

Leitfaden für den sicheren Umgang mit ungesättigten Polyesterharzen und Vinylester harzen

The European UP/VE Resin Association



Einleitung

Ungesättigte Polyesterharze (UPR), die für die Herstellung von Faserverbundmaterialien verarbeitet werden enthalten als Haupt-Monomer Styrol. Styrol wird als gefährliche Substanz eingestuft, deshalb müssen gewisse Sicherheitsbestimmungen befolgt werden.

Die Arbeitsplatz-Grenzwerte für Styrol sind in jedem Land streng reguliert. In den meisten Ländern wurde eine maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK oder TLV) eingeführt, welche die maximal zugelassene Konzentration (die als Durchschnittskonzentration über einen 8-Stunden-Arbeitstag hochgerechnet wird) angibt, der ein Arbeiter am Arbeitsplatz ausgesetzt werden darf.

Die neue REACH-Verordnung legt die Verantwortung für das sichere Arbeiten mit Styrol in die Hände der Styrol-Hersteller und ihrer nachgeschalteten Anwender. Aus diesem Grund ist es für die Verbundwerkstoffindustrie sehr wichtig diese neuen rechtlichen Anforderungen zu erfüllen. Abgesehen davon, führt ein gut kontrolliertes Arbeitsplatzumfeld zu höher qualifizierten Produkten und dadurch zu einer besseren Konkurrenzsituation. Dieses Informationsblatt bietet für einen Polyester-Produktionsbetrieb eine Auswahl an möglichen, zu ergreifenden Maßnahmen, um die Gefährdung der Arbeiter zu kontrollieren und das Arbeitsumfeld zu verbessern.

Einige Maßnahmen führen zu einer niedrigeren Umweltbelastung durch Styrol. Diese Auswahl ist eine Zusammenstellung aus mehreren Textstellen aus kompletten Leitfaden-Serie zum sicheren Umgang mit Gefahrstoffen, welche unter <http://www.upresins.org/safe-handling-guides> nachgelesen werden können.

Für den Anfang: erkennen oder identifizieren Sie die Risiken. Lesen Sie alle Sicherheitsinstruktionen, die in den Sicherheitsdatenblätter und Expositionsszenarien beschrieben werden. In Zweifelsfällen, wenden Sie sich an den Hersteller.

Der Gebrauch der auf Styrol basierenden Polyesterharze beinhaltet bestimmte Risikofaktoren:

Entflammbarkeit

Der Flammpunkt von Styrol beträgt 32°C, weshalb UP-Harze als brennbare Flüssigkeiten eingeschätzt werden. Sie müssen also von offenen Flammen und anderen möglichen Zündquellen ferngehalten werden. An Orten, an denen Harze gelagert und verarbeitet werden, müssen Feuerlöscher sowie explosions-sichere elektrische Anlagen vorhanden sein. Es ist auch sicherzustellen, dass die Mitarbeiter regelmäßig in der richtigen Handhabung der Feuerlöschschrüstung geschult werden.

Statische Elektrizität

Statische Elektrizität kann bei der Verarbeitung von Materialien mit geringer elektrischer Leitfähigkeit entstehen. UP Harze und Glasfasern gehören in diese Kategorie. An Orten, wo brennbare Flüssigkeiten oder Gase verarbeitet werden muss eine ordnungsgemäße Erdung sichergestellt sein. Ursachen für eine statische elektrische Entladung sind zu vermeiden.

Arbeitsplatz-Richtgrenzwerte für Styrol und andere flüchtige organische Verbindungen

In den meisten Ländern wurde eine maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK oder TLV) eingeführt, welche die maximal zugelassene Konzentration (die als Durchschnittskonzentration über einen 8-Stunden-Arbeitstag hochgerechnet wird) angibt, der ein Arbeiter am Arbeitsplatz ausgesetzt werden darf.

Neben der MAK oder TLV wurde auch ein Kurzzeitgrenzwert (STEL) eingeführt, der die maximal zugelassene Konzentration für 15 Minuten angibt. Normalerweise ist der STEL 2- bis 3-mal so hoch wie der für den 8-Stunden-Arbeitstag ermittelte MAK - oder TLV-Wert. Die Styrol-Exposition sollte mittels ordnungsgemäßer Belüftung des Arbeitsplatzes gewährleistet werden.

Sicherer Umgang mit den einzelnen Bestandteilen

Die Bestandteile wie organische Peroxyde, Füllstoffe und Glasfasern haben unterschiedliche Sicherheitsbestimmungen. Für einen sicheren Umgang muss immer das entsprechende MSDS für eine wesentlich ausführlichere Sicherheitsbewertung zu Rate gezogen oder direkt der Hersteller befragt werden.

Organische Peroxyde (Polymerisationsinitiatoren)

Organische Peroxyde sind hitzeempfindlich und deshalb thermisch unbeständig. Bitte nur mit größter Vorsicht behandeln. Die maximale Aufbewahrungstemperatur und andere Aufbewahrungsrichtlinien, die im Produkt-SDS aufgelistet sind, sind unbedingt zu befolgen. Jegliche Kontamination mit Staub, Rost oder Metallpartikeln ist zwingend zu vermeiden. Die Behälter müssen immer geschlossen gehalten und die vorgeschriebenen Aufbewahrungsbestimmungen befolgt werden.

Beschleuniger und Trägersubstanzen

Beschleuniger und Trägersubstanzen wie Kobaltverbindungen, tertiäre Amine usw. sind mit Vorsicht zu behandeln. Auch hier gelten die entsprechenden SDS-Richtlinien. Beschleuniger und Trägersubstanzen können sehr stark mit organischen Peroxyden reagieren, weshalb ein direkter Kontakt dieser Materialien mit organischen Peroxyden unbedingt vermieden werden muss.

Lösungsmittel zur Reinigung

Aceton wird normalerweise wegen seiner ausgezeichneten Reinigungseigenschaften in Polyester-Produktionsbetrieben eingesetzt. Aceton ist ein flüchtiges und hoch-entflammbares Lösungsmittel, das ein signifikant hohes Feuerrisiko bei der Verarbeitung und Lagerung darstellt. Methylenchlorid wird als krebserregend eingestuft, also sollte es auch vermieden werden.

Heutzutage verfügbare Alternativen zu Aceton sind auf Wasser basierende Reinigungskomponenten oder geringflüchtige dibasische Ester. Wenn möglich, sollte auf diese modernen, alternativen Reinigungslösungen umgestellt werden.

Füllstoffe

Die meisten der in der Polyesterindustrie eingesetzten Füllstoffe sind Inertstoffe und können als Inertabfälle behandelt werden. Bitte informieren Sie sich immer über mögliche Beschränkungen in den entsprechenden SDS.

Glasfasern

Wenn Sie mit Glasfasern oder Glasgeweben arbeiten, müssen Sie immer einen entsprechenden Haut- und Atemschutz tragen, da Glasfasern Hautirritationen hervorrufen können.

Reibungsstaub

Beim Bohren, Sägen oder Schneiden kann Reibungsstaub entstehen. Dieser Staub kann Partikel enthalten, die sehr viel kleiner als drei Mikrometer sind. Diese sehr kleinen Staubpartikel können Lungenschäden verursachen, wenn sie eingeatmet werden. Es muss immer eine effektive Staubabsaugungstechnik vorhanden sein.

Arbeitsplatz-Grenzwerte für Styrol

| Vorgang | Styrol-Verlust % |
|---|------------------|
| Offene Verfahren | |
| Gelcoat – spritzen | 10-14 |
| Aufspritzverfahren, kein LSE-Harz | 7-10 |
| Gelcoat – streichen | 6-8 |
| Wickelprozess | 5-7 |
| Handlaminierungsverfahren, kein LSE-Harz | 4-6 |
| Faserspritzen, LSE/LSC-Harz | 4-6 |
| Topcoat spritzen | 4-5 |
| Topcoat streichen | 3-4 |
| Handlaminierungsverfahren, LSE/LSC-Harz | 3-4 |
| Pultrusion | 1-3 |
| Polymerbeton usw. | 1-3 |
| Geschlossene Verfahren | |
| Kontinuierliche Laminierung | 1-2 |
| SMC/BMC Herstellung | 1-2 |
| SMC/BMC Verpressung | 1-2 |
| Geschlossene Verfahren (RTM/RTM Light/Infusion) | <1 |

Bei der Verarbeitung von ungesättigtem Polyester sind die Arbeiter dem verdampfenden Styrol-Monomer ausgesetzt. In den meisten europäischen Ländern ist der Arbeitsplatzgrenzwert durch die entsprechende Grenzwertverordnung geregelt.

Der Arbeitsplatzgrenzwert für Styrol ist abhängig vom verwendeten Harz und der Verarbeitungsweise. Verschiedene Applikationstechniken haben bestimmte Auswirkungen auf das Verdampfungsvolumen der Harzoberfläche. In der Tabelle sind die typischen Prozentzahlen des Styrol-Verlustes bei den verschiedenen Verarbeitungsverfahren angegeben. Es ist unerlässlich, dass die Styrol-Werte am Arbeitsplatz regelmäßig gemessen werden.

In der Leitfaden-Serie ist ein separates Informationsblatt verfügbar, in dem die gebräuchlichsten, verfügbaren Messsysteme aufgelistet sind, mit denen Styrol-Konzentrationen gemessen und überprüft werden können.

Minimierung der Grenzwerte im Arbeitsbereich

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten die Grenzwerte im Arbeitsbereich niedrig zu halten. Einige beziehen sich auf die richtige Wahl der Rohstoffe, einige auf die Verarbeitung und die eingesetzte Ausrüstung und wieder andere auf das Bewusstsein und das Engagement der Arbeiter.

Saubere Verarbeitung

Eine gute Planung hat den Haupteinfluß auf die Minimierung der Grenzwerte im Arbeitsbereich. Diese beeinflusst auch in hohem Maße die Arbeitsplatzsicherheit und die Betriebskosten. Wann immer möglich sollten sie LSE-Harze (Harze mit geringer Styrolbelastung) und immer das Harz mit dem geringsten Styrolgehalt einsetzen.

Vermeidung offener Harz-/Gelcoat-Tonnen und Eimer

Harze und Gelcoat sollten immer in gut belüfteten Räumen gelagert werden. Während des Sprüh-/Laminierungsverfahrens muss Überspritzung und Auslaufen vermieden werden. Sollte dennoch etwas auslaufen, muss der Bereich so schnell wie irgend möglich gesäubert werden. Vermeiden Sie offene Abfallcontainer und vergewissern sie sich, dass alle Laminierungsreste und harzgetränkte Tücher und Papier immer in einem geschlossenen Container entsorgt werden.

Halten Sie die Arbeitsplatz-Temperaturen niedrig

Eine hohe Temperatur am Arbeitsplatz kann zu vermehrter Styrolverdampfung und daraufhin zu erhöhten Grenzwerten und Emissionen führen.

Wenn nötig, tragen Sie persönliche Schutzkleidung

Wenn die Arbeitsplatzgrenzwerte die maximal zulässigen Konzentrationen überschreiten, muss Atemschutz getragen werden. Obwohl Styrol größtenteils über die Atemwege aufgenommen wird, sollte auch auf übermäßigen Hautkontakt geachtet werden, weshalb das Tragen von Schutzkleidung und Handschuhen unerlässlich ist.

Wenn möglich sollte auf ein geschlossenes Verfahren umgestellt werden

Um eine übermäßige Harzzerstäubung bei den Laminierungsverfahren zu vermeiden, sind z. B. Walzsysteme mit integrierter Harzzufügung oder moderne Sprühsysteme mit Direkt-Auftreff-Düsen (fluid impingement nozzles) zu verwenden. Falls ausreichende Stückzahlen vorhanden sind, ist auf automatische Sprühsysteme zurückzugreifen. Eine lohnende Investition wäre auch die Einführung geschlossener Verfahren. Nicht nur die Styrolemissionen könnten signifikant reduziert werden, sondern auch die Qualität der fertigen Produkte wäre höher. Geschlossene Verfahren sind z. B. Harzauftrag (RTM), Harzinjektion (Matrize und Patrize) oder Harzinfusion (ein flexibler Film ist die Patrize).

Geringe Styrolemissionen und Harze mit niedrigem Styrolgehalt

Die Produktion von Styrolharzen mit niedriger Emission (LSE Harzen) erfolgt durch Zufügung von Damfreduktoren zur Harzrezeptur. Während des Trocknungsvorgangs bilden diese Additive einen Film auf der Harzoberfläche. LSE Additive sind nur während der statischen Phase dieses Prozesses wirklich effektiv.

Eine weitere Möglichkeit die Styrolemission von UP-Harzen zu reduzieren, wäre den Styrolgehalt des Harzes zu verringern. Somit hätte man dann ein Harz mit niedrigem Styrolgehalt. Reduzierung der Styrolemission durch Verringerung des Styrolgehalts ist während des Laminierungsverfahrens am effektivsten. Wenn dem LSC Damfreduktoren beigemischt werden, kann eine weitere Reduzierung der Styrolemission erreicht werden. Harze, die auf DCPD (Diclopentadin) basieren haben, bedingt durch ihre chemische Struktur von Natur aus schon einen niedrigen Styrolgehalt.

LSE und LSC Harze haben einen Haupteinfluß auf die Styrolemission. Je nach Applikationsverfahren können sie die Gesamtemission um 30 – 50 % reduzieren. Durch eine Kombination der beiden Technologien (LSE und LSC) kann eine weitere Emissionsreduzierung von 10 – 20 % erreicht werden.

Belüftung des Arbeitsbereichs

Ein gut ausgestatteter und eingerichteter Arbeitsbereich führt zu höherer Qualität, niedrigeren Kosten und ein besseres Arbeitsplatzumfeld. Ein ausgereiftes Belüftungssystem kann nur effektiv arbeiten, wenn der Luftstrom nicht durch offene Fenster oder Türen unterbrochen wird. Werden im Sommer die Türen geöffnet um vorherrschende Temperaturen zu senken, führt das häufig zu einer höheren Styrolbelastung.

Bei der Verarbeitung von Polyesterharzen entsteht die größte Styroldampfbelastung in der Nähe der Werkstückbearbeitung. Deshalb sollte der Luftaustausch am besten direkt dort stattfinden. Dies gewährleistet die bestmögliche Belüftung des Arbeitsbereichs und bedeutet, dass der Styroldampf in relativ hohen Konzentrationen abgeleitet werden kann, ohne hohes Luftaustauschvolumen. Wenn der Styroldampf durch den gesamten Arbeitsbereich verströmen kann, erhöht sich die Belüftungskapazität um ein Vielfaches.

Allgemeine Arbeitsbereichsbelüftung

Bei der allgemeinen Arbeitsbereichsbelüftung (auch Verdünnungsbelüftung genannt) wird das gesamte Luftvolumen im Arbeitsbereich mehrmals stündlich ausgetauscht. Dieses Belüftungsprinzip ist relativ simpel und ermöglicht ein hohes Maß an Flexibilität beim Verlagern von Arbeitsmaterialien und Endprodukten. Doch die allgemeine Arbeitsbereichsbelüftung ist nicht immer effektiv, vor allem nicht für große Werkformen wie Boote und Silos.

Örtliche Belüftungssysteme

Effektiver als die allgemeine ist die örtliche Belüftung. Der Styroldampf wird durch Abzugshauben abgeleitet, die sich so nahe wie möglich an dem Ort befinden, an dem das Styrol eingesetzt wird.

Zonale Belüftung

Bei der zonalen Belüftung werden die allgemeine und die örtliche Belüftung miteinander kombiniert. In diesem Fall wird der Styroldampf in einem Teil oder Abschnitt des Arbeitsbereichs abgeleitet, bevor er in die Luft des restlichen Arbeitsbereichs verströmen kann.

Sprühkabine sind ein gutes Beispiel für eine zonale Belüftung. Eine Sprühkabine ist ein Bereich, der mehr oder weniger vom restlichen Arbeitsbereich getrennt ist. Der Luftstrom kann hier besser kontrolliert werden und es wird weniger Luft benötigt, um den Styroldampf zu eliminieren.

Techniken zur Styrol-Verringerung

Um die Styrol-Verringerung am effektivsten zu gewährleisten, muss die Verströmung des Styrols in den Arbeitsplatz und nachfolgend in die Atmosphäre vermieden werden. Eine unterstützende Maßnahme beim offenen Verfahren, ist der Einsatz von niedrigen Styrolemissionen und Harzen mit geringem Styrolgehalt. Noch effektiver ist die Verwendung eines geschlossenen Verfahrens, wie z. B. Vakuuminfusionsverfahren, RTM und heiße oder kalte Verpressung. Zur Kontrolle der Styrolemissionen stehen verschiedene Reduzierungs-Techniken zur Verfügung.

Verbrennung

Hochtemperaturverbrennung oder katalytische Verbrennung (niedrigeren Temperaturen) erreichen eine bis zu 99 % ige Effektivität bei der Energie-Rückgewinnung. Um wirtschaftlich rentabel zu sein, darf in diesem Prozess nur der brennbare Schadstoff als Brennstoff verwendet und kein zusätzlicher Brennstoff zugefügt werden (außer zum Anfeuern oder während kurzer Stillstände). Katalytische Oxidantien haben den Vorteil, dass sie bei niedrigeren Temperaturen und mit höherer Zerstörungseffektivität eingesetzt werden können als thermische Oxidantien, woraus niedrigere Betriebskosten resultieren. Nichtsdestotrotz erfordern diese Katalysatoren höhere Kapitaleinsätze. Minimale katalytische Systeme können eingesetzt werden, wenn der Luftvolumenstrom gering ist oder wenn die Emission zeitlich begrenzt ist.

Thermische Oxidationsanlagen

Regenerative thermische Oxidationsanlagen bieten eine gute Zerstörungseffektivität (96 – 98 %) mit 90 %iger Hitzerrückführung durch den Einsatz von Kies- oder Keramischeunterlagen. Sie können auto-thermisch betrieben werden, d.h., mit ungefähr 1 g/m³ Lösungsmittelrückführung. Bei Einlaßkonzentrationen unter diesem Wert müssen zusätzliche Energiequellen, wie etwa Naturgas oder Elektrizität, zugefügt werden, um diese Oxidantien auf Temperatur zu halten.

Biofiltrations-Systeme

Biofiltration ist die bakterielle Oxidation einer organischen Substanz und bedingt dessen Umwandlung (z. B. durch Verbrennung) in ein auf Kohlenstoff basierendes Gas oder Wasserdampf. Für die Eliminierung geringer Lösungsmitteldämpfe sind Biofilter gut geeignet, aber sie führen auch zu geringerer Effektivität und den Verlust der Prozesskontrolle. Einige Lösungsmittel können durch Mikroorganismen in den Filtern vernichtet werden. Einige größere Moleküle, wie z. B. Styrol, benötigen längere Verweilzeiten zur Zerstörung und dadurch auch größere Gesamtsysteme und einen größeren Arbeitsbereich.

Adsorption und Absorption in künstliche Zwischenspeicher

Beide Techniken sind einander ähnlich, mit Ausnahme der Medien und beide haben ähnliche Nachteile. Adsorption findet normalerweise auf einen Kohlenfilter statt, während die Absorption in eine Flüssigkeit erfolgt. Wenn das Medium sich mit dem Lösungsmittel vollgesogen hat, wird es entfernt und zu einer Wiederverarbeitungs- oder Entsorgungsanlage geschickt.

Konzentrierende Systeme

Konzentrierende Systeme stellen wahrscheinlich die beste Technik für die typischerweise in der GRP Industrie auftretenden niedrigen VOC-Senkungen der Abgasstufen dar. Es gibt zwei verschiedene Arten der konzentrierenden Systeme, nämlich rotierende Räder und Fließbettvorrichtungen. Beide Systeme entfernen die Lösungsmitteldämpfe aus der Ansaugluft, in dem sie sie entweder auf Zeolite oder polymerische Adsorbentien aufnehmen und sie dann in einem Heißluftstrom abgeben, der nur einen Bruchteil der ursprünglichen Luftstromwerte aufweist.



The European UP/VE Resin Association

(a Cefic Sector Group)
Avenue E. van Niewenhuyse 4,
1160 Brussels, Belgium
T +32 2 676 72 62
F +32 2 676 74 47
www.upresins.org



European Composites Industry Association (EuCIA)

c/o European Plastics Converters,
Avenue de Cortenberg 71,
1000 Brussels, Belgium
T. +32 2 739 63 89
F. +32 2 732 42 18

Diese Veröffentlichung dient nur als Anleitung und obwohl diese Informationen nach bestem Wissen und Gewissen bereitgestellt werden und sie auf den zur Zeit besten verfügbaren Informationen beruhen, erfolgt die Benutzung auf eigene Gefahr. Die in diesem Dokument enthaltenen Informationen werden in gutem Glauben zur Verfügung gestellt und obwohl es sich dem Wissen der Autoren nach um korrekte Inhalte handelt, werden keine Ansprüche oder Garantien daraus entstehen, was ihre Vollständigkeit oder Genauigkeit angeht, und es wird nicht für Schaden jeglicher Natur gehaftet, der aus der Nutzung oder auf dem sich Verlassen auf diese Information hervorgeht.

Version wurde zuletzt aktualisiert 1. Juni 2011