

Reststyrolgehalt in Schlauchlinerproben – Messmethodik und Auswirkungen

Von Mark Kopietz

Seit Aufkommen styrolhärtender Schlauchlinerharze treibt die Branche das Thema „Reststyrolgehalt“ um. Seien es Auftraggeber, die sich Gedanken um den Umweltschutz machen, Sanierer, deren Leistung möglicherweise in Frage gestellt wird, oder aber Statiker und Ingenieurbüros, die bei unzureichender Aushärtung keinen statischen Nachweis für das finale Produkt führen können. Dieser Fachbericht beleuchtet die Hintergründe, gibt Aufklärung über anzuwendende Messverfahren und betrachtet die Auswirkungen nicht polymerisierten Styrols auf Liner und Umwelt.

Einleitung

Seit vielen Jahren haben sich in der Schlauchlinerbranche neben „klassischen“ Epoxidharzen ungesättigte Polyester- (UP) und Vinylesterharze (VE) etabliert. Der styrolhaltige Geruch im Rohzustand macht diese normativ festgehaltenen Harzsysteme, die z. B. auch im Yachtbau eingesetzt werden, unverkennbar. Beide Harzvarianten, UP und VE, bestehen aus vorab synthetisierten Makromolekülen unterschiedlicher Untereinheiten (Monomere), die im reaktiven Lösungsmittel Styrol gelöst wird. Die chemische Zusammensetzung der Grundbausteine ist in beiden Fällen in DIN 18820-1 geregelt, die Formstoffeigenschaften der Harze in DIN 16946-2. Typisch sind Styrolmengen zwischen 40 – 55 %, die der Einstellung der Viskosität zur optimalen Faserimprägnierung, wie auch der unverzichtbaren und bei Sanierung gewünschten Quervernetzung mittels radikalischer Copolymerisation, dienen.

Grenzwerte

Der Styrolgehalt im unvernetzten Zustand ist herstellerseitig darauf eingestellt, eine vollständige dreidimensionale Quervernetzung der UP- bzw. VE-Makromoleküle auszubilden. Dies hat unweigerlich zur Folge, dass ein ermittelter Reststyrolgehalt auf eine unvollständige Vernetzung schließen lässt, was wiederum geminderte mechanische Kurz- und Langzeiteigenschaften zur

Folge haben kann. Da, anders als bei vorgenannten Eigenschaften, keine produktspezifischen Referenzkennwerte vorliegen, bedient man sich an allgemeinen Regelungen zum maximal zulässigen Reststyrolgehalt. Das Regelwerk DWA-M 144-3 [1] gibt als Kriterium $\leq 4 \%$ bezogen auf die Gesamtprobenmasse vor, sofern auch die Kriechneigung dem Eignungsnachweis entspricht. Dabei gilt es zu beachten, dass ein Verbundwerkstoff nicht nur aus Harz, sondern ebenfalls aus Träger- bzw. Verstärkungsfasern besteht. Die Harz-/Faser-Anteile variieren je nach Produkt zwischen etwa 40 – 60 % und haben so einen Einfluss auf den Reststyrolgehalt bezogen auf die Gesamteinwaage. Die AVK – Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e. V. rät in ihrem Handbuch Verbundwerkstoffe [2] zu einem Maximum von 2 Mass.%, bezogen auf den reinen Reaktionsharzformstoffanteil.

Normative Ermittlung

Die Ermittlung des Reststyrolanteils ist normativ geregelt und geschieht mittels gaschromatographischer Analyse. Die abgeleitete DIN 53394-2, die nach DWA-M 144-3 Anwendung findet, sowie ISO 4901, regeln beispielsweise den Prüfablauf für anwendende bzw. akkreditierte Prüflabore. Das grundlegende Verfahren ist in beiden Normungen ähnlich: eine Probe wird mechanisch zerkleinert, über definierte Zeit in einem Lösungsmittel eluiert (monomeres Styrol geht in das Lösungsmittel über) und anschließend wird das styrolhaltige Eluat gaschromatographisch vermessen (**Bild 1**). Um das erhaltene Signal interpretieren zu können, bedienen sich die beiden Normungen dem Abgleich mit Lösungen bekannten Styrolgehaltes sowie eines Vergleichsstandards bekannter Konzentration.

Als Lösungsmittel wird in beiden Normungen vorerst Dichlormethan angegeben. Dichlormethan wird aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit durch die Atmung schnell aufgenommen, gilt im Organismus als vermutlich krebserregend und kann ferner zu Schädigungen des Sehnervs und Lebererkrankungen führen. Glücklicherweise verweisen DIN 53394-2 wie auch ISO 4901 ebenfalls auf den substituierenden Einsatz weniger gesundheitsschädlichen Acetons – sofern ein Eignungsnachweis erbracht ist. Aus Rücksicht auf ihre Mitarbeiter:innen, wie auch zur Einhaltung der Chemikaliensubstitutionsregeln von REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals), ECHA (European Chemicals Agency) und BauA (Bundesanstalt für



Bild 1: Mit Vials bestückter Autosampler eines Gaschromatographen

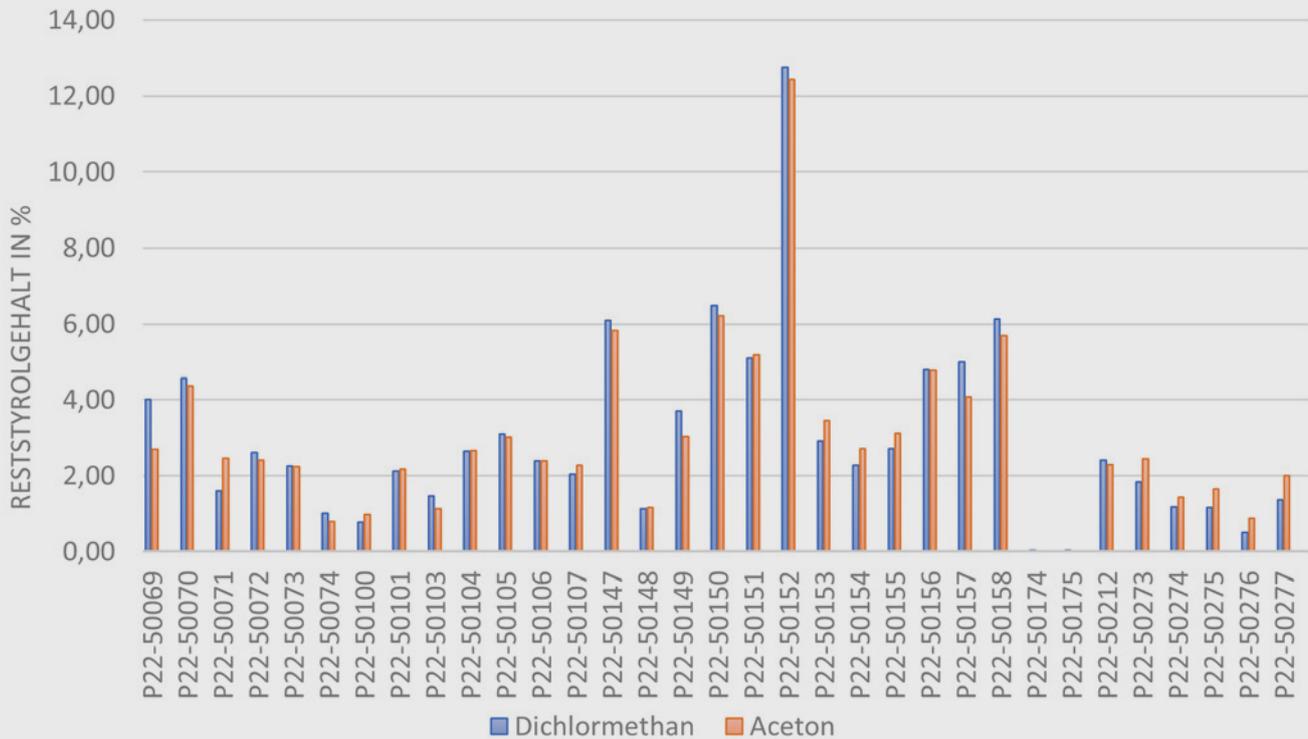


Bild 2: Reststyrolgehalt bezogen auf die Gesamteinwaage (DIN 53394-2) - Dichlormethan vs. Aceton

Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin), arbeitet die SBKS GmbH & Co. KG seit vielen Jahren ausschließlich mit Aceton.

In einer Versuchsreihe mit zufällig ausgewählten Schlauchlinerproben ($n = 33$) wurden an mehreren Versuchstagen Doppelbestimmungen des Reststyrolgehaltes mit beiden Lösungsmitteln durchgeführt. Die resultierenden Ergebnisse in **Bild 2** zeigen in Einzelfällen, dass es zu Schwankungen des ermittelten Reststyrolgehaltes kommen kann, der, wenn man sich das Mittel der Schwankungen anschaut, auf die natürliche Inhomogenität von Schlauchlinerproben zurückzuführen ist. Hier sei nochmals der variierende Harz-/Fasergehalt erwähnt. Ebenfalls zeigt sich, dass niedrige wie auch hohe Reststyrolgehalte gleichermaßen und unabhängig vom eingesetzten Lösungsmittel dargestellt werden können. Die grundsätzliche Eignung Acetons gegenüber Dichlormethan kann damit bestätigt werden.

Auswirkungen bei unvollständiger Vernetzung

Mit dem Wissen über allgemeine Grenzwerte oder die Messtechnik stellt sich natürlich weiterhin die Frage, was solch ermittelte Kennwerte eigentlich für den Liner bedeuten. In einem Laborversuch wurde ein markttypisches, UV-härtendes UP-Harz durch unterschiedliche Belichtungszeiten in verschiedene Aushärtzustände überführt. Im Anschluss wurde an den (teil-)polymerisierten Probekörpern der Reststyrolgehalt nach DIN 53394-2 (linke Achse, graue Balken) ermittelt. Parallel wurden mittels thermischer Analyse (DSC, DIN EN ISO 11357-2) die für die Quervernetzung aussagekräftigen Glasübergangstemperaturen T_{g1} und T_{g2} (rechte Achse, blaue Punkte/Linien) gemessen. Im Rahmen dieses Normprüfverfahrens werden die Probekörper zwei Mal einem Aufheizzyklus von -20 bis 230 °C ausgesetzt, was

thermische Nachvernetzungen zur Folge haben kann. Die Ergebnisse werden in **Bild 3** dargestellt.

Im unpolymersierten Rohzustand (0 Sekunden Belichtungszeit) wurden ca. 41 % Styrolgehalt ermittelt, die Nachvernetzung (Aufheizung bis 230 °C) bewirkte einen Anstieg der Glasübergangstemperatur von ca. 50 K. Bedeutet, rein thermisch gehärtet erreicht das Harz nicht seine mögliche Maximalvernetzung. Diese Erkenntnis ändert sich bereits mit verhältnismäßig kurzer Belichtungszeit von 5 Sekunden. Zwar kann nahezu die Hälfte des Styrols durch die Quervernetzung der Polyesterpolymere eingebunden werden, was jedoch entsprechend T_{g1} weiterhin zu einem schwach vernetzten Polymer führt. Trotz dessen bewirkt die messtechnisch bedingte thermische Nachvernetzung einen Anstieg der Glasübergangstemperatur um ca. 135 K. Das Vernetzungsmaximum kann, verglichen zu den vollständig gehärteten Probekörpern, jedoch auch nicht erreicht werden. Die weitere Steigerung der Belichtungszeit (30 Sekunden) bewirkt nun eine nahezu vollständige Vernetzung. Der ermittelte Reststyrolgehalt (RSG) von 2,8 % lässt sich nun thermisch vollständig nachvernetzen. Mit 60 Sekunden bzw. 5 Minuten Belichtungszeit werden die maximalen Glasübergangstemperaturen (ca. 144 °C) erreicht, das quervernetzende Styrol wurde vollständig eingebunden. In Korrelation zur vollständigen Aushärtung ist nun auch davon auszugehen, dass die statisch-mechanischen Eigenschaften ihr Maximum und die Kriechneigung ihr Minimum erreichen können.

Auswirkungen auf die Umwelt

In der Realität gibt es eine Vielzahl an Parametern, die zu einer unzureichenden Aushärtung und damit einem erhöhten Reststyrolgehalt führen können. In vielen Fällen werden trotzdem für die Kurzeiteigenschaften (z. B. Biegemodul) oder der Kriechneigung

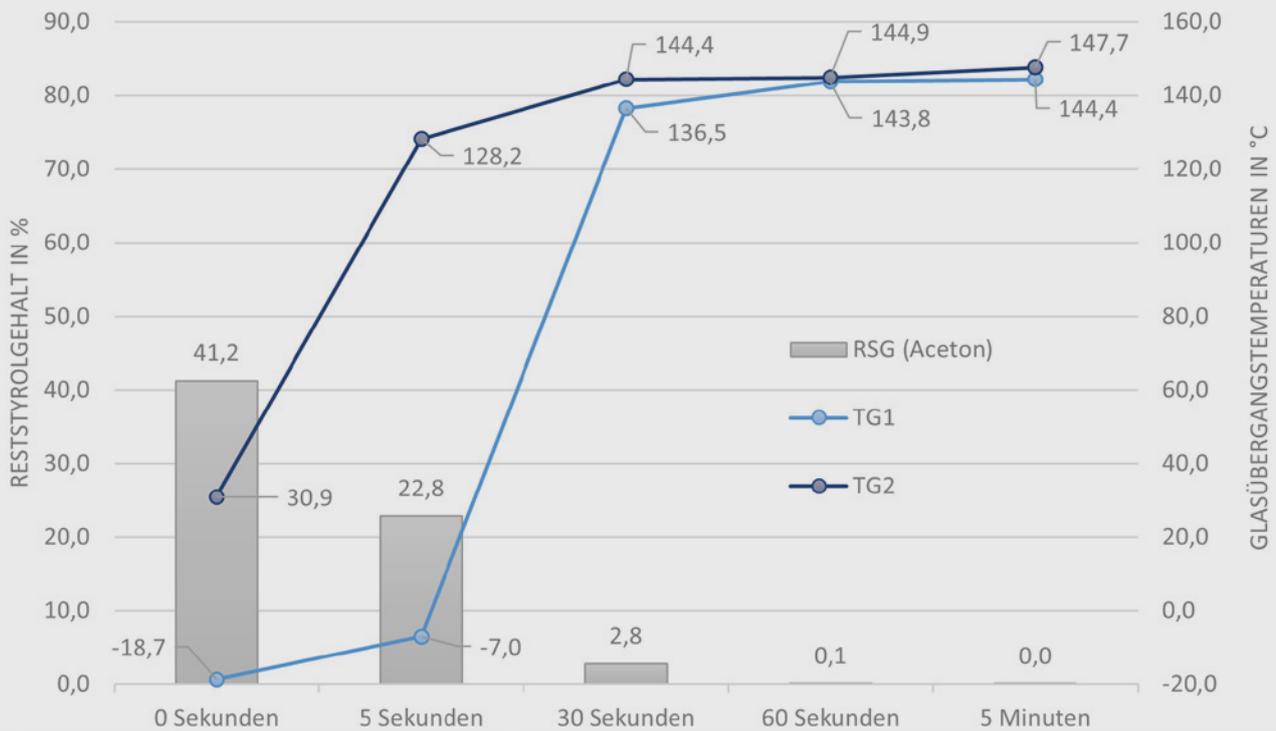


Bild 3: Korrelation verschiedener Aushärtzustände - Reststyrolgehalt (DIN 53394-2) vs. Glasübergangstemperaturen (DIN EN ISO 11357-2)

die Grenzwerte der allgemeinen bauaufsichtlichen Zulassungen (abZ) eingehalten. Dies führt zur Frage, inwiefern monomeres Styrol im Liner sich negativ auf die Umwelt auswirken könnte.

„Der Einsatz von Styrol bei der Sanierung mittels Linern auf UP- und VE-Harzbasis wurde untersucht und bei ordnungsgemäßem Umgang mit den Linern als unkritisch eingestuft.“ – DWA-A 143-3, Kap. 9 [3].

Die mögliche Freisetzung aus dem Liner in die Umwelt bedarf langwierigen Diffusionswegen durch die faserverstärkte Polymermatrix, sowie durch als Diffusionsbarriere dienende Innen- und Außenfolien. Zur Außenseite bzw. zum Erdreich kommt zusätzlich eine notwendige Diffusion durch das Alrohr hinzu. Selbst wenn es zur erfolgreichen Diffusion kommt, wird Styrol gemäß OECD-Prüfrichtlinie 301F als „leicht biologisch abbaubar“ eingestuft [4]. Zwar gilt Styrol als „wassergefährdend“ (WGK2), weist hingegen keinen hohen Biokonzentrationsfaktor (BCF) auf und wird somit gemäß BG Bau als „mäßig bioakkumulativ“ eingestuft [5]. Kurzum, es lagert sich kaum in der Umwelt an.

Dies lässt schlussfolgern, dass möglicherweise in die Umwelt gelangtes Styrol in geringen Mengen vorerst keine Probleme darstellt. Wichtiger hingegen als die Diskussion um die Linerqualität oder die Umweltgefährdung ist es das Problem an der Quelle zu packen, und es durch eine umsichtige Baustellenarbeit gar nicht erst zur Diskussion kommen zu lassen.

Literatur

- [1] Merkblatt DWA-M 144-3 „Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen (ZTV) für die Sanierung von Entwässerungssystemen außerhalb von

Gebäuden, Teil 3: Renovierung mit Schlauchliningverfahren (vor Ort härtendes Schlauchlining) für Abwasserkanäle“ (2012/11; ergänzte Fassung: 2018/12 (E1 bis E5)

- [2] AVK, Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe (Hrsg.) (2010) Handbuch Faserverbundkunststoffe: Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen; mit 46 Tabellen, 3. vollst. überarb. Aufl. in Praxis
- [3] Arbeitsblatt DWA-A 143-3 „Sanierung von Entwässerungssystemen außerhalb von Gebäuden, Teil 3: Vor Ort härtende Schlauchliner“ (2014/05)
- [4] Sigma Aldrich, „Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 ‚Styrol (stabilisiert) zur Synthese‘, Produktnr.8.07679“
- [5] BG BAU - GISBAU, „Biokonzentrationsfaktor BCF“ [online]. Verfügbar unter: <https://www.bgbau.de/themen/sicherheit-und-gesundheit/gefahrstoffe/sicherheitsdatenblatt/biokonzentrationsfaktor-bcf>

SCHLAGWÖRTER: DIN 53394-2, Reststyrolgehalt, Umwelteinfluss

AUTOR



Dr.-Ing. **MARK KOPIETZ**
 SBKS GmbH & Co. KG, St. Wendel
 Tel. +49 6851 80008-30
 m.kopietz@sbks.de