reaktive isocyanatgrupper - i kemiske termer kaldet en diisocyanat.

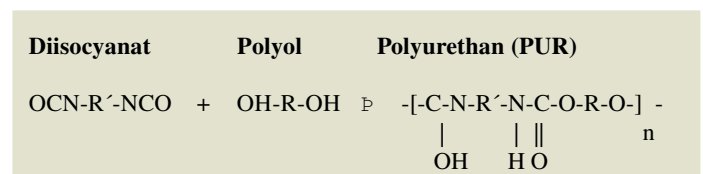


Der findes mange forskellige diisocyanater, der hver især giver PUR'en karakteristiske egenskaber. De mest almindelige isocyanater er toluen-diisocyanat (TDI), diphenylmethan-

diisocyanat (MDI) og hexamethylen-diisocyanat (HDI). 90% af alle PUR-produkter er baseret på disse tre udgangsstoffer.

Ved PUR-produktion blandes en diisocyanat med en polyol - et stof med adskillige reaktive alkoholgrupper. De mest anvendte polyoler er polyethere og polyester, hvorved der med reaktion med en diisocyanat dannes et sammenhængende netværk.

Den kemiske reaktion er:



Polyurethanproduktionen kræver normalt en række andre tilsætningsstoffer - enten for at styre reaktionshastigheden eller for at give den færdige PUR specielle egenskaber. Blandt de vigtigste tilsætningsstoffer er acceleratorer og hærdere - typisk aminer eller organiske metalforbindelser.

Forskellige hærdningsmetoder (kædebygning) anvendes til produkter baseret på isocyanater. I et *enkomponent-system* findes isocyanaterne enten på fri eller bundet form. Hærdningsprocessen sker på basis af luftens indhold af ilt eller fugtighed, og hærdningshastigheden øges ofte ved opvarmning. Et *tokomponentsystem* kan indeholde frie eller prepolymeriserede isocyanat-grupper. Hærdning foregår vha. tilsatte katalysatorer/hærdere og i nogle tilfælde også med varme.

Der sker en konstant udvikling for at reducere sundhedsfarerne ved arbejde med isocyanater. Nutidens polyurethanprodukter er meget forskellige fra dem, der fandtes for 20 år siden. På daværende tidspunkt var det ikke usædvanligt at benytte de flygtige monomere isocyanater i ren form. I dag er der i stor udstrækning udviklet blokerede eller prepolymeriserede isocyanater. Disse er dels uflygtige og dermed forbundet med betydelig mindre sundhedsrisiko - dels mindre reaktive.

Når en isocyanatgruppe er *blokeret* forhindres den i at reagere. En blanding af blokeret isocyanat og polyol i et enkeltkomponent-system er stabilt - her sker der ingen reaktion ved normal stuetemperatur. Hærdning sker først ved tilførsel af varme. Herved frigøres de blokerede grupper, isocyanaterne bliver aktive, og en reaktion kan finde sted.

*Prepolymeriserede* isocyanater har delvist reageret med en lille mængde polyol og derved dannet korte kæder (stadig med aktive og ureagerede isocyanatgrupper). Dette reducerer flygtigheden, og fordampningen bliver derfor mindre end for den monomere isocyanat. Antallet af frie isocyanatgrupper bliver samtidig reduceret, og dermed også risikoen for eksponering for reaktive isocyanater. I forbindelse med hærdningen

## Polyuretlan (PUR) + Varme (&gt;150 grader) →

**Alifatiske isocyanater**

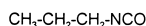
Isocyanasyre (ICA)



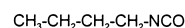
Methylisocyanat (MIC)



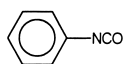
Ethylisocyanat (EI)



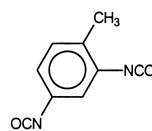
Propyl isocyanat (PI)



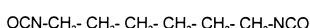
Butylisocyanat (BI)

**Aromatiske isocyanater**

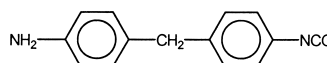
phenylisocyanat (PHI)



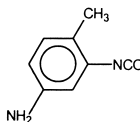
toluendiisocyanat (TDI)



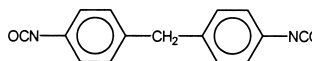
hexametylendiisocyanat (HDI)



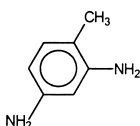
diphenylmetan diisocyanat (MDI)

**Aminoisocyanater**

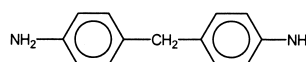
toluen aminoisocyanat (TAI)



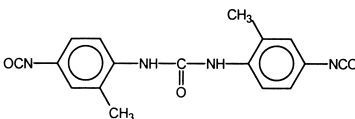
diphenylmetan aminoisocyanat (MAI)

**Aminer**

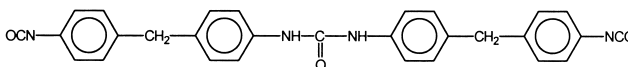
toluendiamine (TDA)



diphenylmetan aminoisocyanat (MDA)

**Dimére urea- og isocyanatforbindelser**

toluen diisocyanat dimér (TDID)



diphenylmetan diisocyanat dimér (MDID)

Kendte og dominerende termiske nedbrydningsprodukter.

fuldendes reaktionen ved addition af mere polyol, hvorved der bygges længere polyurethan-kæder.

**Termisk nedbrydning**

Nyere forskning har vist, at når hærdet PUR opvarmes til temperaturer over 150°C, kan der dannes og frigives en række nye forbindelser fra PUR-materialet. Temperaturer over 150°C kan nemt opstå i forbindelse med en lang række almindeligt anvendte arbejdsprocesser i industrien – f.eks. svejsning, slibning, støbning, lodning og skæring. Pga. den termiske påvirkning og luftens fugtighed dannes der både termoxidations- og hydrolyseprodukter.

Der er i forbindelse med bearbejdning eller anden opvarmning af PUR i industrien påvist forekomst af en række isocyanater og aminer i rumluften. Flere af disse har ikke en umiddelbar kemisk relation til de isocyanatbyggesten, PUR er fremstillet ud fra. Der er altså tale om en meget kompliceret reaktionsmekanisme, og andre stofgrupper end de nedenfor nævnte kan tænkes at forekomme.

Identiteten og kvantiteten af de dannede stoffer samt de tilknyttede reaktionsmekanismer bliver intensivt studeret i øjeblikket. Ovenstående oversigt viser nogle af de typiske termiske nedbrydningsstoffer.

## Et betydeligt arbejdsmiljøproblem

PUR'ens termiske labilitet - og den dermed forbundne afgang af en række toksiske forbindelser ved lave temperaturer - er kommet som en stor overraskelse for både producent- og arbejdsmiljøkredse.

Der er i dag ingen, der betvivler dannelsen af disse toksiske nedbrydningskomponenter og den dermed forbundne risiko. Der er i de seneste par år foretaget en række målinger - især i Skandinavien. Resultaterne viser, at der under realistiske forhold på arbejdspladsen frigøres foruroligende store mængder termiske nedbrydningsprodukter, hvilket i mange tilfælde kan udgøre en stor risiko for personer, der arbejder i de nærmeste omgivelser. I Danmark er der endnu kun foretaget relativt få målinger og laboratorieundersøgelser, men der er ingen grund til at tro, at problemets omfang er mindre herhjemme.

Derfor har Arbejdstilsynet udarbejdet en 10-punkts handlingsplan. Man planlægger i denne forbindelse at besøge alle relevante industrier. Implementeringen af handlingsplanen ude i virksomhederne synes dog at gå noget langsomt. På trods af den faglige presses interesse i den senere tid, er der ingen tvivl om, at der er en forholdsvis begrænset viden til stede ude på arbejdspladserne.

Man kan helt naturligt spørge sig selv, hvorfor dette store arbejdsmiljøproblem ikke er blevet opdaget før? Her spiller det naturligvis ind, at der for blot to-tre år siden ikke fandtes en målemetode, der var i stand til at påvise de emitterede forbindelser. Takket være den seneste forskning og udvikling, har man nu et godt redskab til at belyse problemets omfang, så arbejdsprocesserne og lovgivningen i fremtiden kan indrettes efter at forebygge denne påvirkning.

Foreløbig tyder det dog på, at man ved at anvende effektive beskyttelsesforanstaltninger og ved at tage forholdsregler kan undgå kritiske eksponeringsniveauer. Men det kræver i det mindste, at de kritiske processer og brancher identificeres. Derpå kan man formidle den viden, man har om risikoen, til de relevante virksomheder og brancher.

Produktionen og den industrielle anvendelse af isocyanater er stigende, og det samme gælder antallet af berørte arbejdspladser. På nuværende tidspunkt ved man ikke, hvor mange eksponerede medarbejdere der er i industrien. Men alene i Skandinavien formodes titusinder at være erhvervsmæssigt eksponeret. Tallet forventes stadig at være stigende.

## Måling af isocyanater i luften

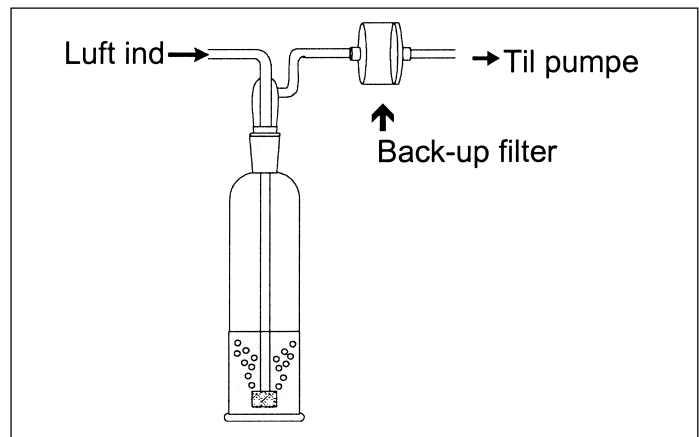
Der findes flere forskellige metoder til måling af isocyanater i luft - de fleste af disse er baseret på det princip, at isocyanaten derivatiseres med en sekundær amin, hvorved der dannes stabile ureaderivater. Efterfølgende analyseres disse ureaderivater ved hjælp af HPLC i et laboratorium.

Den nye målemetode, der er udviklet i Sverige, er den eneste, der samtidig kan identificere og kvantificere de termiske nedbrydningsprodukter. Den er baseret på prøvetagning i impinger og efterfølgende analyse ved HPLC med MS-detektion.

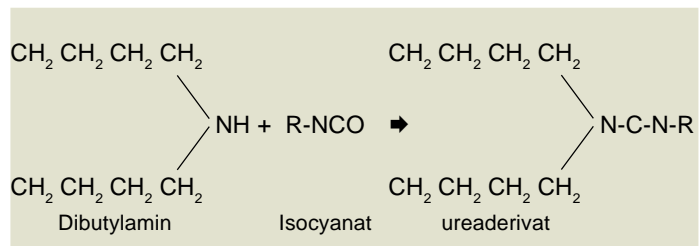
Under prøvetagningen suges luften gennem en impinger,

hvorunder isocyanaterne reageres med dibutylamin (opløst i toluen).

Opstillingen ser således ud:



Ved reaktion imellem dibutylamin og en isocyanat dannes de meget stabile ureaforbindelser (se figur).



Efter modtagelse på laboratoriet derivatiseres de opsamlede aminer med ethylchloroformat. Den efterfølgende LC/MS-analyse medbestemmer altså såvel ureaderivater (isocyanater) som amider (aminer).

Metoden er overordentlig sensitiv og specifik. Anvendelse af impingeren gør desværre, at der kan være begrænsninger i at anvende den til personbåret måling.

## Stort behov for mere viden

Sidste år mødtes en række af de førende eksperter på området i Bruxelles for at gøre status. En af de konklusioner, der var fuld enighed om, var, at der er et meget stort behov for at få skabt mere viden om de sundhedsrisici, der er forbundet med eksponering for isocyanater.

Der er på nuværende tidspunkt et udtalt behov for mere viden om helbredsrisici ved ophedning af PUR. Den nye viden på området kan umiddelbart give indtryk af et betydeligt problem med en stor udbredelse, men endnu er området ikke tilstrækkeligt undersøgt. Især bør emissionen af termoxidaions- og hydrolyseprodukter fra opvarmning af PUR studeres nærmere - herunder især afhængigheden af proces, temperatur, PUR-type og andre faktorer.

De humantoxiske egenskaber af en række af de stoffer, der afgives ved opvarmning af PUR, er meget lidt belyste. Dette gælder i særdeleshed et af de dominerende stoffer - nemlig isocyanasyre.

For at blive i stand til at vurdere eksponeringen af de ansatte i forskellige erhverv, er det bydende nødvendigt at få foretaget nogle realistiske målinger på arbejdspladserne. Foreløbig har Arbejdstilsynet i Danmark dog ikke taget initiativ til at få sådanne målinger udført, hvilket står i skarp kontrast til de øvrige nordiske lande.

**CLAUSDAMM**  
4916 3388  
Udstyr til:  
\* steril produktion  
\* bioteknologi  
\* forskning  
www.clausdammm.dk

**MMM Danmark A/S**  
\* Autoklaver  
\* Opvaskemaskiner  
\* Varmeskabe  
86 17 61 77