

Beurteilung von Kunststoffbränden

Bei einer Störung des bestimmungsgemäßen
Betriebs entstehende Stoffe nach den
Anhängen II - IV der 12. BImSchV

Dr. Ortner, Dr. Hensler

Beurteilung von Kunststoffbränden

Bei einer Störung des bestimmungsgemäßen
Betriebs entstehende Stoffe nach den
Anhängen II - IV der 12. BImSchV

Dr. Ortner, Dr. Hensler

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	4
2	Charakterisierung der Kunststoffe sowie ihrer Verbrennungsprodukte	5
2.1	Thermoplastische Kunststoffe	5
2.1.1	Polyolefine (PO)	5
2.1.2	Vinylchlorid-Polymerisate (PVC)	6
2.1.3	Styrol-Polymerisate (PS etc.)	7
2.1.4	Lineare Polyester	7
2.1.5	Acrylharze (PMMA, PAN)	8
2.1.6	Polyamide (PA)	8
2.1.7	Polyphenylene (Polyphenyle)	9
2.1.8	Polyoxymethylen (POM)	10
2.1.9	Celluloseether und -ester	11
2.1.10	Fluorhaltige Polymere	11
2.1.11	Polyurethane (PUR)	12
2.2	Duroplastische Kunststoffe	12
2.2.1	Phenoplaste (PF)	12
2.2.2	Polyurethane (PUR)	13
2.2.3	Aminoplaste (UF, MF)	14
2.2.4	Ungesättigte Polyester (UP)	14
2.2.5	Epoxidharze (EP)	15
2.2.6	Polyimide (PI)	15

2.3	Schaumkunststoffe.....	15
2.3.1	Polystyrol-Schaumstoff.....	16
2.3.2	Polyvinylchlorid-Schaumstoff	16
2.3.3	Polyurethan-Schaumstoff.....	16
2.3.4	Phenolharz-Schaumstoff	16
2.3.5	Harnstoffharz-Schaumstoff.....	16
2.4	Additive.....	16
2.4.1	Füllstoffe	16
2.4.2	Weichmacher	17
2.4.3	Flammschutzmittel.....	17
2.4.4	Sonstige Additive.....	18
3	Beurteilung von Kunststoffbränden.....	19
3.1	Freigesetzte Schadstoffe	19
3.1.1	Entstehende Kohlenstoffverbindungen	21
3.1.2	Entstehende Stickstoffverbindungen.....	22
3.1.3	Entstehende Halogenverbindungen.....	23
3.1.4	Entstehende Schwefelverbindungen	24
3.1.5	Freigesetzte Schwermetalle.....	25
3.2	Exemplarische Betrachtung ausgewählter Schadstoffe	25
3.3	Brandszenarien	26
3.3.1	Brand mit automatischer Löschanlage	28
3.3.2	Brand mit unverzüglicher Alarmierung	29
3.3.3	Der 6 MW Brand.....	30
3.3.4	Vollbrand (Szenarium 4).....	32
3.4	Ausbreitungsrechnung	32
3.5	Immissionswerte und Auswertung.....	35
3.6	Bewertung.....	39
3.6.1	Zusammenfassung der Annahmen	39
3.6.2	Bewertungsschemata.....	40
3.6.3	Bewertung krebserzeugender Stoffe	43
3.6.4	Bewertung der Dioxine und Furane	44
3.6.5	Beurteilung zum Anwendungsbereich der Störfall-Verordnung	45
4	Zusammenfassung.....	46
5	Literatur	47
6	Anhang	50

1 Einführung

Seit Beginn dieses Jahrhunderts hat auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie eine rasante Entwicklung eingesetzt, deren Ende noch nicht absehbar ist. Heute ist eine kaum mehr überschaubare Zahl von Kunststoffen auf dem Markt, die je nach Anwendungsbereich maßgeschneidert werden. Die meisten Kunststoffe enthalten darüber hinaus auch Additive, wie Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Vernetzer, Gleitmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Schlagzähigkeitsverbesserer, Füllstoffe, Brandschutzausrüstung, Antistatika, optische Aufheller, Biostabilisatoren, chemische Treibmittel und Weichmacher [1]. Durch die Vielzahl der beteiligten Stoffe wird eine Beurteilung der bei Brand freigesetzten Schadstoffe im Hinblick auf den Schutz der Nachbarschaft und der Allgemeinheit erschwert.

Diese Ausarbeitung soll als Vollzugshilfe zur Beurteilung der von Kunststoffbränden ausgehenden Gefahren dienen. Ferner soll im Vollzug der Störfall-Verordnung [2] die Beurteilung von Kunststofflagern erleichtert werden. Die Ausarbeitung richtet sich in erster Linie an das umweltschutztechnische Personal der Genehmigungs- und Überwachungsbehörden in Bayern.

Das folgende Kapitel ist als kurzes Nachschlagewerk konzipiert, in dem die wichtigsten Kunststoffe hinsichtlich ihrer Struktur, ihrer Herstellung, ihren Eigenschaften sowie ihres Brennverhaltens charakterisiert werden. Das anschließende Kapitel 3 enthält eine Beurteilung der von Kunststoffbränden ausgehenden Gefahren. Mit Hilfe der in Kapitel 3.6.2 vorgestellten Bewertungsschemata lassen sich diese Gefahren in Abhängigkeit von den örtlichen Gegebenheiten quantifizieren. Dadurch wird die Beurteilung von Kunststofflagern im Hinblick auf den Anwendungsbereich der Störfall-Verordnung (vgl. Kapitel 3.6.5) wesentlich erleichtert. Alle für die Erstellung der Bewertungsschemata wichtigen Informationen können den Kapiteln 3.1 -3.5 entnommen werden.

2 Charakterisierung der Kunststoffe sowie ihrer Verbrennungsprodukte

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Kunststoffe kurz charakterisiert. Neben der Herstellung (Monomere, Vor- bzw. Zwischenprodukte, Härter) werden die Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit, makromolekulare Struktur), das Brennverhalten sowie die **speziellen Verbrennungsprodukte** der Plaste beschrieben. Unter Brennverhalten werden im folgenden alle physikalischen und chemischen Veränderungen verstanden, die stattfinden, wenn normierte Kunststoffteile einer definierten Zündquelle ausgesetzt werden [51, 52]. Unter realen Brandbedingungen wird das materialabhängige Brennverhalten durch zahlreiche andere Faktoren (z. B. Ventilation, Wärmetransport, Temperatur, Lagerbedingungen, Ausführung der Kunststoffteile) überlagert.

Die **Hauptprodukte** Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂), Kohlenstoff (Ruß) und Wasser (H₂O) werden im jeweiligen Kapitel "Brennverhalten" nicht explizit erwähnt, da sie bei der Verbrennung organischer Moleküle grundsätzlich entstehen. Die beim Brand freigesetzten Stickstoffoxide (NO_x) bleiben ebenfalls unerwähnt, wenn sie ausschließlich aus dem Stickstoff der Luft entstehen. Abschließend wird bei bestimmten Kunststoffen auf ihre besonderen Eigenschaften oder Gefahren hingewiesen.

2.1 Thermoplastische Kunststoffe

"Thermoplastische Kunststoffe (Thermoplaste) sind synthetische hochmolekulare Stoffe, deren einzelne Molekülketten nicht durch chemische Bindungen miteinander verknüpft sind. Ihr typisches Kennzeichen besteht darin, daß sie bei Erhöhung der Temperatur nach Überschreitung ihres Erweichungspunktes weich werden und bei Abkühlung wieder erhärten. Dieser Vorgang - auch Thermo-plastizität genannt - ist im Prinzip beliebig oft wiederholbar". [3]

Thermoplaste lösen sich in der Regel in speziellen organischen Lösungsmitteln. [4]

2.1.1 Polyolefine (PO)

Zu den Polyolefinen zählen neben Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) auch Polybuten-1 (PB, PBT), Polyisobutylen (PIB) und Poly-4-methylpenten (PMP). Letztere besitzen im Vergleich zu PE und PP (Marktanteil an der Kunststoff-Weltproduktion 1986: 29 % bzw. 10,8 % [8]) nur geringe Bedeutung.

2.1.1.1 Herstellung

Polyolefine werden durch Polymerisation der ungesättigten Monomere nach dem Radikal- oder Ionenkettenmechanismus gewonnen. Der Radikalkettenmechanismus wird durch Initiatoren wie Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide und aliphatische Azoverbindungen, aber auch durch Wärme oder kurzweilige Strahlung ausgelöst. Als Starter für die Ionenkettenpolymerisation kommen sowohl Elektrophile (z. B. BF₃, AlCl₃, Al(-CH₂-CH₃)₃, TiCl₄, ZnCl₄), als auch Nukleophile (Metallalkyle, Alkoholate, Metallamide, Metallhydroxide etc.) in Frage. [5, 6]

2.1.1.2 Brennverhalten

Polyolefine brennen auch außerhalb der Zündflamme weiter. Bei der Verbrennung können neben den auf Seite 6 genannten Hauptprodukten auch Alkane, Alkene, Alkohole (z. B. Methanol), Alde-

hyde (insbesondere Formaldehyd $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ und Acrolein $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$), Ketone, Carbonsäurederivate (Ameisensäure, Essigsäure etc.) sowie aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol) entstehen. [7, 21]

Einige physikalische Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt [4, 6, 7, 8, 33, 52]:

Polyolefin	Schmelzpunkt [°C]	Zersetzung ab [°C]	Entflammungstemperatur [°C]	Entzündungstemperatur [°C]
Polyethylen	105 - 138	340 - 440	340 #	350 #
Polypropylen	155 - 170	330 - 410	350 - 370 #	390 - 410 #

nach ASTM D 1929

2.1.2 Vinylchlorid-Polymerisate (PVC)

Nach Polyethylen liegt Polyvinylchlorid (PVC) mit einem Anteil von 18,2 % an der Kunststoff-Weltproduktion (1986 [8]) an zweiter Stelle.

2.1.2.1 Herstellung

Polyvinylchlorid wird aus Vinylchlorid ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$) durch Masse-, Emulsions- (siehe 2.1.3.1) oder durch Suspensionspolymerisation (das Polymerisat ist im Lösungsmittel fein verteilt) hergestellt. Durch den Zusatz von weiteren Monomeren, wie Acrylsäureester ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$), Maleinsäureester ($\text{R}-\text{O}-\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}'$), Vinylether ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$), Vinylester ($\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$) und 1,1-Dichlorethylen ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$, Vinylidenchlorid) lassen sich zahlreiche PVC-Copolymere synthetisieren. [3, 8, 11]

2.1.2.2 Brennverhalten

Hart-PVC und Polyvinylidenchlorid (PVDC) brennen in der Zündflamme, verlöschen aber außerhalb sofort. Weich-PVC dagegen kann, je nach Art und Menge der zugesetzten Additive (insbesondere Weichmacher und Flammschutzmittel), auch ohne Zündflamme weiterbrennen. Neben den o. g. Hauptprodukten (siehe Seite 6) und Chlorwasserstoff (HCl) entstehen beim Brand auch geringe Mengen von Chlorkohlenwasserstoffen (insbesondere Vinylchlorid), andere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Methan, Propylen, n-Butan, Buten, Benzol, Toluol, Xylol), Aldehyde und Ketone (Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Aceton etc.), Phosgen sowie chlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane. [7, 10, 12, 33]

Reines PVC (PVDC) erweicht bei 70 - 80 °C (100 - 150 °C); bei 200 - 300 °C (225 - 275 °C) beginnt die Zersetzung. Die Entflammungstemperatur beträgt 390 °C (> 530 °C) und die Entzündungstemperatur 455 °C (> 530 °C; nach ASTM D 1929). [7, 33, 52]

2.1.2.3 Besondere Eigenschaften und Gefahren

Vinylchlorid (VC) ist ein brennbares Gas. Es ist krebserzeugend (Gruppe III A 1) und besitzt einen TRK-Wert von 5 bzw. 8 mg/m^3 [16]. Da PVC weniger als 1 ppm monomeres VC enthält [8] und beim Brand nur geringe Mengen an Vinylchlorid freigesetzt werden (0,2 mg pro g PVC [12]), läßt sich eine Gefährdung der Nachbarschaft durch Vinylchlorid ausschließen (vgl. Kapitel 3.1.3.2).

2.1.3 Styrol-Polymerisate (PS etc.)

Nach PE, PVC und PP liegt Polystyrol (PS) mit einem Anteil von 10,5 % an vierter Stelle der Weltproduktion [8]. Neben dem reinen Polystyrol kommen auch zahlreiche Copolymerisate zum Einsatz. Die wichtigsten sind: Methacrylat-Acryl-Styrol (AAS), Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Ethylen-Propylen-Styrol (AES), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Butadien-Styrol (BS, SB, S/B), Methylmethacrylat-Butadien-Styrol (MBS), Poly-p-Methylstyrol (PPMS, p-MS), Styrol-Acrylnitril (SAN), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (SMA, S/MA) und Styrol-a-Methylstyrol (SMS, S/MS).

2.1.3.1 Herstellung

Die Polymerisation des Styrols ($C_6H_5-CH=CH_2$) kann durch Massepolymerisation (in flüssiger Monomerphase; auch Blockpolymerisation), Lösungspolymerisation (in einem Lösungsmittel, das sowohl das Monomer, als auch das Polymer löst) oder Emulsionspolymerisation (Monomer wird in Wasser emulgiert) erfolgen. Wie bei den Polyolefinen ist sowohl eine radikalische, als auch eine ionische Polymerisation möglich. Zur Verbesserung der Materialeigenschaften wird Styrol häufig mit weiteren Monomeren copolymerisiert, insbesondere mit Acrylnitril ($H_2C=CH-CN$), 1,3-Butadien ($H_2C=CH-CH=CH_2$), a-Methylstyrol ($C_6H_5-C(CH_3)=CH_2$) und p-Methylstyrol ($H_3C-C_6H_4-CH=CH_2$). [3, 8, 9]

2.1.3.2 Brennverhalten

Alle Styrolpolymerisate verbrennen mit leuchtend gelber, rußender Flamme. Die dabei entstehenden Brandgase enthalten neben den auf Seite 6 genannten Hauptprodukten auch Styrol, Aldehyde (Formaldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd etc.), Alkene (z. B. Ethylen, Propylen, Buten, Isobuten) und Aromaten (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Naphthalin usw.).

Die Erweichungstemperatur von reinem Polystyrol beträgt 70 - 120 °C, die Entflammungstemperatur 345 - 360 °C und die Entzündungstemperatur 490 °C (nach ASTM D 1929). Ab 300 - 400 °C beginnt sich Polystyrol zu zersetzen. [7, 9, 10, 33, 52]

Die Mischpolymerisate ABS und SAN erweichen bei ca. 110 bzw. 100 °C. Die Entflammungstemperatur liegt bei 390 bzw. 370 °C, die Entzündungstemperatur bei 480 bzw. 455 °C (nach ASTM D 1929). [33]

2.1.4 Lineare Polyester

Das charakteristische Strukturelement der Polyester ist die Estergruppe (-CO-O-R). Zu den thermoplastischen Polyestern zählen die Polycarbonate (PC) und die Polyterephthalate (PTP), insbesondere Polyethylen- und Polybutylenterephthalat (PETP, PET bzw. PBTP, PBT). Die ungesättigten Polyester (UP) besitzen duroplastische Eigenschaften und werden in Kapitel 2.2.3 behandelt. [19]

2.1.4.1 Herstellung

Polycarbonate werden durch Polykondensation von Diolen, insbesondere von Bisphenol A ($HO-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH$), mit Phosgen ($O=CCl_2$) oder mit Diphenylcarbonat ($C_6H_5-O-CO-O-C_6H_5$) unter Abspaltung von Chlorwasserstoff bzw. Phenol hergestellt [8, 19].

Polyterephthalate erhält man durch Umesterung von Terephthalsäuredimethylester ($H_3C-O-CO-C_6H_4-CO-O-CH_3$) mit Diolen, wie Glyköl ($HO-CH_2-CH_2-OH$) und Butandiol-1,4 ($HO-(CH_2)_4-OH$) [8, 19].

2.1.4.2 Brennverhalten

Polycarbonat ist schwer zur Entzündung zu bringen und verlöscht nach Entfernen der Zündquelle. Der Schmelzpunkt beträgt ca. 220 - 230 °C und die Entflammungstemperatur 520 °C (nach ASTM D 1929). Die Zersetzung beginnt ab 350 - 400 °C. Die Brandgase weisen neben o. a. Hauptprodukten (siehe Seite 6) auch geringe Mengen an Phenolen (z. B. Phenol, Alkylphenole, Kresole), Kohlenwasserstoffen (z. B. Methan, Propylen, Butan, Buten), Aldehyden (Formaldehyd, Acetaldehyd etc.) und Ketonen (Aceton usw.) auf. [7, 10, 19, 33]

Polyterephthalate sind mit einer Zündquelle geringer Intensität entflammbar und verlöschen außerhalb der Zündflamme nicht. Durch Verbrennung werden außer den Hauptprodukten auch Spuren von Kohlenwasserstoffen (Methan, Benzol etc.), Alkoholen (z. B. Glykol), Aldehyden (insbesondere Acetaldehyd), Ketonen, sowie Carbonsäuren (z. B. Benzoesäure, Terephthalsäure) freigesetzt. Der Schmelzpunkt von Polyethylenterephthalat beträgt ca. 220 °C. Die Zersetzung beginnt ab ca. 285 - 305 °C. Die Entflammungstemperatur liegt bei 440 °C, die Entzündungstemperatur bei 480 °C (nach ASTM D 1929). [7, 19, 21, 33]

2.1.5 Acrylharze (PMMA, PAN)

Acrylharze werden aus Acrylsäure ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$) oder Methacrylsäure ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$) sowie deren Nitrilen, Estern und Amiden polymerisiert [3].

2.1.5.1 Herstellung

Das wichtigste Acrylharz, das Polymethylmethacrylat (PMMA) wird durch Masse- oder Suspensionspolymerisation aus Methylacrylsäuremethylester ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$) hergestellt. Weitere Vertreter dieser Kunststoffklasse sind das Polyacrylnitril (PAN; aus Acrylnitril $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$) sowie Mischpolymerisate von Methylmethacrylat mit 1,3-Butadien ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), Acrylnitril, Styrol ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$) und *a*-Methylstyrol ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$). [8, 18]

2.1.5.2 Brennverhalten

Polymethylmethacrylat brennt unter geringer Rauchentwicklung auch nach dem Anzünden weiter. Die Brandgase enthalten neben den auf Seite 6 genannten Hauptprodukten auch Spuren von Methylmethacrylat, Estern, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen. Für Polymethylmethacrylat beträgt die Erweichungstemperatur 80 - 130 °C, die Zersetzungstemperatur 170 - 330 °C, die Entflammungstemperatur 300 °C und die Entzündungstemperatur 450 °C (nach ASTM D 1929). [7, 18, 33]

Polyacrylnitril brennt ebenfalls auch außerhalb der Zündflamme. Neben den o. a. Hauptprodukten, Stickstoffoxiden und Cyanwasserstoff werden bei der Verbrennung auch geringe Mengen von Ammoniak, Nitrilen (insbesondere monomeres Acrylnitril) und niedere Kohlenwasserstoffe freigesetzt. Die Entflammungstemperatur beträgt 480 °C, die Entzündungstemperatur 560 °C (nach ASTM D 1929). [4, 7, 21, 52]

2.1.5.3 Besondere Eigenschaften und Gefahren

Acrylnitril ist im Tierversuch krebserzeugend (Gruppe III A 2); der TRK-Wert beträgt 7 mg/m³ [16].

2.1.6 Polyamide (PA)

Das charakteristische Strukturelement der Polyamide ist, wie bei den natürlich vorkommenden Eiweißen auch, die Säureamidgruppe (-CO-NH-).

2.1.6.1 Herstellung

Polyamide werden entweder aus Aminosäuren ($\text{H}_2\text{N-R-COOH}$) oder deren Lactamen (intramolekulares Amid) oder aus der Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen hergestellt. Je nach organischem Rest R unterscheidet man folgende Polyamide: [3, 8, 17]

Polyamid	Monomer(e)
PA 6	Lactam der Capronsäure ($\text{H}_2\text{N}(-\text{CH}_2)_5\text{-COOH}$)
PA 11	Aminoundecansäure ($\text{H}_2\text{N}(-\text{CH}_2)_{11}\text{-COOH}$)
PA 12	Lactam der Laurinsäure ($\text{H}_2\text{N}(-\text{CH}_2)_{12}\text{-COOH}$)
PA 46	Adipinsäure ($\text{HOOC}(-\text{CH}_2)_4\text{-COOH}$) + 1,4-Diaminobutan ($\text{H}_2\text{N}(-\text{CH}_2)_4\text{-NH}_2$)
PA 66	Adipinsäure ($\text{HOOC}(-\text{CH}_2)_4\text{-COOH}$) + Hexamethyldiamin ($\text{H}_2\text{N}(-\text{CH}_2)_6\text{-NH}_2$)
PA 610	Sebacinsäure ($\text{HOOC}(-\text{CH}_2)_{10}\text{-COOH}$) + Hexamethyldiamin ($\text{H}_2\text{N}(-\text{CH}_2)_6\text{-NH}_2$)
PA 612	Dodecandisäure ($\text{HOOC}(-\text{CH}_2)_{12}\text{-COOH}$) + Hexamethyldiamin ($\text{H}_2\text{N}(-\text{CH}_2)_6\text{-NH}_2$)
PAMXD	Adipinsäure ($\text{HOOC}(-\text{CH}_2)_4\text{-COOH}$) + Xylyldiamin ($\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-NH}_2$)
PA 6-3-T	Terephthalsäure ($\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$) + Trimethylhexamethyldiamin ($\text{H}_2\text{N-C}_9\text{H}_{18}\text{-NH}_2$)
PA 6 I	Phthalsäure ($\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$) + Hexamethyldiamin ($\text{H}_2\text{N}(-\text{CH}_2)_6\text{-NH}_2$)

2.1.6.2 Brennverhalten

Polyamide sind mit einer Zündquelle geringer Intensität entflammbar und brennen zum Teil auch außerhalb der Zündflamme weiter. Die Verbrennungsgase enthalten neben den auf Seite 6 genannten Hauptprodukten auch Ammoniak, Cyanwasserstoff und Stickstoffoxide sowie Spuren von Aminen (z. B. Iso-Butylamin, Hexamethyldiamin, Caprolactam), Kohlenwasserstoffen, Aldehyden (insbesondere Formaldehyd und Acetaldehyd), Ketonen (z. B. Cyclopentanon), Carbonsäuren (Mono- und Dicarbonsäuren, Adipinsäure) und Benzol. [7, 10, 17, 21].

Die Erweichungstemperatur der Polyamide liegt zwischen 185 - 265 °C. Die Entflammungstemperatur von Polyamid 6 beträgt 420 °C, die Entzündungstemperatur 450 °C (nach ASTM D 1929). Bei Temperaturen über 300 - 350 °C beginnt in der Regel die Zersetzung. [4, 7, 33, 52]

2.1.7 Polyphenylene (Polyphenyle)

Die Polyphenylene enthalten aromatische Ringstrukturen, die über Sauerstoff- oder Schwefelbrücken miteinander verknüpft sind. Die Tabelle zeigt die wichtigsten Vertreter dieser Klasse. Neben den aufgeführten Polyarylethern, -etherketonen, -sulfiden und -sulfonen gibt es zum Teil auch Copolymerisate (z. B. mit Polystyrol oder Polyamid), auf die hier jedoch nicht näher eingegangen wird. [8]

Stoffgruppe	Kurzzeichen	Strukturelement	Erweichungstemp. [°C]
Polyphenylenether (-oxid)	PPE, PPO	$-\text{[C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{-O-]}_x$	ca. 120
Polyaryletherketone	PEK	$-\text{[C}_6\text{H}_4\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-O-]}_x$	250 - 300
Polyaryletheretherketone	PEEK	$-\text{[C}_6\text{H}_4\text{-CO-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-O-]}_x$	ca. 260
Polyphenylensulfid	PPS	$-\text{[C}_6\text{H}_4\text{-S-]}_x$	240 - 250
Polyethersulfone inkl. Polysulfone und Polyarylsulfone	PES, PSU, PSO	$-\text{[C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-]}_x$ $-\text{[C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-]}_x$ $-\text{[C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-]}_x$	180 - 200 160 - 180

2.1.7.1 Herstellung

Die Herstellung der Polyphenylether erfolgt durch oxidative Kupplung von 2,6-Dimethylphenol-Molekülen. Gewöhnlich wird PPE mit Polystyrol modifiziert (HIPS/PPE-Blends). [8, 33, 51]

Die Polyarylsulfide und -sulfone dagegen werden durch Polykondensation mit Natrium-p-Chlorthiophenolat ($\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-S}^- \text{Na}^+$) u. ä. gewonnen. [8]

2.1.7.2 Brennverhalten

Die Polyphenylene sind hochtemperaturbeständig und schwer zur Entzündung zu bringen [3, 8]. Die Verbrennungsgase enthalten im wesentlichen die auf Seite 6 genannten Hauptprodukte.

Reines Polyphenylenoxid brennt auch außerhalb der Zündflamme weiter. Die Zersetzung beginnt ab ca. 200 °C. Als Nebenprodukte werden auch Phenol und Aceton freigesetzt. [33]

Polyphenylensulfid ist thermisch außerordentlich stabil (Schmelzpunkt 270 - 285 °C, Zersetzung ab 700 °C). PPS verlöscht außerhalb der Zündflamme sofort. Bei der Verbrennung werden zusätzlich Schwefeldioxid (SO_2) sowie geringe Mengen Schwefeltrioxid (SO_3), Schwefelwasserstoff (H_2S), Schwefelkohlenstoff (CS_2), Styrol, Phenol und Methan freigesetzt. [7, 33, 52]

Polyethersulfone (PES, PSU, PSO) brennen auch nach Entfernen der Fremdflamme weiter. Die thermische Zersetzung beginnt ab ca. 380 °C. Beim Brand entsteht als weiteres Hauptprodukt Schwefeldioxid (SO_2) sowie die Nebenprodukte Schwefeltrioxid (SO_3), Schwefelwasserstoff (H_2S), Schwefelkohlenstoff (CS_2), Methan (CH_4), Wasserstoff (H_2) sowie Phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$) und seine Derivate. [7, 33]

2.1.8 Polyoxymethylen (POM)

2.1.8.1 Herstellung

Polyoxymethylen, auch Acetalharz oder Polyformaldehyd genannt, wird durch Polymerisation von Formaldehyd ($\text{H}_2\text{C=O}$) nach dem anionischen Ionenkettenmechanismus gewonnen. Durch die Veresterung der endständigen OH-Gruppen mit Essigsäureanhydrid wird eine Stabilisierung des Makromoleküls gegen Hydrolyse erreicht. Thermostabilere Produkte erhält man durch Umsetzung mit

cyclischen Ethern, Acetalen und Lactonen, wie Ethylenoxid, 1,3-Dioxan, Styroloxid und Tetrahydrofuran. [3, 5, 8, 14]

2.1.8.2 Brennverhalten

Die Polyoxymethylene brennen auch außerhalb der Fremdflamme. Der Schmelzpunkt beträgt 175 - 185 °C für reine Polyoxymethylene und ca. 165 °C für Copolymerisate. Bei Temperaturen über 220 °C beginnt die Zersetzung. Die Entflammungstemperatur beträgt 350 - 400 °C, die Entzündungstemperatur 400 °C (nach ASTM D 1929). Beim Brand entsteht neben den o. a. Hauptprodukten (siehe Seite 6) auch monomeres Formaldehyd. [4, 8, 14, 33, 52]

2.1.8.3 Besondere Eigenschaften und Gefahren

Obwohl die Polyoxymethylene mechanisch außerordentlich verschleißfest sind, werden Homopolymere durch heißes Wasser bereits ab ca. 85 °C und Copolymere ab etwa 100 °C zu Formaldehyd zersetzt. Formaldehyd ist ein mindergiftiges, hochentzündliches Gas, bei dem ein begründeter Verdacht auf ein krebserzeugendes Potential besteht (Gruppe III B [16]).

2.1.9 Celluloseether und -ester

2.1.9.1 Herstellung

Cellulose kann sowohl mit Alkohol (z. B. Methanol, Ethanol, Benzylalkohol) zum Celluloseether, als auch mit Säuren (Salpetersäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure etc.) zu Celluloseestern, wie Cellulosenitrat (CN), -acetat (CA), -propionat (CP) und -acetobutyrat (CAB) umgesetzt werden [3, 8, 20].

2.1.9.2 Brennverhalten

Die Celluloseether und -ester brennen auch nach dem Entflammen weiter. Die Verbrennungsgase enthalten die auf Seite 6 genannten Hauptprodukte sowie geringe Mengen der flüchtigen Monomeren, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe (z. B. Methan, Propylen, Buten, Benzol), Alkoholen (Methanol, Furan), Ethern (Vinylether etc.), Aldehyden (insbesondere Acrolein, Formaldehyd, Acetaldehyd) sowie Carbonsäuren und deren Derivate (z. B. Essigsäure, Ethylacetat). [10, 21]

2.1.9.3 Besondere Eigenschaften und Gefahren

Nitrocellulose unterliegt dem Sprengstoffgesetz, wenn es nur geringe Mengen von Wasser, Alkohol oder Weichmacher enthält [20].

2.1.10 Fluorhaltige Polymere

Zu den wichtigsten fluorhaltigen Polymeren zählen Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyvinylfluorid (PVF) und Polychlortrifluorethylen (PCTFE, PTFCE), ferner die Copolymerisate aus Tetrafluorethylen mit 15 - 25 Mol-% Perfluorpropylen (FEP), mit ca. 5 % Perfluoralkylvinylether (PFA) und mit Ethylen (ETFE) sowie aus Chlortrifluorethylen und Ethylen (ECTFE) [8, 14].

2.1.10.1 Herstellung

Die Herstellung erfolgt durch Suspensions-, Emulsions- oder Blockpolymerisation nach dem Radikalkettenmechanismus. Als Monomere werden Tetrafluorethylen ($F_2C=CF_2$), Hexafluorpropylen ($F_3C-CF=CF_2$, Perfluorpropylen), 1,1-Difluorethylen ($F_2C=CH_2$, Vinylidenfluorid), Monofluor-

ethylen ($\text{CH}_2=\text{CHF}$, Vinylfluorid), Chlortrifluorethylen ($\text{ClFC}=\text{CF}_2$), Perfluoralkylvinylether ($\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{R}$; $\text{R} = \text{C}_3\text{F}_7$ etc.) und Ethylen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) eingesetzt [14].

2.1.10.2 Brennverhalten

Fluorhaltige Kunststoffe besitzen relativ hohe Schmelzpunkte und sind in der Regel nicht oder nur schwer zur Entzündung zu bringen. Bei der Verbrennung entstehen neben den o. a. Hauptprodukten (siehe Seite 6) und Fluorwasserstoff (HF) auch Spuren von Carbonylfluorid ($\text{O}=\text{CF}_2$), niederen Fluorkohlenwasserstoffen (insbesondere Tetrafluorethylen ($\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$)), Hexafluorpropylen ($\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{CF}_3$) und Octafluorisobutylen ($\text{F}_2\text{C}=\text{C}(-\text{CF}_3)_2$) [21].

In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften einiger fluorhaltigen Polymere zusammengefaßt [8, 14, 33]:

Polymer	Schmelzpunkt [°C]	Zersetzung	Entflammbarkeit
PTFE	327	510 - 540 °C	Entflammungstemperatur: 560 °C # Entzündungstemperatur: 580 °C #
PVDF	168 - 180	> 340 °C	Schwer zu entzünden
PVF	300	ca. 350 °C	Brennt nach dem Entzünden weiter
PCTFE	180 - 220	ca. 350 °C	Nicht entzündbar

nach ASTM D 1929

2.1.10.3 Besondere Eigenschaften und Gefahren

Fluorhaltige Polymere zeichnen sich durch sehr gute Beständigkeit gegen Chemikalien aus.

2.1.11 Polyurethane (PUR)

Polyurethane können je nach Reaktionsbedingungen thermoplastische oder duroplastische Eigenschaften aufweisen. Eine Charakterisierung der Polyurethane erfolgt in Kapitel 2.2.2.

2.2 Duroplastische Kunststoffe

Duroplastische Kunststoffe, auch Duroplaste oder Duromere genannt, "... ist der Oberbegriff für alle härtbaren Kunstharze und die darauf aufbauenden härtbaren Formmassen sowie daraus erhaltenen ausgehärteten Stoffe. Duroplaste können durch chemische, meist durch Erwärmung herbeigeführte oder auch katalytisch ausgelöste Reaktionen irreversibel eng vernetzt werden, wodurch sie ihre ursprüngliche Plastizität verlieren und unlöslich und unerweichbar werden (Härtung)." [3]

2.2.1 Phenoplaste (PF)

2.2.1.1 Herstellung

Phenoplaste entstehen aus der Polykondensation von Formaldehyd ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) mit Phenol ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$) oder seiner Homologen, wie Kresol ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$), Resorcin ($\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$) und Xylenol ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{OH}$).

Bei der Umsetzung des (ggf. substituierten) Phenols mit Formaldehyd erhält man zunächst die entsprechenden Phenolalkohole (mit 1 - 3 Methylolgruppen). Je nach Reaktionsbedingungen (Mischungsverhältnis, Katalysator) erfolgt die Kondensation der Phenolalkohole zu Novolak (lineare, über CH_2 -Gruppen verknüpfte Phenolmoleküle; löslich, lagerstabil, nicht eigenhärtend, schmelzbar) oder zu Resol (niedere, lineare Kondensate; löslich, nicht lagerstabil, eigenhärtend). Zur weiteren Kondensation werden die gemahlene Resole in der Regel mit Füllstoffen versetzt und in der Wärme durchgeknetet. Dabei entsteht Resitol, ein thermoplastisches Harz, das zum Teil räumlich vernetzt ist und noch freie Methylolgruppen enthält. Bei höheren Temperaturen (160 - 200 °C) kondensiert das Resitol vollständig unter Bildung von Resit aus (unlöslich, nicht schmelzbar, bis 300 °C thermisch stabil). [3, 8, 13]

2.2.1.2 Brennverhalten

Phenolharze sind schwer entzündbar und verlöschen nach Entfernen der Fremdflamme. Beim Brand entsteht neben den o. a. Hauptprodukten (siehe Seite 6) auch geringe Mengen der Monomeren Formaldehyd und Phenol sowie Methan, Aceton, Acetaldehyd, Propanol und Ameisensäure. Die Zersetzungstemperatur beträgt 270 - 400 °C. Die Entflammungstemperatur liegt für Phenol-Formaldehyd-Harze (PF) bei 550 °C (nach ASTM D 1929). Für die Herstellung von Preßmassen werden Füllstoffe, wie Holz- oder Gesteinsmehl, Asbest, Cellulose, Zellwolle und Gewebe zugesetzt. Diese beeinflussen das Brennverhalten. [3, 7, 33]

2.2.1.3 Besondere Eigenschaften und Gefahren

Novolak ist nicht eigenhärtend, sondern wird durch Zugabe von Hexamethylentetramin (spaltet Formaldehyd und Ammoniak ab) bei höheren Temperaturen gehärtet (Endprodukt: Resit). [3, 8]

2.2.2 Polyurethane (PUR)

2.2.2.1 Herstellung

Polyurethane entstehen durch Polyaddition von multifunktionellen Alkoholen (R-OH) oder Aminen (R-NH_2) an Diisocyanate, wie Diphenylmethan-4,4'-Diisocyanat (MDI, $\text{O=C=N-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N=C=O}$), Toluylendiisocyanat ($\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_3\text{(-N=C=O)}_2$, TDI) und Naphthylen-1,5-diisocyanat ($\text{OCN-C}_{10}\text{H}_6\text{-NCO}$, NDI). Hierbei werden zunächst lineare Ketten (thermoplastisch) gebildet, die mit einer weiteren Isocyanatgruppe zu einer räumlich vernetzten Struktur (duroplastisch) abreagieren können. Da diese Folgereaktion langsamer abläuft, können die Eigenschaften der Polyurethane durch Wahl der Reaktanden sowie der Reaktionsbedingungen in einem großen Bereich variiert werden. [3, 8, 15]

2.2.2.2 Brennverhalten

Polyurethane brennen mit gelber rußender Flamme. Die Zersetzungstemperatur beträgt ca. 200 - 220°C, die Entflammungstemperatur liegt bei 310 °C, die Entzündungstemperatur bei 415 °C. Die Brandgase enthalten neben den auf Seite 6 genannten Hauptprodukten auch Cyanwasserstoff, Ammoniak und Stickstoff sowie geringe Mengen von Aminen (z. B. Methylamin), Isocyanaten, Nitrilen, Harnstoff, Methylharnstoff, Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Aldehyden (Formaldehyd, Acetaldehyd etc.). [7]

2.2.2.3 Besondere Eigenschaften und Gefahren

Isocyanate sind stark giftig. Der MAK-Wert von TDI beträgt 0.07 mg/m^3 , von MDI 0.05 mg/m^3 und von NDI 0.09 mg/m^3 . MDI ist ein Stoff mit begründetem Verdacht auf ein krebserzeugendes Potential (III B). [16]

2.2.3 Aminoplaste (UF, MF)

2.2.3.1 Herstellung

Aminoplaste sind die Polykondensationsprodukte von Formaldehyd ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) mit Aminen oder Amiden, wie Harnstoff ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$), Dicyandiamid ($\text{NH}_2\text{-C(NH)-NH-CN}$) und Melamin (2,4,6-Triamino-1,3,5-Triazin, Cyanursäureamid). Aus der Umsetzung von Formaldehyd mit den Aminen bzw. Amiden entsteht durch Polykondensation ein flüssiges Vorkondensat, das ca. 3 Monate lagerbar ist. Bei Temperaturen um 150 °C härtet das Vorkondensat aus. [8, 13]

2.2.3.2 Brennverhalten

Aminoplaste sind in der Regel schwer entzündbar (abhängig vom Füllmaterial und anderen Additiven). Als Füllstoffe werden Holzmehl, Gesteinsmehl, Cellulose, Glasfasern etc. eingesetzt [4]. Die Entflammungstemperatur liegt für Melaminharze (MF) bei 600 °C , für Harnstoffharze etwas darunter (nach ASTM D 1929). Neben den o. g. Hauptprodukten (siehe Seite 6) werden auch die Nebenprodukte Stickstoff, Cyanwasserstoff, Ammoniak, Stickstoffoxide und Formaldehyd sowie geringe Mengen an Phenol, Methylamin und Acetaldehyd freigesetzt. [3, 7, 10, 33]

2.2.4 Ungesättigte Polyester (UP)

2.2.4.1 Herstellung

Die Vorprodukte werden durch Polykondensation von Polyglykolen ($\text{HO-(CH}_2\text{)}_x\text{OH}$); $x = 2 - 4$) mit Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden, wie Maleinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid hergestellt. Das relativ niedermolekulare Kondensat wird in einem stabilisierten Co-Monomer gelöst und ist in dieser Form ca. 6 Monate lagerfähig. Als Co-Monomere dienen hauptsächlich Styrol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$), Methylstyrol ($\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH}_2$), Methylmethacrylat ($\text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)-COOCH}_3$) sowie Derivate des Allylkohols ($\text{H}_2\text{C=CH-CH}_2\text{-OH}$). Da das Vorprodukt Doppelbindungen enthält, kann es bei Bedarf durch Zugabe von Härtern polymerisiert werden. Als Härter verwendet man organische Peroxide, z. B. Methylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid oder Benzoylperoxid. [3, 8, 19]

2.2.4.2 Brennverhalten

Polyesterharze sind in der Regel mit einer Zündquelle geringer Intensität entflammbar (Entflammungstemperatur: 420 °C nach ASTM D 1929 [3]). Ab ca. 140 °C beginnt sich der Kunststoff zu zersetzen. Die dabei entstehenden Gase entzünden sich bei Temperaturen über 400 °C ; Kunststoffe ohne Brandschutzausrüstung brennen weiter. Die Brennbarkeit hängt jedoch stark von den zugesetzten Füllstoffen ab. Neben den auf Seite 6 genannten Hauptprodukten werden beim Brand geringe Mengen folgender Stoffe freigesetzt: Niedere Kohlenwasserstoffe (z. B. Propylen, Isobutylen, Buten), Alkohole, Formaldehyd, Acrolein sowie andere Aldehyde und Ketone, Carbonsäuren (insbesondere Phthalsäure), Styrol und Benzol. [7, 33]

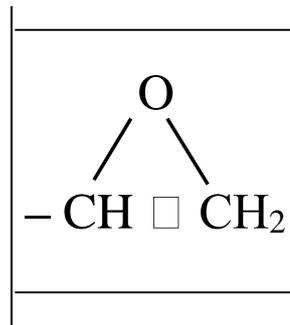
2.2.4.3 Besondere Eigenschaften und Gefahren

Zur Kalthärtung eingesetzte Beschleuniger (Kobalt-, Kupfer-, Aminbeschleuniger) dürfen nicht unmittlbar mit dem Härter vermischt werden, da sie explosionsartig miteinander reagieren können [8].

2.2.5 Epoxidharze (EP)

2.2.5.1 Herstellung

Das Vorprodukt wird in der Regel aus der Umsetzung von Epichlorhydrin ($E-CH_2-Cl$; E- steht für die Epoxidgruppe; siehe Abbildung rechts) mit multifunktionalen Alkoholen, Aminen oder Carbonsäuren gewonnen. Räumlich vernetzte Epoxidharze entstehen durch Addition organischer Verbindungen R-H (z. B. Alkohole, Carbonsäureanhydride, Amine, Amide) an die Epoxidgruppen des Vorprodukts. Die dabei gebildeten OH-Gruppen reagieren mit einer weiteren Epoxidgruppe oder mit zugesetzten ungesättigten Verbindungen wie Isocyanaten ab. [3, 8, 14]



2.2.5.2 Brennverhalten

Epoxidharze brennen nach dem Anzünden weiter. Je nach Aufbau des Epoxidharzes entsteht bei der Verbrennung neben den o. a. Hauptprodukten (siehe Seite 6) auch geringe Mengen von Phenol, Formaldehyd, Ameisensäure, Aceton und Kohlenwasserstoffen. Die thermische Zersetzung beginnt bei 250 - 450 °C. Bei stickstoffhaltigen Epoxidharzen können auch Cyanwasserstoff, Ammoniak, Amine und Isocyanate freigesetzt werden. [4, 10, 33]

2.2.6 Polyimide (PI)

Das charakteristische Strukturelement der Polyimide ist die Imidgruppe ($R-CO-NR'-CO-R''$).

2.2.6.1 Herstellung

Polyimide werden aus Diaminen, wie Benzidin ($H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$), und den Anhydriden von multifunktionalen Carbonsäuren (z. B. Trimellitsäure $C_6H_3(-CO-OH)_3$, Pyromellitsäure $C_6H_2(-CO-OH)_4$) durch Polykondensation hergestellt. [3, 8]

2.2.6.2 Brennverhalten

Die Polyimide zählen zu den hochtemperaturbeständigen Kunststoffen (bis 260 - 320 °C dauerhaft und bis 500 °C kurzfristig beständig). Sie sind nicht mit einer Zündquelle geringer Intensität entflammbar und schmelzen nicht. Bei der thermischen Zersetzung werden aromatische Verbindungen (Benzol, Phenol, Anilin), Ammoniak und Wasserstoff freigesetzt. [3, 33]

2.3 Schaumkunststoffe

Schaumkunststoffe "sind künstlich hergestellte, leichte Werkstoffe mit zelliger Struktur" [3]. Man unterscheidet zwischen Hartschaumstoffen mit geschlossenzelliger Struktur und Weichschaumstoffen deren Hohlräume miteinander verbundenen sind (offenzellige Struktur).

Schaumkunststoffe können aufgrund folgender Effekte ein gegenüber den kompakten Kunststoffen verändertes Brennverhalten aufweisen [33]:

- Schaumstoffe sind aufgrund ihrer größeren Oberfläche und geringeren Wärmeleitfähigkeit in der Regel leichter entzündlich als die kompakten Kunststoffe.
- Nicht brennbare Treibmittel reduzieren die Brennbarkeit.
- Aufgrund der niedrigen Dichte weisen Schaumstoffe nur eine kleine Brandlast auf; die von brennendem Schaumstoff ausgehende Wärmestrahlung ist gering.

- Thermoplastische Kunststoffe geraten u. U. nicht in Brand, da sie sich durch rasches Schmelzen und Schrumpfen der Zündflamme entziehen.
- Duroplastische Kunststoffe verbrennen häufig nur unter Verkohlungs an der Oberfläche. Die tieferliegenden Schichten werden durch die verkohlte Zone von den Flammen abgeschirmt.

Die wichtigsten Schaumstoffe werden im folgenden kurz beschrieben: [3, 8, 33]

2.3.1 Polystyrol-Schaumstoff

Polystyrol-Schaumstoff ist zäh-hart und geschlossenzellig. Aufgrund seiner thermoplastischen Eigenschaften schmilzt er im Bereich der Flamme; er brennt nach dem Anzünden selbständig weiter.

2.3.2 Polyvinylchlorid-Schaumstoff

Je nach Gehalt an Weichmachern ist Polyvinylchlorid-Schaumstoff zäh-hart bis weichelastisch. Während PVC-Hartschaum nach dem Anzünden verlöscht (verkohlt im Feuer), brennt PVC-Weichschaum auch außerhalb der Zündflamme weiter.

2.3.3 Polyurethan-Schaumstoff

Polyurethanschaum ist je nach Vernetzungsgrad (siehe 2.2.2) weich-elastisch bis zäh-hart. Sowohl der Hartschaum als auch der Weichschaum ist mit einer Zündquelle geringer Intensität entflammbar. Durch einen Überschuss an Isocyanaten lassen sich jedoch auch Schäume herstellen, die einen Isocyanurating im Makromolekül enthalten (katalytische Trimerisierung; PIR-Schaum); diese Schäume verlöschen außerhalb der Zündflamme.

2.3.4 Phenolharz-Schaumstoff

Der spröde-harte Schaumstoff ist nicht zur Entzündung zu bringen. Bei Temperaturen über 270 °C werden flüchtige Produkte freigesetzt; es verbleibt ein lange nachglühender, kohleartiger Rückstand.

2.3.5 Harnstoffharz-Schaumstoff

Harnstoffharz-Schaumstoff ist spröde-hart und zersetzt sich ab 250 - 300 °C unter Verkohlungs. Der Rückstand glüht nicht nach.

2.4 Additive

Kunststoffe enthalten durchschnittlich ca. 23 Gew.-% Additive [25]. Da das Brennverhalten der Kunststoffe ganz wesentlich von den zugefügten Additiven abhängen kann, werden die mengenmäßig wichtigsten Zusatzstoffe im folgenden kurz beschrieben.

2.4.1 Füllstoffe

Füllstoffe sind mit einem Anteil von über 60 Gew.-% [25] das am häufigsten eingesetzte Additiv. Mit Hilfe von Füllstoffen lassen sich die Herstellungskosten für Formmassen senken sowie die Kunststoffeigenschaften verbessern. Ein Großteil der Füllstoffe (ca. 94 % [1]) besteht aus anorgani-

schem Material, insbesondere aus Calciumcarbonat, Silikaten, Aluminiumhydroxid und Kohlenstoff. Als organischer Füllstoff werden in der Regel Celluloseprodukte eingesetzt. Während die anorganischen Füllstoffe die Brennbarkeit der Kunststoffe herabsetzen, wird sie durch organische Stoffe erhöht. [1, 3, 22]

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Menge der beim Brand freigesetzten Schadstoffe durch den Zusatz von Füllstoffen nicht erhöht wird.

2.4.2 Weichmacher

Ca. 26 % der eingesetzten Additive dienen als Weichmacher zur Erhöhung der Weichheit und Dehnbarkeit von Kunststoffen. Als Weichmacher werden hauptsächlich Carbonsäureester, insbesondere Phthalsäureester, eingesetzt. Für bestimmte Kunststoffe werden auch Phosphorsäureester (z. B. Triphenylphosphat in Cellulosederivaten) verwendet. Während Phosphorsäureester die Brennbarkeit von Kunststoffen herabsetzen, wird sie durch Zusatz von Carbonsäureestern erhöht. [1, 3, 25]

Die brandbedingten Immissionen werden durch Weichmacher nicht wesentlich verändert.

2.4.3 Flammschutzmittel

Der Anteil der Flammschutzmittel an den insgesamt eingesetzten Kunststoffadditiven beträgt ca. 6 Gew.-% [25]. Kunststoffe können durch Hinzufügen geeigneter Flammschutzmittel schwerentflammbar eingestellt werden. Brandgeschützte Kunststoffe sind zwar weitgehend vor Entstehungsbränden geschützt, können aber einem starken Brand auf Dauer nicht widerstehen. Im Hinblick auf die Stoffentstehung im Brandfall sind vor allem die organischen Bromverbindungen von Bedeutung.

Folgende Stoffe werden als Flammschutzmittel eingesetzt:

2.4.3.1 Anorganische Stoffe

Neben Antimontrioxid (Sb_2O_3) wird auch Aluminiumoxidhydrat ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) und Zinkborat ($\text{Zn}(\text{BO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) eingesetzt [1, 22].

2.4.3.2 Organische Phosphorverbindungen

Zu dieser Gruppe zählen chlorierte, bromierte und nicht halogenierte Phosphorsäureester, wie Tris-(1,3-dichlorpropyl)-, Tris-(2-chlorethyl)-, Tris-(2-brom-p-kresyl)- sowie Trialkyl- und Triarylphosphat [1, 22]

2.4.3.3 Organische Chlorverbindungen

Eingesetzt werden hoch chlorierte Paraffine und cycloaliphatische Verbindungen sowie chlorierte Derivate der Phthalsäure [1, 22].

2.4.3.4 Organische Bromverbindungen

Verwendung finden aliphatische (z. B. Dibromneopentylglykol, 2,3-Dibrompropanol, Vinylbromid), cycloaliphatische (Hexabromcyclododecan, Pentabromchlorcyclohexan, Dibromethyldibromcyclohexan etc.), aromatische (Derivate der Tetrabromphthalsäure, bromierte Diphenyle und Diphenyl-ether usw.) und gemischt aromatisch-aliphatische Bromverbindungen (Derivate des Tetrabrombisphenols A, Diphenoxyethane, Polytribromstyrol etc.) [1, 22, 40].

2.4.4 Sonstige Additive

Alle anderen Additive besitzen mengenmäßig nur eine untergeordnete Bedeutung (Farbstoffe 3,9 %, Gleitmittel 1,3 %, Stabilisatoren 1,1 %, Antioxidantien 0,5 %, Radikalstarter 0,4 %, Sonstige 0,6 % [25]). Im Hinblick auf die Stoffentstehung im Brandfall werden durch diese Zusatzstoffe keine zusätzlichen Gefahren verursacht.

3 Beurteilung von Kunststoffbränden

3.1 Freigesetzte Schadstoffe

Die wichtigsten Verbrennungsprodukte sind, mit Ausnahme der chlorierten und bromierten Dioxine und Furane, in den Tabellen 3-1 und 3-2 zusammengestellt. Neben der Stoffbezeichnung enthält Tabelle 3-1 auch die MAK-Werte und MAK-Spitzenwerte; für die krebserzeugenden Stoffe der Tabelle 3-2 werden die TRK-Werte und TRK-Spitzenwerte angegeben [16]. Die mit einem Stern markierten Stoffe Methan, Ethan, Propan, Butan, Ethen, Propen und 1-Propanol sind in der MAK-Werte-Liste nicht genannt. In diesen Fällen werden die MAK-Werte der Schweizerischen Unfallversicherungsanstalt (SUVA) zitiert. Für diese Stoffe sowie für Naphthalin existieren auch keine MAK-Spitzenwerte.

Auf der Grundlage der in Tabelle 3-1 genannten MAK-Werte sowie der in den Kapiteln 3.1.1 bis 3.1.5 angegebenen maximalen Entstehungsrate wird ein **Gefahrenindex** eingeführt. Er wird definiert als Quotient aus Entstehungsrate und MAK-Wert und wird als Maß für die brandbedingte Gefährdung der Allgemeinheit und der Nachbarschaft herangezogen. Es zeigt sich, daß durch die Einführung der Gefahrenindices die im Hinblick auf das Entstehen einer ernstesten Gefahr besonders relevanten Schadstoffe ermittelt werden können (siehe Kapitel 3.2). Da für die Dibenzodioxine und Dibenzofurane sowie die krebserzeugenden Schadstoffe kein MAK-Wert festgesetzt ist, werden diese Stoffe gesondert betrachtet.

Tabelle 3-1		
Schadstoff	MAK-Wert [mg/m ³]	MAK-Spitzenwert [mg/m ³]
Acetaldehyd [#]	90	180
Aceton	1200	6000
Acrolein (2-Propenal)	0,25	0,50
Ameisensäure	9	18
Ammoniak	35	70
Bromwasserstoff	17	34
Butan	1900*	-
Chlor	1,5	3,0
Chlorwasserstoff	7	14
Cyanwasserstoff	11	22
Diethylether	1200	2400
Dimethylether	1910	3820
Distickstoffmonoxid	200	400
Essigsäure	25	50
Ethan	12500*	-

Tabelle 3-1, Fortsetzung		
Schadstoff	MAK-Wert [mg/m³]	MAK-Spitzenwert [mg/m³]
Ethanol	1900	3800
Ethen (Ethylen) [#]	11500*	-
Ethin (Acetylen)	1080*	-
Ethylbenzol	440	880
Fluorwasserstoff	2	4
Formaldehyd [#]	0,6	1,2
Kohlendioxid	9000	18000
Kohlenmonoxid	33	66
Methan	6700*	-
Methanol	260	520
Methylisocyanat	0,025	0,050
Methylmethacrylat	210	420
Naphthalin	50	-
Phenol	19	38
Phosgen (Carbonylchlorid)	0,4	0,8
Propan	1800*	-
1-Propanol	500*	-
2-Propanol	980	1960
Propen (Propylen)	17500*	-
Schwefeldioxid	5	10
Schwefelkohlenstoff	30	60
Schwefelwasserstoff	15	30
Stickstoffdioxid	9	18
Styrol	85	170
Toluol	190	380
Xylol	440	880

In Kapitel III B der MAK-Werte-Liste genannt [16]

Tabelle 3-2		
Schadstoff	TRK-Wert [mg/m ³]	TRK-Spitzenwert [mg/m ³]
Acrylnitril	7	35
Benzol	3,2	16
Vinylchlorid	5	25

Verbrennungsreaktionen sind außerordentlich komplex und hängen von zahlreichen Parametern, insbesondere von den Stoffeigenschaften (Entflammungs- und Zündtemperatur, Verbrennungswärme, Schmelz- und Siedepunkt, Dichte, Dampfdruck etc.) und den Brandbedingungen (z. B. Ventilation, Größe des Brandabschnitts, Lagerbedingungen, Temperatur, Wärmetransport, Ausführung der Kunststoffteile) ab. Je nach Sauerstoffangebot kann eine vollständigen Verbrennung, ein Schmelbrand oder eine thermische Zersetzung stattfinden. [7, 33] Bei der thermischen Zersetzung sowie bei Schmelbränden können zwar für bestimmte Schadstoffe höhere Entstehungsraten im Vergleich zu einem offenen Brand erreicht werden, jedoch sind aufgrund der niedrigeren Zersetzungs- bzw. Abbrandraten die für die Bestimmung der Schadstoff-Immissionskonzentration entscheidenden Schadstoff-Massenströme wesentlich geringer. Deshalb werden in den folgenden Kapiteln 3.1.1 - 3.1.5 vorzugsweise die **maximalen** Entstehungsraten aus Verbrennungsreaktionen zitiert. Durch diese Vorgehensweise wird sichergestellt, daß auch Brandbedingungen die zur maximalen Schadstofffreisetzung führen (i. d. R. schlecht ventilierter, offener Brand) ausreichend konservativ beschrieben werden.

Bei den tabellierten Entstehungsraten handelt es sich um die Maximalwerte für die brandbedingte Freisetzung des jeweiligen Schadstoffs aus folgenden Kunststoffen: ABS, EP, MF, PA, PAN, PE, PF, PMMA, Polyacrylamid, Polyester, PP, PPS, PS, PUR, PVC, SAN, UF. Die zitierten maximalen Entstehungsraten können somit als repräsentative obere Grenze für die meisten Kunststoffe angesehen werden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Tabellen nur die **relevanten** Schadstoffe (mit Gefahrenindex > 0,1 m³/g bzw. Dioxine, Furane und krebserzeugende Verbindungen) enthalten. Schadstoffe, die nur in sehr geringen Mengen freigesetzt werden und gleichzeitig geringe Toxizität aufweisen, werden nicht aufgeführt.

Auf der Grundlage der in Kapitel 3.3 beschriebenen Brandszenarien werden für die ausgewählten Schadstoffe (siehe Kapitel 3.2) Ausbreitungsrechnungen durchgeführt (Kapitel 3.4). Das Ergebnis dieser exemplarischen Betrachtung ist auch für alle anderen Schadstoffe abdeckend, da die Immissionskonzentrationen der Schadstoffe mit den höchsten Gefahrenindices berechnet wurden.

Für Dibenzodioxine und -furane sowie die krebserzeugenden Stoffe Acrylnitril, Benzol und Vinylchlorid erfolgt eine gesonderte Betrachtung.

3.1.1 Entstehende Kohlenstoffverbindungen

In diesem Kapitel werden alle relevanten Verbrennungsprodukte betrachtet, die aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

Schadstoff	max. Entstehungsrate [mg/g]	Gefahrenindex [m ³ /g]	Bemerkung
Acrolein [#]	0,9	3,6	Thermische Zersetzung von PE [32] [#]
Benzol	24	gesonderte Betrachtung	Verbrennung von PVC [12]
Formaldehyd [#]	7,0	12	Thermische Zersetzung von PE [32] [#]
Kohlendioxid	2300	0,26	Verbrennung aromatischer PA [21]
Kohlenmonoxid	580	18	Verbrennung aromatischer PA [21]
Naphthalin	31	0,61	Thermische Zersetzung von PVC [24]
Styrol	710	8,4	Thermische Zersetzung von PS [24]

- # Bei der thermischen Zersetzung in Luft entstehen bei Temperaturen über 500 °C maximal 0,9 mg Acrolein und 7,0 mg Formaldehyd pro g Kunststoff; bei niedrigeren Temperaturen können bis zu 20 mg/g Acrolein und 78 mg/g Formaldehyd (jeweils bei 350 °C) freigesetzt werden [32]. Aus fachtechnischer Sicht kann eine Entstehungsrate von 0,9 mg/g Acrolein und 7,0 mg/g Formaldehyd als ausreichend konservativ angesehen werden, da
- die Temperaturen bei voll entwickelten Bränden über 500 °C liegen und diese Brände im Vergleich zur thermischen Zersetzung und zum Schmelbrand einen wesentlich höheren Brandgas-Massenstrom aufweisen,
 - beide Stoffe (leicht entzündliche Flüssigkeit (A I) bzw. brennbares Gas) einen sehr niedrigen Flammpunkt besitzen und sich somit im Brandfall sofort entzünden.

Aus der Tabelle wird deutlich, daß die Gefährdung durch Kohlenmonoxid am größten ist; für Benzol muß aufgrund des krebserzeugenden Potentials eine gesonderte Betrachtung durchgeführt werden.

3.1.2 Entstehende Stickstoffverbindungen

Folgende nicht krebserzeugende Stickstoffverbindungen können bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Kunststoffe freigesetzt werden:

Schadstoff	max. Entstehungsrate [mg/g]	Gefahrenindex [m ³ /g]	Bemerkung
Ammoniak	136	3,9	Verbrennung von Melaminharzen [23]
Cyanwasserstoff aus			Verbrennung von
- Polyacrylnitril	190	17	- Polyacrylnitril [23]
- Polyamide	101	9,2	- Polyamiden [21]
- Sonstige	59	5,4	- Melaminharzen [23]
Distickstoffmonoxid	27	0,14	Verbrennung von Melaminharzen [23]
Stickstoffdioxid	20	2,2	Verbrennung von Acrylnitril [26]

Es wird darauf hingewiesen, daß die Entstehungsrate von Cyanwasserstoff sehr stark vom eingesetzten Kunststoff abhängt. Deshalb ist für Cyanwasserstoff eine differenziertere Betrachtung zweckmäßig. Die Kunststoffe lassen sich hinsichtlich ihrer Entstehungsrate an Cyanwasserstoff in 3 Gruppen einteilen:

- Polyacrylnitril mit bis zu 190 mg HCN pro g PAN [23],
- Polyamide mit bis zu 101 mg HCN pro g PA [21] sowie
- alle anderen stickstoffhaltigen Kunststoffe, wie ABS, EP, MF, PUR, SAN und UF, mit bis zu 59 mg HCN pro g Kunststoff [23].

Neben den genannten Stickstoffverbindungen lassen sich bei der thermischen Zersetzung auch Spuren von Acrylnitril (bis zu 0,019 mg/g aus PAN und 0,025 mg/g aus SAN) nachweisen [43]. Zur Entstehung von Isocyanaten und Nitrosaminen liegen dagegen keine Hinweise vor [7, 10, 21, 23, 24, 26, 43, 44 u. a.].

Obwohl Acrylnitril im Vergleich zu Benzol einen höheren Krebsrisikofaktor aufweist (ca. 5-faches Risiko [45]), kann die Beurteilung von Benzol aufgrund seiner wesentlich höheren Entstehungsrate (Faktor 1000) auch als abdeckend für die krebserzeugenden Stickstoffverbindungen angesehen werden. Für alle anderen Stickstoffverbindungen kann die Beurteilung auf der Grundlage von Cyanwasserstoff bzw. Kohlenmonoxid erfolgen (höchster Gefahrenindex).

3.1.3 Entstehende Halogenverbindungen

3.1.3.1 Fluorverbindungen

Fluorhaltige Kunststoffe sind thermisch sehr beständig und nicht oder nur schwer entzündbar. Der Abbrand relevanter Mengen ist nur in Gegenwart brennbarer Stoffe möglich. Das Gefahrenpotential wird deshalb nicht maßgeblich von Fluorwasserstoff, sondern von den anderen Brandgasen bestimmt. Nach [21] kann die Toxizität der Brand- und Zersetzungsgase von Fluorpolymeren in erster Linie auf den CO-Gehalt zurückgeführt werden. Somit kann die Betrachtung im Kapitel 3.1.1 als abdeckend angesehen werden.

3.1.3.2 Chlorverbindungen

In der nachstehenden Tabelle werden alle relevanten chlorhaltigen Schadstoffe aufgelistet:

Schadstoff	max. Entstehungsrate [mg/g]	Gefahrenindex [m ³ /g]	Bemerkung
Chlorwasserstoff [#]	284	41	Verbrennung von PVC [nach 12, 28] [#]
Phosgen	2	5,0	Verbrennung von PVC [12]
Vinylchlorid	0,2	gesonderte Betrachtung	Verbrennung von PVC [12]

Chlorhaltige Kunststoffe besitzen aufgrund der Freisetzung von Chlorwasserstoff eine "inhärente Brandschutzausrüstung". Deshalb sind sie i. d. R. schwer entzündbar. Für einen vollständigen Abbrand ist zusätzlich brennbares Material (z. B. Weichmacher, andere Kunststoffe) erforderlich. Als maximale Entstehungsrate wird deshalb 50 % der stöchiometrischen Menge aus der Umsetzung von PVC zu HCl angenommen.

Den Berechnungen von Schmidhammer [36] läßt sich entnehmen, daß beim Brand von Stoffen wie PVC nur sehr geringe Mengen an Chlor (ca. 1 % der Phosgenmenge) freigesetzt werden können. Da der MAK-Wert von Chlor deutlich über dem von Phosgen liegt, ergibt sich ein Gefahrenindex für Chlor kleiner als der von Phosgen. Somit kann die brandbedingte Freisetzung von Chlorwasserstoff nicht nur für Phosgen, sondern auch für Chlor als abdeckendes Ereignis herangezogen werden.

Das krebserzeugende Vinylchlorid entsteht im Vergleich zum Benzol nur in sehr geringen Mengen. Da Vinylchlorid einen geringeren Krebsrisikofaktor besitzt als Benzol [45], kann die Gefährdung durch Benzol auch in diesem Fall als repräsentativ angesehen werden.

Ferner muß auch die Ausbreitung chlorierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD / PCDF) betrachtet werden. In [31] wird die Konzentration der PCDD und PCDF im Ruß (aus Verbrennung von PVC) angegeben. Nach [27] entstehen bei der thermische Zersetzung von chlorhaltigen Kunststoffen maximal ca. 6,5 Gew.-% Ruß, bei der Verbrennung noch weniger. Im Hinblick auf eine konservative Abschätzung wird ein Ruß-Anteil von 6,5 Gew.-% angenommen. Daraus ergibt sich eine maximale Entstehungsrate von 1,8 ng PCDD-/PCDF-Toxizitätsäquivalente pro g Kunststoff.

3.1.3.3 Bromverbindungen

Bromverbindungen entstehen hauptsächlich aus den bromierten Flammschutzmitteln, die einigen Kunststoffen zugesetzt werden. Relevante Schadstoffe sind Bromwasserstoff sowie bromierte Dioxine und Furane. Die Entstehungsrate von Bromwasserstoff läßt sich, unter Annahme einer stöchiometrischen Umsetzung, mit maximal 100 mg/g Kunststoff abschätzen. Daraus resultiert ein Gefahrenindex von 5,9 m³/g. Die Betrachtung von Kohlenmonoxid (Gefahrenindex 18 m³/g) ist somit abdeckend.

Zur Freisetzung bromierter Dibenzodioxine und -furane (PBDD/PBDF) aus Flammschutzmitteln existieren zahlreiche Veröffentlichungen [z. B. 37]. Hohe Umwandlungsraten wurden insbesondere bei polybromierten Diphenylethern (PBDPO) gefunden [38, 40]. Nahezu alle Ergebnisse beruhen jedoch auf Experimenten, die unter pyrolytischen Bedingungen durchgeführt wurden und somit reale Brände nur unzureichend beschreiben. Die Umwandlungsrate wurde deshalb auf der Grundlage einer Untersuchung bestimmt, in der die Konzentrationen an PBDD und PBDF in den festen Verbrennungsprodukten (Ruß und verkohlte Rückstände) analysiert wurden [39]. Der Versuchsaufbau in diesen Experimenten wurde so gewählt, daß die Bedingungen in realen Bränden möglichst gut simuliert werden. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Isomeren läßt sich die Konzentration zu 0,26 ppm Toxizitätsäquivalente (TE) bestimmen. Unter Annahme eines Ruß-Anteils von 6,5 Gew.-% (siehe 3.1.3.2) erhält man eine maximale Entstehungsrate von 17 ng TE pro g Kunststoff. Bei den Abbrandversuchen wurde das hochbromierte Flammschutzmittel Dekabromdiphenylether eingesetzt. Sie lassen sich im Sinne eines konservativen Vorgehens auch auf die anderen PBDPO übertragen.

In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, daß der Anteil an Flammschutzmitteln mit Diphenylether-Struktur stark rückläufig ist [40], da sie zunehmend durch Flammschutzmittel ersetzt werden, die eine andere Struktur (siehe 2.4.3.4) aufweisen und erheblich geringere Umwandlungsraten zu PBDD/PBDF besitzen. Für diese Flammschutzmittel ist die brandbedingte Freisetzung von polybromierten Dibenzodioxinen und -furanen im Hinblick auf den Schutz der Nachbarschaft und der Allgemeinheit unkritisch.

3.1.4 Entstehende Schwefelverbindungen

Neben Schwefeldioxid können auch andere anorganische Schwefelverbindungen freigesetzt werden, wie Schwefeltrioxid, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Hinsichtlich der schwefelhaltigen Brandgase ist die exemplarische Betrachtung von Schwefeldioxid abdeckend, da SO₂ sowohl die höchste maximale Entstehungsrate, als auch den geringsten MAK-Wert besitzt. Für Kunststoffe mit geringem Schwefelgehalt überwiegt jedoch das durch CO bedingte Gefahrenpotential. Dies soll im folgenden kurz erläutert werden:

Schadstoff	max. Entstehungsrate	MAK-Spitzenwert	IDLH-Wert
CO	580 mg/g	66 mg/m ³	1740 mg/m ³
SO ₂	451 mg/g	10 mg/m ³	266 mg/m ³
Verhältnis CO/SO ₂	1,3	6,6	6,5

Die maximale Entstehungsrate für SO₂ wurde bei Polyphenylensulfid (PPS) gefunden; sie beträgt 451 mg SO₂ pro g Kunststoff (Gefahrenindex 90 m³/g). Da aus 1 Gew.-% Schwefel bei stöchiometrischer Verbrennung 2 Gew.-% SO₂ entstehen, entspricht dies 76 % der maximalen theoretischen Umsatzrate. Aus der Gruppe der Polyethersulfone (PES, PSU, PSO) können dagegen bei stöchiometrischer Umsetzung maximal 28,6 Gew.-% = 286 mg/g Schwefeldioxid freigesetzt werden:

Kunststoff	Strukturelement	Schwefelgehalt [Gew.-%]	SO ₂ -Menge (stöchiom. Umsetzung)
Polyphenylensulfid (PPS)	-[C ₆ H ₄ -S-] _x	29,6	592 mg/g
Polyethersulfone (PES, PSU, PSO)	-[C ₆ H ₄ -SO ₂ -C ₆ H ₄ -O-] _x	13,8	276 mg/g
	-[C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ -SO ₂ -C ₆ H ₄ -O-] _x	7,2	144 mg/g
	-[C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ -SO ₂ -] _x	14,3	286 mg/g

Da der MAK-Spitzenwert von CO 6,6-mal höher ist als der von SO₂, überwiegt das durch CO bedingte Gefahrenpotential, wenn maximal $580/6,6 = 88$ mg/g Schwefeldioxid entstehen können. Bei einer stöchiometrischen Umsetzung zu SO₂ entspricht dies einem Schwefelgehalt von 4,4 Gew.-%. Da unter realen Brandbedingungen jedoch auch andere schwefelhaltige Verbrennungsprodukte entstehen, ist eine gesonderte Betrachtung nur für Kunststoffe erforderlich, die mehr als ca. 5 Gew.-% Schwefel enthalten.

Autoreifen besitzen einen Schwefelgehalt von max. 2 Gew.-%. Ihr brandbedingtes Gefahrenpotential kann somit auf der Grundlage des entstehenden Kohlenmonoxids ausreichend beurteilt werden.

3.1.5 Freigesetzte Schwermetalle

Einige Kunststoffe enthalten Schwermetalle, wie Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Zink und Zinn [7]. Da sie nur in geringen Konzentrationen im Kunststoff vorliegen, kann eine Gefährdung der Nachbarschaft und Allgemeinheit durch schwermetallhaltige Schadstoffe ausgeschlossen werden.

3.2 Exemplarische Betrachtung ausgewählter Schadstoffe

Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, ist der Gefahrenindex ein Maß für die brandbedingte Gefährdung der Nachbarschaft und der Allgemeinheit. Im folgenden werden deshalb nur diejenigen Schadstoffe betrachtet, die sich in Kapitel 3.1 als repräsentativ erwiesen haben.

Tabelle 3-3			
Schadstoff	max. Entstehungsrate [mg/g]	Gefahrenindex [m³/g]	Bemerkung
Kohlenmonoxid	580	18	Verbrennung aromatischer PA [21]
Cyanwasserstoff aus			Verbrennung von
- Polyacrylnitril	190	17	- Polyacrylnitril [23]
- Polyamide	101	9,2	- Polyamiden [23]
- Sonstige	59	5,4	- Melaminharzen [23]
Chlorwasserstoff	284	41	Verbrennung von PVC [nach 12, 28]
Schwefeldioxid	451	90	Verbrennung von PPS [23]

Für die bromierten und chlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane sowie die krebserzeugenden Stoffe wird eine gesonderte Betrachtung durchgeführt:

Tabelle 3-4		
Schadstoff	max. Entstehungsrate	Bemerkung
Benzol	24 mg/g	Verbrennung von PVC [12]
PCDD/PCDF-Toxizitätsäquivalente	1,8 ng/g	Verbrennung von PVC [31]
PBDD/PBDF-Toxizitätsäquivalente	17 ng/g	Verbrennung von PS / Sb ₂ O ₃ / Dekabromdiphenylether [39]

Die Beurteilung von Benzol ist aufgrund der relativ hohen Entstehungsrate auch unter Berücksichtigung der toxikologischen Daten [45, 16] für alle anderen krebserzeugenden Stoffe abdeckend (siehe auch Kapitel 3.1.2 und 3.1.3.2).

Bei den o. a. Entstehungsraten handelt es sich um die Maximalwerte für die Freisetzung des jeweiligen Schadstoffs aus folgenden Kunststoffen: ABS, EP, MF, PA, PAN, PE, PF, PMMA, Polyacrylamid, Polyester, PP, PPS, PS, PUR, PVC, SAN, UF. Die zitierten maximalen Entstehungsraten können somit als repräsentative obere Grenze für die meisten Kunststoffe angesehen werden.

3.3 Brandszenarien

Da die Schadstoff-Immissionskonzentrationen in der Nachbarschaft ganz wesentlich von den örtlichen Gegebenheiten (Lagerung im Freien oder im Gebäude, Brandmeldeanlage, automatische Löschanlage) abhängen, werden in diesem Kapitel verschiedene Brandszenarien vorgestellt. In Abhängigkeit von der Dauer der Brandausbreitung wird für alle Szenarien die Abbrandrate des Kunststoffes sowie der Massenstrom der Brandgase angegeben. Die als Eingangsparameter für die Ausbreitungsrechnung benötigte Quellstärke des jeweiligen Schadstoffs Q_i lässt sich aus der Abbrandrate R bestimmen. Nach [30] beträgt die Abbrandrate R bei einer kreisförmigen Brandausbreitung:

$$R = \pi * v_B * v_A^2 * t_A^2 \quad [\text{kg/min}] \quad (1)$$

mit $v_B =$ Abbrandgeschwindigkeit [kg/(m²*min)]
 $v_A =$ Mittlere Brandausbreitungsgeschwindigkeit [m/min]
 $t_A =$ Dauer der Brandausbreitung [min]

Für synthetischen Kautschuk liegen Zahlenwerte für die Abbrandgeschwindigkeit v_B und die mittlere Brandausbreitungsgeschwindigkeit v_A vor. Sie werden auch für die Berechnung der Abbrandrate von Kunststoffen herangezogen. Die Abbrandgeschwindigkeit v_B beträgt für synthetischen Kautschuk im Gebäude 0,53 kg/(m²*min) und im Freien 3,3 kg/(m²*min). Die mittlere Brandausbreitungsgeschwindigkeit v_A liegt in beiden Fällen bei 0,4 m/min. Bei den zitierten Geschwindigkeiten handelt es sich um Mittelwerte, die aus Brandversuchen bestimmt wurden [30].

Findet der Brand im Freien statt, kann die o. g. Quellstärke Q_i durch Multiplikation mit der jeweiligen Schadstoff-Entstehungsrate E_i berechnet werden:

$$Q_i = R * E_i / 60 \quad [\text{g/s}] \quad (2)$$

mit $E_i =$ Maximale Entstehungsrate des Schadstoffs i [mg/g];
sie kann den Tabellen 3-3 und 3-4 entnommen werden.

Findet der Brand dagegen in einem Gebäude statt, werden die entstehenden Schadstoffe vorübergehend durch das Gebäude aufgefangen und teilweise zurückgehalten (Puffereffekt). Die Quellstärke Q_i des jeweiligen Schadstoffs aus dem Gebäude läßt sich wie folgt näherungsweise bestimmen:

$$Q_i = k * c_i \quad [\text{g/s}] \quad (3)$$

mit $k =$ Luftaustauschrate [m³/s], wobei

$$k = V_R * w / 3600 \text{ s} \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad (4)$$

mit $V_R =$ Raumvolumen [m³]

und $w =$ Luftwechselrate pro Stunde [1/h]

und $c_i =$ Konzentration des Schadstoffs i im Gebäude [g/m³]

c_i läßt sich in 1. Näherung berechnen nach:

$$c_i = m * E_i / (V_R + V_L) \quad [\text{g/m}^3] \quad (5)$$

mit $m =$ brennende Kunststoffmenge [kg], und

$$m = f R dt \quad [\text{kg}] \quad (6)$$

und $V_L =$ während des Brandes ausgetauschtes Luftvolumen [m³], wobei

$$V_L = V_R * w * t_B / 3600 \text{ s} \quad [\text{m}^3] \quad (7)$$

mit $t_B =$ Dauer des Brandes [s]

Setzt man die Formeln (4), (5) und (7) in (3) ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} Q_i &= V_R * w / 3600 \text{ s} * m * E_i / (V_R + V_R * w * t_B / 3600 \text{ s}) = \\ &= w * m * E_i / (3600 \text{ s} + w * t_B) \quad [\text{g/s}] \end{aligned} \quad (8)$$

Die Quellstärke Q_i eines Schadstoffs aus dem Gebäude hängt nach Formel (8) nur noch von der Luftwechselrate w , der brennenden Menge m , der Branddauer t_B und der jeweiligen Entstehungsrate E_i ab. Da die Formel unabhängig vom Raumvolumen V_R ist, lassen sich Brandszenarien für beliebige Gebäude aufstellen. Für geschlossene Gebäude kann die Luftwechselrate $w = 1$ gesetzt werden [41], d. h. die Raumlufte wird in 60 min einmal ausgetauscht. Die Quellstärke Q_i aus einem geschlossenen Gebäude läßt sich somit nach Formel (9) einfach bestimmen:

$$Q_i = m * E_i / (3600 \text{ s} + t_B) \quad [\text{g/s}] \quad (9)$$

Die Parameter t_B und m hängen vom jeweiligen Szenarium ab; die maximale Entstehungsrate des jeweiligen Schadstoffs E_i kann den Tabellen 3-3 bzw. 3-4 in Kapitel 3.2 entnommen werden.

Ein Brand kann in 3 Phasen untergliedert werden:

- Entstehungsphase: In diesem Abschnitt ist die Abbrandrate im Vergleich zu den folgenden Phasen sehr gering und kann in guter Näherung vernachlässigt werden.
- Ausbreitungsphase ($t \leq t_A$): Der Brand breitet sich kreisförmig aus. Die Abbrandrate R kann nach Formel (1) berechnet werden.
- Löschphase ($t_A < t \leq t_B$): Mit fortschreitendem Löscherfolg reduziert sich die Abbrandrate R .

Für die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Brandszenarien wird die Dauer der Brandausbreitung t_A sowie die Dauer des Brandes t_B (d. h. bis zum Ende des Löschangriffs) in Anlehnung an den UBA-Forschungsbericht 90-112 [41] gewählt. Die Szenarien berücksichtigen sowohl die vorhandene Brandschutzausrüstung (Brandmeldeanlage, automatische Löschanlage), als auch die örtlichen Gegebenheiten (Brand im Freien bzw. im Gebäude). Bei den Szenarien 1 b, 2 b und 3 b (Brand im Gebäude) wird eine Luftwechselrate von 1 pro Stunde unterstellt.

In den folgenden Tabellen wird neben der Dauer des Brandes und der Abbrandrate des Kunststoffes als zusätzliche Information auch der Brandgas-Massenstrom sowie die Wärmeleistung im Auftrieb angegeben. Bei der Bestimmung des Brandgas-Massenstroms wird davon ausgegangen, daß bei der Verbrennung von 1 kg Kunststoff 8 m³ Brandgase mit einer mittleren Dichte von 1,34 kg/m³ entstehen [41]. Die Wärmeleistung im Auftrieb wird unter der Annahme berechnet, daß 20 % der beim Brand freigesetzten Energie in den thermischen Auftrieb übergehen. Die Verbrennungswärme von Kunststoff wird mit 30 MJ/kg veranschlagt [33].

Die für die Ausbreitungsrechnung benötigte Quellstärke Q_i des jeweiligen Schadstoffs kann nach Formel (2) (Brand im Freien) bzw. nach Formel (9) (Brand im Gebäude) bestimmt werden.

3.3.1 Brand mit automatischer Löschanlage

Es wird angenommen, daß die Anlage mit einer automatischen Löschanlage ausgestattet ist. Die Löschanlage wird 3 Minuten nach der Brandmeldung (mit unverzüglicher Alarmierung entsprechend Kapitel 3.3.2) ausgelöst. Der Brand kann innerhalb von 9 Minuten gelöscht werden.

3.3.1.1 Brand im Freien (Szenarium 1 a)

Bei einem Brand im Freien ergeben sich folgende Abbrandraten und Brandgas-Massenströme:

Dauer des Brandes	Abbrandrate des Kunststoffes [g/s]	Massenstrom der Brandgase [g/s]	Wärmeleistung im Auftrieb [MW]
0 - 1 min	28	300	0,17
1 - 2 min	111	1190	0,67
2 - 3 min	249	2670	1,5
3 - 6 min	166	1780	1,0
6 - 12 min	83	890	0,50

Es brennen insgesamt 83 kg Kunststoff ab.

3.3.1.2 Brand im Gebäude (Szenarium 1 b)

Findet der Brand in einem Gebäude statt, erhält man folgende Brandentwicklung:

Dauer des Brandes	Abbrandrate des Kunststoffs [g/s]	Massenstrom der Brandgase [g/s]	Wärmeleistung im Auftrieb [MW]
0 - 1 min	4,4	47	0,03
1 - 2 min	18	190	0,11
2 - 3 min	40	430	0,24
3 - 6 min	27	290	0,16
6 - 12 min	13	140	0,08

Nach Formel (6) ergibt sich die abgebrannte Kunststoffmenge m zu ca. 13 kg. Daraus läßt sich nach Formel (9) die Quellstärke Q_i des jeweiligen Schadstoffs aus dem Gebäude bestimmen.

3.3.2 Brand mit unverzüglicher Alarmierung

Diese Szenarien gehen davon aus, daß ein Brand rasch und zuverlässig erkannt und die Feuerwehr unverzüglich alarmiert wird (z. B. durch eine automatische Brandmeldeanlage oder durch stets anwesendes Personal). Aufgrund der raschen Alarmierung wird angenommen, daß sich der Brand bis zum Beginn des Löschangriffs nur 10 min ausbreiten kann und nach insgesamt 19 Minuten gelöscht ist.

3.3.2.1 Brand im Freien (Szenarium 2 a)

Der Brand breitet sich nach Formel (1) aus, bis nach ca. 6 min eine Abbrandrate von 1 kg/s erreicht wird; dies entspricht einer Wärmeleistung im Auftrieb von 6 MW. Im Hinblick auf eine konservative Vorgehensweise wird unterstellt, daß sich der Brand von der 6. Minute bis zum Beginn des Löschangriffs nicht weiter ausbreitet, da sonst in der Ausbreitungsrechnung der thermische Auftrieb der heißen Verbrennungsgase berücksichtigt werden muß, was zu niedrigeren Schadstoff-Immissionskonzentrationen im Nahbereich führt (siehe auch Kapitel 3.3.3).

Dauer des Brandes	Abbrandrate des Kunststoffs [g/s]	Massenstrom der Brandgase [g/s]	Wärmeleistung im Auftrieb [MW]
0 - 1 min	28	300	0,17
1 - 2 min	111	1190	0,67
2 - 3 min	249	2670	1,5
3 - 4 min	442	4740	2,7
4 - 5 min	691	7410	4,1
5 - 10 min	1000	10700	6,0
10 - 13 min	667	7150	4,0
13 - 19 min	333	3570	2,0

Es verbrennen insgesamt 630 kg Kunststoff. Es wird darauf hingewiesen, daß das Szenarium 2 a weitgehend dem 6 MW Brand im Freien (Szenarium 3 a; vgl. Kapitel 3.3.3.1) entspricht.

3.3.2.2 Brand im Gebäude (Szenarium 2 b)

In diesem Fall wird aufgrund der geringeren Abbrandgeschwindigkeit im Gebäude die 6 MW Grenze nicht erreicht. Aus den nachstehenden Abbrandraten läßt sich die Abbrandmenge zu 210 kg Kunststoff bestimmen.

Dauer des Brandes	Abbrandrate des Kunststoffs [g/s]	Massenstrom der Brandgase [g/s]	Wärmeleistung im Auftrieb [MW]
0 - 1 min	4,4	47	0,03
1 - 2 min	18	190	0,11
2 - 3 min	40	430	0,24
3 - 4 min	71	760	0,43
4 - 5 min	111	1190	0,70
5 - 6 min	160	1720	1,0
6 - 7 min	217	2330	1,3
7 - 8 min	284	3040	1,7
8 - 9 min	359	3850	2,2
9 - 10 min	444	4760	2,7
10 - 13 min	300	3220	1,8
13 - 19 min	150	1610	0,90

3.3.3 Der 6 MW Brand

Eine besondere Bedeutung besitzt der 6 MW Brand. Da die Ausbreitungsrechnung nach Richtlinie VDI 3783, Blatt 1 [42], den thermischen Auftrieb der heißen Verbrennungsgase erst bei mehr als 6 MW berücksichtigt, führt der 6 MW Brand im besonders kritischen Nahbereich zu den höchsten Schadstoff-Immissionskonzentrationen.

Beim 6 MW Brand wird davon ausgegangen, daß der Brand sich gemäß Formel (1) stetig ausbreitet, bis die für den Auftrieb zur Verfügung stehenden Wärmeleistung 6 MW erreicht. Dies entspricht einer Abbrandrate von 1000 g/s. Der nach 15 min beginnende Löschangriff der Feuerwehr ist nach 9 min abgeschlossen. Es kommen keine stationären Löschanlagen zum Einsatz.

Da viele Parameter, zum Beispiel die Einsatzzeit der Feuerwehr, sehr stark von den örtlichen Gegebenheiten abhängen, wurde zusätzlich ein halbstündiger 6 MW Brand betrachtet. Die Ausbreitungsrechnung [42] ergibt, daß sich die Schadstoff-Immissionskonzentrationen im Nahbereich nur unwesentlich (einige Prozent) erhöhen. Somit beschreibt das Szenarium 3 a bzw. b den **ungünstigsten** Fall für die Beurteilung von Kunststoffbränden im Hinblick auf die Nachbarschaft (siehe auch Kapitel 3.3.4).

3.3.3.1 Brand im Freien (Szenarium 3 a)

Obwohl bereits im Szenarium 2 a (Kapitel 3.3.2.1) ein 6 MW Brand vorliegt, soll an dieser Stelle noch ein weiteres 6 MW Brandszenarium im Freien betrachtet werden. Das Szenarium 3 a ist etwas ungünstiger als das Szenarium 2 a, weil nicht von einer unverzüglichen Alarmierung ausgegangen werden kann. Dadurch wird die Zeit bis zum Beginn des Löschangriffs auf 15 min verlängert.

Dauer des Brandes	Abbrandrate des Kunststoffs [g/s]	Massenstrom der Brandgase [g/s]	Wärmeleistung im Auftrieb [MW]
0 - 1 min	28	300	0,17
1 - 2 min	111	1190	0,67
2 - 3 min	249	2670	1,5
3 - 4 min	442	4740	2,7
4 - 5 min	691	7410	4,1
5 - 15 min	1000	10700	6,0
15 - 18 min	667	7150	4,0
18 - 24 min	333	3570	2,0

Es verbrennen ca. 930 kg Kunststoff.

3.3.3.2 Brand im Gebäude (Szenarium 3 b)

Aufgrund der geringeren Abbrandrate im Gebäude wird die 6 MW Grenze nach 15 min gerade erreicht:

Dauer des Brandes	Abbrandrate des Kunststoffs [g/s]	Massenstrom der Brandgase [g/s]	Wärmeleistung im Auftrieb [MW]
0 - 1 min	4,4	47	0,03
1 - 2 min	18	190	0,11
2 - 3 min	40	430	0,24
3 - 4 min	71	760	0,43
4 - 5 min	111	1190	0,70
5 - 6 min	160	1720	1,0
6 - 7 min	217	2330	1,3
7 - 8 min	284	3040	1,7
8 - 9 min	359	3850	2,2
9 - 10 min	444	4760	2,7
10 - 11 min	537	5760	3,2
11 - 12 min	639	6850	3,8
12 - 13 min	750	8040	4,5
13 - 14 min	870	9330	5,2
14 - 15 min	1000	10700	6,0
15 - 18 min	667	7150	4,0
18 - 24 min	333	3570	2,0

Es brennen insgesamt 570 kg Kunststoff ab.

3.3.4 Vollbrand (Szenarium 4)

Durch den thermischen Auftrieb der heißen Verbrennungsgase werden die Schadstoffe weniger im Nahbereich, sondern hauptsächlich großflächig im Fernfeld verteilt (vgl. Kapitel 3.4). Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß bei einem Großbrand in der Anfangsphase ein 6 MW Brand durchlaufen wird, sodaß das Szenarium 3 a auch für diesen Fall repräsentativ ist. Da bei einem Vollbrand in der Regel erhebliche Gebäudeschäden auftreten, wird nur der Brand im Freien betrachtet.

Geht man davon aus, daß sich der Brand gemäß Formel (1) kreisförmig ausweitet, so wird nach einer Stunde eine Abbrandrate von knapp 100 kg/s erreicht; dies entspricht einem thermischen Auftrieb von 600 MW. Die zu diesem Zeitpunkt abgebrannte Menge beträgt 120 t Kunststoff.

Um den Rechenaufwand für die Ausbreitungsrechnung zu reduzieren, wird für dieses Szenarium unterstellt, daß das Kunststofflager eine Stunde mit einer Abbrandrate von 100 kg/s brennt.

3.4 Ausbreitungsrechnung

Neben den gemäß Formel (2) bzw. (9) bestimmten Quellstärken Q_i (siehe Kapitel 3.3) wurden folgende Parameter in die Ausbreitungsrechnung gemäß der Richtlinie VDI 3783, Blatt 1 [42], eingesetzt:

Rauhigkeitsklasse:	4
Mittlere Bebauungshöhe:	< 20 m
Quellparameter:	Punktquelle in 2 m Höhe
Höhe des Aufpunkts:	1 m

In den folgenden Tabellen werden die maximalen Immissionskonzentrationen aller relevanten Schadstoffe (siehe Kapitel 3.2) für die ungünstigste Ausbreitungssituation zusammengefaßt. Die Immissionskonzentration in 50 und 70 m Entfernung wurden durch Interpolation bestimmt.

Szenarium 1 a	Maximale Immissionskonzentration [mg/m ³] in								
	50 m	70 m	100 m	200 m	300 m	400 m	500 m	700 m	1000m
Kohlenmonoxid	498	264	141	66	44	33	27	20	13
Benzol	21	11	5,8	2,7	1,8	1,4	1,1	0,81	0,55
Cyanwasserstoff aus									
- Polyacrylnitril	163	86	46	22	14	11	8,9	6,4	4,4
- Polyamide	87	46	25	11	7,7	5,8	4,7	3,4	2,3
- Sonstige	51	27	14	6,7	4,5	3,4	2,8	2,0	1,4
Chlorwasserstoff	244	129	69	32	22	16	13	9,6	6,5
Schwefeldioxid	387	205	110	51	34	26	21	15	10

Szenarium 1 b	Maximale Immissionskonzentration [mg/m³] in								
Schadstoff	50 m	70 m	100 m	200 m	300 m	400 m	500 m	700 m	1000m
Kohlenmonoxid	6,0	3,3	1,8	0,97	0,71	0,57	0,48	0,37	0,27
Benzol	0,25	0,14	0,076	0,040	0,029	0,023	0,020	0,015	0,011
Cyanwasserstoff aus									
- Polyacrylnitril	2,0	1,1	0,60	0,32	0,23	0,19	0,16	0,12	0,090
- Polyamide	1,1	0,57	0,32	0,17	0,12	0,099	0,083	0,064	0,048
- Sonstige	0,61	0,33	0,19	0,10	0,072	0,058	0,048	0,037	0,028
Chlorwasserstoff	3,0	1,6	0,90	0,48	0,35	0,28	0,23	0,18	0,13
Schwefeldioxid	4,7	2,5	1,4	0,76	0,55	0,44	0,37	0,29	0,21

Szenarium 2 a	Maximale Immissionskonzentration [mg/m³] in								
Schadstoff	50 m	70 m	100 m	200 m	300 m	400 m	500 m	700 m	1000m
Kohlenmonoxid	2010	1090	614	325	236	188	156	117	83
Benzol	83	45	25	13	9,8	7,8	6,5	4,8	3,4
Cyanwasserstoff aus									
- Polyacrylnitril	659	356	201	106	77	62	51	38	27
- Polyamide	350	189	107	57	41	33	27	20	14
- Sonstige	204	111	62	33	24	19	16	12	8,4
Chlorwasserstoff	984	533	301	159	116	92	77	57	41
Schwefeldioxid	1560	846	478	253	184	146	122	91	64

Szenarium 2 b	Maximale Immissionskonzentration [mg/m³] in								
Schadstoff	50 m	70 m	100 m	200 m	300 m	400 m	500 m	700 m	1000m
Kohlenmonoxid	89	48	27	14	10	8,4	7,0	5,4	4,1
Benzol	3,7	2,0	1,1	0,60	0,43	0,35	0,29	0,22	0,17
Cyanwasserstoff aus									
- Polyacrylnitril	29	16	8,9	4,7	3,4	2,7	2,3	1,8	1,3
- Polyamide	16	8,4	4,7	2,5	1,8	1,5	1,2	0,94	0,71
- Sonstige	9,1	4,9	2,8	1,5	1,1	0,85	0,72	0,55	0,41
Chlorwasserstoff	44	24	13	7,1	5,1	4,1	3,4	2,6	2,0
Schwefeldioxid	69	37	21	11	8,2	6,5	5,5	4,2	3,2

Szenarium 3 a	Maximale Immissionskonzentration [mg/m³] in								
Schadstoff	50 m	70 m	100 m	200 m	300 m	400 m	500 m	700 m	1000m
Kohlenmonoxid	2010	1090	614	325	237	189	159	122	91
Benzol	83	45	25	13	9,8	7,8	6,6	5,0	3,8
Cyanwasserstoff aus									
- Polyacrylnitril	659	356	201	106	78	62	52	40	30
- Polyamide	350	189	107	57	41	33	28	21	16
- Sonstige	204	111	62	33	24	19	16	12	9,3
Chlorwasserstoff	984	533	301	159	116	93	78	60	45
Schwefeldioxid	1560	846	477	253	184	147	123	95	71

Szenarium 3 b	Maximale Immissionskonzentration [mg/m³] in								
Schadstoff	50 m	70 m	100 m	200 m	300 m	400 m	500 m	700 m	1000m
Kohlenmonoxid	227	123	69	37	27	21	18	14	10
Benzol	9,4	5,1	2,9	1,5	1,1	0,88	0,74	0,57	0,43
Cyanwasserstoff aus									
- Polyacrylnitril	74	40	23	12	8,8	7,0	5,9	4,5	3,4
- Polyamide	40	21	12	6,4	4,7	3,7	3,1	2,4	1,8
- Sonstige	23	13	7,1	3,7	2,7	2,2	1,8	1,4	1,1
Chlorwasserstoff	111	60	34	18	13	10	8,8	6,8	5,1
Schwefeldioxid	177	96	54	29	21	17	14	11	8,1

Szenarium 4	Maximale Immissionskonzentration [mg/m³] in								
Schadstoff	50 m	70 m	100 m	200 m	300 m	400 m	500 m	700 m	1000m
Kohlenmonoxid	58	60	60	59	51	42	34	24	15
Benzol	2,4	2,5	2,5	2,5	2,1	1,7	1,4	0,97	0,64
Cyanwasserstoff aus									
- Polyacrylnitril	19	20	20	19	17	14	11	7,7	5,1
- Polyamide	10	10	11	10	8,8	7,2	5,9	4,1	2,7
- Sonstige	5,9	6,1	6,1	6,0	5,2	4,2	3,4	2,4	1,6
Chlorwasserstoff	29	29	30	29	25	20	17	12	7,6
Schwefeldioxid	45	47	47	46	39	32	26	18	12

Die World Health Organisation (WHO) empfiehlt, zur Abschätzung der täglich tolerierbaren Aufnahme von 2,3,7,8-TCDD durch den Menschen den ADI-Wert (acceptable daily intake) von 10 pg pro kg Körpergewicht heranzuziehen.

Während des Brandes nimmt ein 70 kg schwerer Mensch bei einer Atemrate von 20 m³ pro Tag folgende PCDD/PCDF-Dosis (in Toxizitätsäquivalenten) auf:

Tabelle 3-5: PCDD/PCDF-Dosis in									
Dosis [pg/kg]	50 m	70 m	100 m	200 m	300 m	400 m	500 m	700 m	1000m
Szenarium 1 a	9,2	4,9	2,6	1,2	0,81	0,62	0,50	0,36	0,25
Szenarium 1 b	0,11	0,060	0,034	0,018	0,013	0,010	0,009	0,007	0,005
Szenarium 2 a	37	20	11	6,0	4,4	3,5	2,9	2,2	1,5
Szenarium 2 b	1,6	0,89	0,50	0,27	0,19	0,16	0,13	0,10	0,075
Szenarium 3 a	37	20	11	6,0	4,4	3,5	2,9	2,3	1,7
Szenarium 3 b	4,2	2,3	1,3	0,68	0,49	0,40	0,33	0,26	0,19
Szenarium 4	1,1	1,1	1,1	1,1	0,94	0,77	0,62	0,43	0,29

In [40] wird empfohlen, zur Risikoabschätzung bromierter Dibenzodioxine und Dibenzofurane auf das System der TCDD-Äquivalenzwerte zurückzugreifen und die bromierten Isomere den chlorierten Isomeren hinsichtlich ihrer Wirkpotenz gleichzustellen. Die folgende Tabelle enthält die PBDD/PBDF-Dosis in pg Toxizitätsäquivalenten pro kg Körpergewicht. Auch in diesem Fall wurde ein 70 kg schwerer Mensch mit einer Atemrate von 20 m³/Tag unterstellt.

Tabelle 3-6: PBDD/PBDF-Dosis in									
Dosis [pg/kg]	50 m	70 m	100 m	200 m	300 m	400 m	500 m	700 m	1000m
Szenarium 1 a	87	46	25	11	7,7	5,8	4,7	3,4	2,3
Szenarium 1 b	1,1	0,57	0,32	0,17	0,12	0,099	0,083	0,064	0,048
Szenarium 2 a	351	190	107	57	41	33	27	20	14
Szenarium 2 b	16	8,4	4,7	2,5	1,8	1,5	1,2	0,94	0,71
Szenarium 3 a	351	190	107	57	41	33	28	21	16
Szenarium 3 b	40	21	12	6,4	4,7	3,7	3,1	2,4	1,8
Szenarium 4	10	10	11	10	8,9	7,2	5,9	4,1	2,7

3.5 Immissionswerte und Auswertung

Im diesem Kapitel werden die unter 3.4 berechneten maximalen Immissionskonzentrationen für die Stoffe Kohlenmonoxid, Cyanwasserstoff, Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid den wichtigsten Grenzwerten und Wirkungsdaten gegenübergestellt. Folgende Werte werden hilfswise herangezogen:

- MAK-Spitzenwert: Die Definition kann den Technischen Regeln zur Gefahrstoffverordnung TRGS 900 entnommen werden (siehe auch [16]).
- ERPG-2: "Die maximale luftgetragene Konzentration, bei der davon ausgegangen wird, daß unterhalb dieses Wertes beinahe sämtliche Personen bis zu einer Stunde lang exponiert werden könnten, ohne daß sie unter irreversiblen oder sonstigen schwerwiegenden gesundheitlichen Auswirkungen oder Symptomen leiden bzw. solche entwickeln, die die Fähigkeit einer Person beeinträchtigen könnten, Schutzmaßnahmen zu ergreifen" [46].
- ERPG-3: "Die maximale luftgetragene Konzentration, bei der davon ausgegangen wird, daß unterhalb dieses Wertes beinahe sämtliche Personen bis zu einer Stunde lang exponiert werden könnten, ohne daß sie unter lebensbedrohenden gesundheitlichen Auswirkungen leiden bzw. solche entwickeln" [46].
- IDLH-Wert: Die Maximalkonzentration eines Stoffes in der Atmosphäre, bei der sich ein Arbeitnehmer bei Ausfall eines Atemschutzgerätes innerhalb von 30 Minuten aus der Expositionszone entfernen kann, ohne daß die Flucht behindert wird oder daß irreversible Gesundheitsschäden auftreten [47]. Der Wert wurde vom National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), USA, aufgestellt.
- VCI-Störfallbeurteilungswert: Nach Auffassung des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI) die Konzentration eines Stoffes, die nach einer Einwirkzeit von bis zu 60 Minuten in der Regel nicht das Leben von Menschen bedroht oder zu schwerwiegenden, insbesondere irreversiblen Gesundheitsschäden führt.
- TClO-Wert: Toxic concentration low; "die niedrigste bekannte Konzentration eines Stoffes in einem Umweltmedium, in der ein toxischer Effekt oder ein anderer Schaden beim Menschen oder Tier verursacht wird" [48].
- LClO-Wert: Lethal concentration low; "diejenige Konzentration, bei der gerade keine oder eben die ersten Versuchstiere gestorben sind bzw. die ersten irreversiblen Schäden auftreten. Der Index wird auch bei singulären Vergiftungsfällen, z. B. beim Menschen oder bei Haustieren oder bei Vieh verwendet" [49].

Tabelle 3-7 enthält eine Zusammenstellung der Grenzwerte und Wirkungsdaten für Kohlenmonoxid (CO), Cyanwasserstoff (HCN), Chlorwasserstoff (HCl) und Schwefeldioxid (SO₂):

Tabelle 3-7				
Werte in mg/m³	CO	HCN	HCl	SO₂
MAK-Spitzenwert	66	22	14	10
ERPG-2-Wert	-	11	30	8
ERPG-3-Wert	-	28	152	40
IDLH-Wert	1740	56	152	266
VCI-Störfallbeurteilungswert	-	39	137	80
TClO-Wert (Mensch, inhalativ)	600 (10 min)	-	-	32 (1 h)
LClO-Wert (Mensch, inhalativ)	5800 (5 min)	400 (2 min)	4560 (5 min)	2660 (10 min)

Szenarium 3 a, sowie 2 a und 4						
Wert überschritten im Bereich zwischen [m]	Kohlenmonoxid	Cyanwasserstoff aus			Chlorwasserstoff	Schwefeldioxid
		PAN	PA	Sonstige		
MAK-Spitzenwert	1500	<1500	700	400	3500	6000
ERPG-2-Wert	-	-	-	-	1600	7000
ERPG-3-Wert	-	-	-	-	300	2000
IDLH-Wert	70	500	300	200	300	200
VCI-Störfallbeurteilungswert	-	<1000	400	200	300	1000
TCLo-Wert (Mensch, inhal.)	200	-	-	-	-	1000
LCLo-Wert (Mensch, inhal.)	50	70	50	50	50	50

Szenarium 3 b						
Wert überschritten im Bereich zwischen [m]	Kohlenmonoxid	Cyanwasserstoff aus			Chlorwasserstoff	Schwefeldioxid
		PAN	PA	Sonstige		
MAK-Spitzenwert	< 200	< 200	< 70	< 70	< 300	< 1000
ERPG-2-Wert	-	-	-	-	< 200	< 1000
ERPG-3-Wert	-	-	-	-	< 50	< 200
IDLH-Wert	< 50	< 70	< 50	< 50	< 50	< 50
VCI-Störfallbeurteilungswert	-	< 100	< 70	< 50	< 50	< 100
TCLo-Wert (Mensch, inhal.)	< 50	-	-	-	-	< 200
LCLo-Wert (Mensch, inhal.)	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50

Szenarium 4: Siehe Auswertung zu Szenarium 3 a.

3.6 Bewertung

3.6.1 Zusammenfassung der Annahmen

Die im Kapitel 3.4 zusammengestellten Immissionskonzentrationen bzw. Dosiswerte wurden auf der Grundlage folgender Annahmen berechnet:

- Es wurde stets der Kunststoff betrachtet, der die höchste Entstehungsrate für den jeweiligen Schadstoff aufweist; nur für Cyanwasserstoff wurde eine differenzierte Betrachtung durchgeführt. Entstehungsraten die auf Verbrennungsexperimenten beruhen wurden gegenüber Pyrolyse-daten bevorzugt (vgl. Kapitel 3.1).

- Zur Berechnung wurde stets die ungünstigste Ausbreitungssituation (Inversion in 20 m Höhe) herangezogen.
- Die Dosis der ggf. eingeatmeten Dibenzodioxine und Dibenzofurane wurde aus der maximal auftretenden Schadstoff-Immissionskonzentration und der Atemrate eines Erwachsenen bestimmt.
- Die Reduktion der Schadstoffkonzentration durch Absorption der Brandgase im Löschmedium wurde vernachlässigt.

Durch diese Vorgehensweise wird sichergestellt, dass die Betrachtung als abdeckend für alle Kunststoffe und Brandszenarien angesehen werden kann.

3.6.2 **Bewertungsschemata**

Mit Hilfe der in diesem Kapitel abgebildeten Bewertungsschemata kann geklärt werden, ob die Maßnahmen zur Branderkennung und -bekämpfung ausreichend sind. Es werden hierbei 4 Kategorien unterschieden:

- Ein Minuszeichen deutet an, dass keine weiteren Maßnahmen erforderlich sind (MAK-Spitzenwert bzw. der ADI-Wert der WHO unterschritten),
- o ein Kreis signalisiert, dass geprüft werden muss, ob weitere Maßnahmen erforderlich sind (Immissionskonzentration liegt zwischen dem MAK-Spitzenwert und dem IDLH-Wert bzw. PBDD/PBDF-Dosis beträgt das 1 bis 10-fache des ADI-Werts der WHO) und
- + ein Pluszeichen bedeutet, dass weitere Maßnahmen zu treffen sind (IDLH-Wert überschritten bzw. ADI-Wert der WHO um mehr als das 10-fache überschritten).
- * ein Stern weist darauf hin, dass eine ernste Gefahr durch die Freisetzung von Cyanwasserstoff ausgeschlossen werden kann; es sollte jedoch geprüft werden, ob weitere Maßnahmen aufgrund der brandbedingten Emission von Kohlenmonoxid erforderlich sind (siehe Zeile "Sonstige" Kunststoffe im Bewertungsschema).

Für die Anwendung der Bewertungsschemata müssen zunächst folgende Fragen beantwortet werden:

- Welche brandschutztechnische Ausstattung (automatische Löschanlage, unverzügliche Alarmierung) besitzt die Anlage?
- Werden die Kunststoffe im Freien oder im Gebäude gelagert?
- Wie groß ist der Abstand der Anlage zur nächsten Nachbarschaft (Wohngebäude, Wege, Spielplätze etc.)?
- Welche Kunststoffe sind in der Anlage vorhanden?
- Enthalten die Kunststoffe als Flammenschutzmittel polybromierte Diphenylether (PBDPO)?

Anschließend kann der Anlage ein Bewertungsschema zugeordnet werden:

Bewertungsschema 2 b: Lagergebäude mit unverzüglicher Alarmierung										
Abstand [m] Kunststoff	< 50	50-70	70-100	100-200	200-300	300-400	400-500	500-700	700-1000	> 1000
enthält Schwefel >5% [#]	o	o	o	o	o	-	-	-	-	-
enthält Chlor	o	o	o	-	-	-	-	-	-	-
Polyacrylnitril	o	o	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyamid	o	*	-	-	-	-	-	-	-	-
enthält Stickstoff	o	*	-	-	-	-	-	-	-	-
Sonstige	o	o	-	-	-	-	-	-	-	-
enthält PBDPO	o	o	-	-	-	-	-	-	-	-

Bewertungsschema 3 a: Freilager ohne besondere Ausstattung (bzw. Freilager mit unverzüglicher Alarmierung)										
Abstand [m] Kunststoff	< 50	50-70	70-100	100-200	200-300	300-400	400-500	500-700	700-1000	> 1000
enthält Schwefel >5% [#]	+	+	+	+	o	o	o	o	o	o
enthält Chlor	+	+	+	+	+	o	o	o	o	o
Polyacrylnitril	+	+	+	+	+	+	+	o	o	o
Polyamid	+	+	+	+	+	o	o	o	*	*
enthält Stickstoff	+	+	+	+	o	o	*	*	*	*
Sonstige	+	+	o	o	o	o	o	o	o	o
enthält PBDPO	+	+	+	+	o	o	o	o	o	o

Bewertungsschema 3 b: Lagergebäude ohne besondere Ausstattung										
Abstand [m] Kunststoff	< 50	50-70	70-100	100-200	200-300	300-400	400-500	500-700	700-1000	> 1000
enthält Schwefel >5% [#]	o	o	o	o	o	o	o	o	o	-
enthält Chlor	o	o	o	o	o	-	-	-	-	-
Polyacrylnitril	+	+	o	o	-	-	-	-	-	-
Polyamid	o	o	*	*	-	-	-	-	-	-
enthält Stickstoff	o	o	*	*	-	-	-	-	-	-
Sonstige	o	o	o	o	-	-	-	-	-	-
enthält PBDPO	o	o	o	o	-	-	-	-	-	-

Da schwefelhaltige Kunststoffe relativ selten sind, wurde auf eine Differenzierung hinsichtlich des Schwefelgehalts verzichtet. Die Bewertungsschemata beziehen sich deshalb auf den schwefelreichsten Kunststoff (PPS). Für schwefelärmere Kunststoffe (z. B. PES, PSU und PSO) müssen die in Kapitel 3.4 tabellierten Immissionskonzentrationen (für SO₂ aus PPS) auf den jeweiligen Schwefelgehalt (vgl. Kapitel 3.1.4) umgerechnet und neu bewertet werden. Kunststoffe mit weniger als 5 Gew.-% Schwefel fallen unter die Kategorie "Sonstige".

Bei der Prüfung, ob weitere Maßnahmen erforderlich sind (im Schema durch o gekennzeichnet), sollte auch berücksichtigt werden, wie stark der MAK-Spitzenwert bzw. der ADI-Wert der WHO überschritten wird. Die Höhe der Immissionskonzentration bzw. der PBDD/PBDF-Dosis kann hierfür aus den Tabellen in Kapitel 3.4 entnommen werden. Sofern für die Allgemeinheit und die Nachbarschaft Immissionskonzentrationen oberhalb des MAK- oder TRK-Spitzenwerts zu erwarten sind, kann eine Prüfung des Gesundheitsrisikos durch die zuständigen Behörden erforderlich werden.

Die Störfallkommission hat in dem vom Arbeitskreis "Schadstoffe" ausgearbeiteten Bericht vom 31.12.1993 empfohlen, den ERPG-2-Wert als Konzentrationsleitwert bei der Beurteilung von Auswirkungsbetrachtungen in Sicherheitsanalysen heranzuziehen [46]. In dem Bericht wird darauf hingewiesen, daß die Nutzung der ERPG-Werte eine sorgfältige Auswertung der standortspezifischen und situationsabhängigen Faktoren erfordert. Für Chlorwasserstoff, Cyanwasserstoff und Schwefeldioxid liegen ERPG-Werte vor (siehe Kapitel 3.5, Tabelle 3-7); sie sollten bei der Beurteilung, ob weitere Maßnahmen erforderlich sind, berücksichtigt werden.

Als Maßnahmen können, neben einer Verbesserung der brandschutztechnischen Ausrüstung (z. B. Installation einer Brandmeldeanlage oder einer automatischen Löschanlage), auch Ersatzmaßnahmen, wie das Verlegen eines Containers (Abstand zur Nachbarschaft wird erhöht), die Einhausung eines Freilagers, das Errichten eines separaten Brandabschnittes oder der Verzicht auf bestimmte Kunststoffe ausreichen, um den Schutz der Nachbarschaft und der Allgemeinheit zu gewährleisten. Das Errichten eines separaten Brandabschnitts für Kunststoffe, die im Brandfall besonders große Mengen an gefährlichen Schadstoffen freisetzen, kann z. B. sinnvoll sein,

- für Kunststoffe wie Hart-PVC, die schwer entzündbar sind und nur in Gegenwart zusätzlicher brennbarer Stoffe verbrennen.
- wenn eine automatische Löschanlage nur im Hinblick auf den im Brandfall besonders gefährlichen Kunststoff erforderlich ist.

Auf die brandschutztechnischen Richtlinien für die Lagerung von Sekundärrohstoffen aus Kunststoffen, herausgegeben vom Verband der kunststofferzeugenden Industrie e. V., wird hingewiesen [50].

3.6.3 Bewertung krebserzeugender Stoffe

Wie bereits in den Kapiteln 3.1.2, 3.1.3.2 und 3.2 dargestellt, ist die Beurteilung der maximalen Immissionskonzentration von Benzol auch für alle anderen krebserzeugenden Stoffe abdeckend. In Tabelle 3-8 werden deshalb die berechneten Benzolkonzentrationen bewertet. Dabei ergeben sich folgende drei Bereiche:

- TRK-Spitzenwert wird unterschritten (Konzentration < 16 mg/m³)
- o TRK-Spitzenwert wird um maximal das 3-fache überschritten (Konzentration 16 - 48 mg/m³)
- + TRK-Spitzenwert wird um mehr als das 3-fache überschritten (Konzentration > 48 mg/m³)

Tabelle 3-8: Bewertungsschema zu krebserzeugenden Stoffen

Abstand [m] Bewertungsschema	< 50	50-70	70-100	100-200	200-300	300-400	400-500	500-700	700-1000	> 1000
Schema 1 a	o	o	-	-	-	-	-	-	-	-
Schema 1 b	o	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Schema 2 b	o	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Schema 3 a	+	+	o	o	-	-	-	-	-	-
Schema 3 b	o	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Aus dem Bewertungsschema 3 a (für Szenarien 2 a, 3 a und 4) in Kapitel 3.6.2 kann entnommen werden, daß grundsätzlich Maßnahmen erforderlich sind, wenn der Abstand zur Nachbarschaft weniger als 70 m beträgt (gilt für alle Kunststoffe). Somit ist die Bewertung in Kapitel 3.6.4 auch für die krebserzeugenden Stoffe abdeckend.

3.6.4 Bewertung der Dioxine und Furane

3.6.4.1 Chlorierte Dioxine und Furane

Der Tabelle 3-5 (Kapitel 3.4) läßt sich entnehmen, daß der ADI-Wert der WHO (10 pg/kg) für chlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF) nur im Falle der Szenarien 2 a und 3 a im Bereich unter 200 m überschritten wird. Ein Blick in das Bewertungsschema 3 a (siehe Kapitel 3.6.2) zeigt, daß für chlorhaltige Kunststoffe Maßnahmen bis zu einer Entfernung von 300 m erforderlich sind. Somit kann festgestellt werden, daß die Problematik der im Brandfall entstehenden PCDD/PCDF im Vergleich zur Problematik des gleichzeitig freigesetzten Chlorwasserstoffs von untergeordneter Bedeutung ist.

3.6.4.2 Bromierte Dioxine und Furane

Zur Bewertung der im Brandfall aus polybromierten Diphenylethern (PBDPO) entstehenden bromierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PBDD/PBDF) wird auf Tabelle 3-9 verwiesen. Wie bereits erwähnt ist die Freisetzung von PBDD/PBDF aus allen anderen bromierten Zusatzstoffen wesentlich geringer und im Hinblick auf den Schutz der Nachbarschaft und der Allgemeinheit unkritisch.

Tabelle 3-9: Bewertungsschema zu PBDD / PBDF

Abstand [m] Bewertungsschema	< 50	50-70	70-100	100-200	200-300	300-400	400-500	500-700	700-1000	> 1000
Schema 1 a	o	o	o	o	o	-	-	-	-	-
Schema 1 b	o	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Schema 2 b	o	o	-	-	-	-	-	-	-	-
Schema 3 a	+	+	+	+	o	o	o	o	o	o
Schema 3 b	o	o	o	o	-	-	-	-	-	-

- + Der ADI-Wert der WHO wird um mehr als das 10-fache überschritten
- o Der ADI-Wert der WHO wird maximal um das 10-fache überschritten
- Der ADI-Wert der WHO wird nicht überschritten.

Ein Vergleich der Tabelle 3-9 mit den Bewertungsschemata in Kapitel 3.6.2 zeigt, daß eine abdeckende Beurteilung der entstehenden PBDD/PBDF nicht in allen Fällen mit Hilfe der ausgewählten Schadstoffe möglich ist. Die Beurteilung der bromierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane wurde deshalb in die Bewertungsschemata des Kapitels 3.6.2 aufgenommen.

3.6.5 Beurteilung zum Anwendungsbereich der Störfall-Verordnung

Bei der Beurteilung ob eine Anlage dem Anwendungsbereich der Störfall-Verordnung unterliegt, muß geprüft werden, ob es sich um eine genehmigungsbedürftige Anlage im Sinne der 4. BImSchV handelt, in der Stoffe nach den Anhängen II, III oder IV der Störfall-Verordnung vorhanden sein oder entstehen können. Mit Hilfe dieser Ausarbeitung kann festgestellt werden, ob die beim Brand aus Kunststoffen entstehenden Schadstoffe nur in so geringen Mengen **entstehen** können, daß der Eintritt eines Störfalls ausgeschlossen ist. Ergibt das Bewertungsschema (siehe Kapitel 3.6.2), daß keine weiteren Maßnahmen erforderlich sind (durch ein Minus in der Tabelle gekennzeichnet), so läßt sich der Eintritt eines Störfalls aufgrund der **beim Brand aus Kunststoffen entstehenden Stoffe** offensichtlich ausschließen.

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Ausarbeitung kann als Leitfaden zur Beurteilung der von Kunststoffbränden ausgehenden Gefahren dienen. Darüber hinaus wird die Beurteilung der brandschutztechnischen Ausstattung einer kunststoffverarbeitenden Anlage oder eines Kunststofflagers ermöglicht. Mit Hilfe der Bewertungsschemata (siehe Kapitel 3.6.2) wird die Beurteilung der o. g. Anlagen im Hinblick auf den Anwendungsbereich der Störfall-Verordnung erheblich erleichtert.

In der Ausarbeitung werden die wichtigsten thermoplastischen und duroplastischen Kunststoffe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Herstellung sowie ihres Brennverhaltens charakterisiert (vgl. Kapitel 2.1 und 2.2). Anschließend wird kurz auf einige Schaumkunststoffe sowie die wichtigsten Additive eingegangen (siehe Kapitel 2.3 und 2.4).

Die Beurteilung von Kunststoffbränden erfolgt auf der Grundlage der im Hinblick auf den Schutz der Nachbarschaft besonders kritischen Brandgase. In den Kapitel 3.1 und 3.2 wird deshalb zunächst auf die bei einem Kunststoffbrand freigesetzten Schadstoffe eingegangen; anschließend werden die besonders kritischen Schadstoffe (Kohlenmonoxid, Cyanwasserstoff, Chlorwasserstoff, Schwefeldioxid, bromierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane) mit Hilfe eines Gefahrenindices bestimmt. Da die Menge der freigesetzten Brandgase nicht nur vom Kunststoff, sondern auch von der zu beurteilenden Anlage abhängt, werden in Kapitel 3.3 verschiedene Brandszenarien diskutiert; hierbei werden insbesondere die Maßnahmen des Betreibers zur Branderkennung und -bekämpfung (Brandmeldeanlage, automatische Löschanlage) sowie die örtlichen Gegebenheiten (Brand im Gebäude bzw. im Freien, Abstand zur Nachbarschaft) berücksichtigt. Darauf aufbauend wird in Kapitel 3.4 die maximale Immissionskonzentration aller zur Beurteilung relevanter Schadstoffe für die ungünstigste Ausbreitungssituation berechnet. Anschließend werden die Immissionskonzentrationen den wichtigsten Grenzwerten und Wirkungsdaten gegenübergestellt (Kapitel 3.5).

Um eine einfache Beurteilung der von Kunststoffbränden ausgehenden Gefahren zu ermöglichen, werden in Kapitel 3.6.2 Bewertungsschemata eingeführt. Mit ihrer Hilfe läßt sich die brandschutztechnische Ausstattung einer Anlage beurteilen. Je nach Abstand zur Nachbarschaft sowie den vorhandenen Kunststoffen können zusätzliche Maßnahmen zum Brandschutz erforderlich sein. Dabei läßt sich an Hand der Bewertungsschemata abschätzen, ob geplante Maßnahmen ausreichen, um den Schutz der Nachbarschaft und der Allgemeinheit zu gewährleisten. Ferner kann aus den Bewertungsschemata entnommen werden, ob der Eintritt eines Störfalls aufgrund der bei einem Brand aus den vorhandenen Kunststoffen entstehenden Schadstoffe offensichtlich ausgeschlossen ist. (vgl. Kapitel 3.6.5). Dadurch kann im Vollzug der Störfall-Verordnung die Beurteilung von Kunststofflagern wesentlich erleichtert werden.

5 Literatur

- [1] Gächter/Müller: Kunststoff-Additive, Carl Hanser Verlag (1979)
- [2] Zwölfte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Störfall-Verordnung) - 12. BImSchV, BGBl. I, S. 1891 (1991)
- [3] Stoeckert: Kunststoff-Lexikon, 5. Auflage, Carl Hanser Verlag (1973)
- [4] Vieweg/Braun: Kunststoff-Handbuch, Band **I**, Grundlagen, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag (1975)
- [5] Beyer/Walter: Lehrbuch der organischen Chemie, 19. Auflage, S. Hirzel Verlag (1981)
- [6] Vieweg/Schley/Schwarz: Kunststoff-Handbuch, Band **IV**, Polyolefine, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag (1969)
- [7] Roth/Weller: Chemie-Brände, Ecomed Verlagsgesellschaft mbH (1990)
- [8] Saechtling: Kunststoff-Taschenbuch, 24. Auflage, Carl Hanser Verlag (1989)
- [9] Vieweg/Daumüller: Kunststoff-Handbuch, Band **V**, Polystyrol, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag (1969)
- [10] Thater: Brennverhalten von Plastformstoffen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1968)
- [11] Krekeler/Wick: Kunststoff-Handbuch, Band **II**, Polyvinylchlorid, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag (1963)
- [12] Woolley: Br. Polym. J. **8**, S. 186 (1971)
- [13] Vieweg/Becker: Kunststoff-Handbuch, Band **X**, Duroplaste, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag (1968)
- [14] Vieweg/Reiher/Scheurlen: Kunststoff-Handbuch, Band **XI**, Polyacetale, Epoxidharze, fluorhaltige Polymerisate, Silicone usw., 1. Auflage, Carl Hanser Verlag (1971)
- [15] Becker/Braun: Kunststoff-Handbuch, Band **VII**, Polyurethane, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag (1983)
- [16] MAK- und BAT-Werte-Liste **1993**, VCH Verlagsgesellschaft mbH (1993)
- [17] Vieweg/Müller: Kunststoff-Handbuch, Band **VI**, Polyamide, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag (1966)
- [18] Vieweg/Esser: Kunststoff-Handbuch, Band **IX**, Polymethacrylate, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag (1975)
- [19] Vieweg/Goerden: Kunststoff-Handbuch, Band **VIII**, Polyester, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag (1973)
- [20] Vieweg/Becker: Kunststoff-Handbuch, Band **III**, Abgewandelte Naturstoffe, 1. Auflage, Carl Hanser Verlag (1965)
- [21] Einsele: Melliand Textilberichte **11**, S. 820 ff. (1988)
- [22] Voigt: Kunststoffe, Zusätze, **in** Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band **15**, 4. Auflage, Verlag Chemie (1978)

- [23] Cullis/Hirschler: The Combustion of Organic Polymers (Int. Series of Monographs on Chemistry), Clarendon Press (1981)
- [24] Schnabel: Polymer Degradation: Principles and Practical Applications, Hanser Verlag (1981)
- [25] Elvers/Hawkins/Schulz: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A **21**, 5. Edition, VCH Verlagsgesellschaft (1992)
- [26] Sand: Technische Überwachung **29**, S. 340 ff. (1988)
- [27] Bellmann/Kaminski: Kunststoffabfälle pyrolysieren in Umwelt Bd. **19**, S. 336 f (1989)
- [28] O'Mara/Ward/Knechtges/Meyer: Fire Retardation of Polyvinyl Chloride and Related Polymers in Kuryla/Papa: Flame Retardancy of Polymeric Materials **1**, S. 199 ff, Marcel Dekker Inc. (1973)
- [29] Ahling/Bjørseth/Lunde: Formation of Chlorinated Hydrocarbons During Combustion of Poly(Vinyl Chloride), Chemosphere **10**, S. 799 ff. (1978)
- [30] VEB-Brandschutzformeln
- [31] Theisen/Funcke/Balfanz/König: Determination of PCDFs and PCDDs in Fire Accidents and Laboratory Combustion Tests Involving PVC-Containing Materials, Chemosphere **19**, S. 423 ff (1989)
- [32] Morikawa: The Journal of Combustion Toxicology **3**, S. 135 ff (1976)
- [33] Troitzsch: Brandverhalten von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag (1981)
- [34] Klusmeier/Sonnemann/Ohrbach/Kettrup: Thermochemica Acta **112**, S. 75 ff. (1987)
- [35] Umweltbundesamt (UBA): Sachstandbericht: Polybromierte Dibenzodioxine (PBDD), Polybromierte Polybenzofurane (PBDF), (1989)
- [36] Schmidhammer: Brandfälle von aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen - Abschätzung des Gefahrenpotentials von Phosgen und Chlor, Z. Umweltchem. Ökotox. **3**, S. 81 ff. (1991)
- [37] Thoma/Hauschulz/Knorr/Hutzinger: Polybrominated Dibenzofurans (PBDF) and Dibenzodioxins (PBDD) from the Pyrolysis of Neat Brominated Diphenylethers, Biphenyls and Plastic Mixtures of these Compounds, Chemosphere **16**, S. 277 (1987)
- [38] Dumler/Thoma/Lenoir/Hutzinger: PBDF and PBDD from the Combustion of Bromine Containing Flame Retarded Polymers: A Survey, Chemosphere **19**, S. 2023 ff. (1989)
- [39] Pinkerton/Kociba/Petrella/McAllister/Willis/Fulfs/Thoma/ Hutzinger: A Preliminary Report on the Investigation of the Comparative Toxicity of Combustion Products of High Impact Polystyrene with and without Decabromdiphenyloxide/Antimony Trioxide as a Flame Retardant Using 2,3,7,8-Tetrabromodibenzo-p-Dioxin and 2,3,7,8-Tetrabromodibenzofuran as positive Controls, Chemosphere **18**, S. 1243 ff. (1989)
- [40] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU): Polybromierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PBDD/PBDF) aus bromhaltigen Flammschutzmitteln, (1989)
- [41] Umweltbundesamt: Texte 39/90, Forschungsbericht 104 09 213, UBA-FB 90-112: Ermittlung und Bewertung des Standes der Sicherheitstechnik bei Pflanzenschutzmittel-Lägern anhand einer Sicherheitsanalyse (1990)
- [42] Richtlinie VDI 3783, Blatt 1: Ausbreitung von Luftverunreinigungen in der Atmosphäre; Ausbreitung von störfallbedingten Freisetzungen - Sicherheitsanalyse, (1987)

-
- [43] Hoff/Jacobsson/Pfäffli/Zitting/Frostling: Degradation Products of Plastics - Analytical, occupational and toxicologic aspects, *Scand. j work environ health* **8**, S. (1982)
- [44] Grassie: Products of Thermal Degradation of Polymers, **in** Brandrup/Immergut: Polymer Handbook **II**, 3. Edition, John Wiley & Sons Inc., S. 365 ff. (1989)
- [45] WHO: Air Quality Guidelines for Europe, WHO Regional Publications, European Series No. 23, Copenhagen (1987)
- [46] Störfallkommission: Kriterien zur Beurteilung akzeptabler Schadstoffkonzentrationen, SFK-GS-02 (1993)
- [47] U.S. Department of Health and Human Services: NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards, DHHS (NIOSH) Publication **90-117** (1990)
- [48] Falbe/Regitz: Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Band **6**, Thieme Verlag (1992)
- [49] Welzbacher: Neue Datenblätter für gefährliche Arbeitsstoffe nach der Gefahrstoff-Verordnung, Band **3**, WEKA-Verlag (1994)
- [50] Verband Kunststoffherstellende Industrie e. V.: Brandschutztechnische Richtlinien für die Lagerung von Sekundärrohstoffen aus Kunststoff (1994)
- [51] Troitzsch: Persönliche Mitteilung (1995)
- [52] Troitzsch: International Plastics Flammability Handbook, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag (1990)

6 Anhang

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Schadstoff-Entstehungsraten aus der Verbrennung (B) bzw. thermischen Zersetzung (T) der wichtigsten Kunststoffe, insbesondere von Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Epoxiden (EP), Melaminharzen (MF), Polyamiden (PA), Polyacrylnitril (PAN), Polyethylen (PE), Phenolharzen (PF), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyacrylamiden, Polyester, Polypropylen (PP), Polyphenylsulfiden (PPS), Polystyrol (PS), Polyurethanen (PUR), Polyvinylchlorid (PVC), Styrol-Acrylnitril (SAN) und Harnstoffharzen (UF). Es werden vorzugsweise die Schadstoff-Entstehungsraten aus Verbrennungsreaktionen zitiert.

Bezüglich der Umsetzung zu Acrolein, Chlor, Chlorwasserstoff, Formaldehyd, polybromierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen (PBDD/PBDF) sowie zu polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/PCDF) wird auf die Erläuterungen in Kapitel 3.1 hingewiesen.

Schadstoff	Entstehungsrate [mg/g]	Kunststoff	Typ [#]	Literatur
Acetylen	6	EP	B	[23]
Acetylen	7	PA 6,6	B	[23]
Acetylen	10	PE	B	[23]
Acetylen	4	Polyacrylamid	B	[23]
Acetylen	6	PS	B	[23]
Acetylen	6	PUR	B	[23]
Acrolein	bis 20,0	PE	T	[32]
Acrolein	bis 0,5	Polyester	T	[32]
Acrolein	bis 0,5	PF	T	[32]
Acrolein	bis 0,5	PMMA	T	[32]
Acrolein	bis 9,1	PP	T	[32]
Acrolein	bis 0,5	PS	T	[32]
Acrylnitril	bis 0,019	ABS	T	[43]
Acrylnitril	bis 0,025	SAN	T	[43]
Ammoniak	136	MF	B	[23]
Ammoniak	4	PA 6,6	B	[23]
Ammoniak	32	Polyacrylamid	B	[23]
Benzol	24	PVC	B	[12]
Benzol	11	PVC-Kabel	B	Lit. in [28]
Chlorwasserstoff	546	PVC	B	[12]
Chlorwasserstoff	460	PVC	B	Lit. in [28]
Chlorwasserstoff	330	PVC-Kabel	B	Lit. in [28]
Cyanwasserstoff	21 - 44	ABS	?	Lit. in [26]

Fortsetzung siehe nächste Seite

Schadstoff	Entstehungsrate [mg/g]	Kunststoff	Typ [#]	Literatur
Cyanwasserstoff	6	ABS	B	Lit. in [26]
Cyanwasserstoff	0,8	ABS	B	Lit. in [26]
Cyanwasserstoff	3,9	ABS	B	Lit. in [26]
Cyanwasserstoff	1,6	ABS	B	Lit. in [26]
Cyanwasserstoff	6,0 - 6,5	ABS	B	Lit. in [26]
Cyanwasserstoff	3	EP	B	[23]
Cyanwasserstoff	59	MF	B	[23]
Cyanwasserstoff	0 - 101	PA 6	B	[21]
Cyanwasserstoff	20 - 70	PA 6,6	B	[23]
Cyanwasserstoff	26	PA 6,6	B	[23]
Cyanwasserstoff	0 - 27	PA arom.	B	[21]
Cyanwasserstoff	0 - 169	PAN	B	[21]
Cyanwasserstoff	59	PAN	B	[23]
Cyanwasserstoff	95 - 190	PAN-Fasern	B	[23]
Cyanwasserstoff	21	Polyacrylamid	B	[23]
Cyanwasserstoff	1	PUR	B	[23]
Cyanwasserstoff	0,5 - 17,1	PUR-Hartschaum	?	Lit. in [26]
Cyanwasserstoff	7,4 - 33,9	PUR-Hartschaum	?	Lit. in [26]
Cyanwasserstoff	8	PUR-Schaum	B	[23]
Cyanwasserstoff	4,3 - 56	PUR-Weichschaum	?	Lit. in [26]
Cyanwasserstoff	3,2 - 5,7	SAN	B	Lit. in [26]
Cyanwasserstoff	22	UF	B	[23]
Cyanwasserstoff	15 - 42	UF-Schaum	B	[23]
Dichlorbenzol	0,0001 - 0,0219	PVC	B	[29]
Distickstoffoxid	27	MF	B	[23]
Ethen	5	EP	B	[23]
Ethen	82	PA 6,6	B	[23]
Ethen	187	PE	B	[23]
Ethen	13	Polyacrylamid	B	[23]
Ethen	16	PS	B	[23]
Ethen	37	PUR	B	[23]
Formaldehyd	bis 1,0	PA 6	T	[32]
Formaldehyd	bis 78	PE	T	[32]

Fortsetzung siehe nächste Seite

Schadstoff	Entstehungsrate [mg/g]	Kunststoff	Typ [#]	Literatur
Formaldehyd	bis 26	PMMA	T	[32]
Formaldehyd	bis 54	PP	T	[32]
Formaldehyd	bis 5,5	PS	T	[32]
Formaldehyd	bis 1,5	PVC	T	[32]
Hexachlorbenzol	bis 0,0144	PVC	B	[29]
Kohlendioxid	961	EP	B	[23]
Kohlendioxid	702	MF	B	[23]
Kohlendioxid	170 - 2100	PA 6	B	[21]
Kohlendioxid	563	PA 6,6	B	[23]
Kohlendioxid	290 - 1420	PA 6,6	B	[23]
Kohlendioxid	120 - 2300	PA arom.	B	[21]
Kohlendioxid	360 - 2210	PAN	B	[21]
Kohlendioxid	630	PAN	B	[23]
Kohlendioxid	170 - 1460	PAN-Fasern	B	[23]
Kohlendioxid	502	PE	B	[23]
Kohlendioxid	783	Polyacrylamid	B	[23]
Kohlendioxid	260 - 1840	Polyester	B	[21]
Kohlendioxid	1892	PPS	B	[23]
Kohlendioxid	590	PS	B	[23]
Kohlendioxid	625	PUR	B	[23]
Kohlendioxid	320 - 1400	PUR-Schaum	B	[23]
Kohlendioxid	410	PVC	B	Lit. in [28]
Kohlendioxid	1180	PVC-Kabel	B	Lit. in [28]
Kohlendioxid	980	UF	B	[23]
Kohlendioxid	400 - 1350	UF-Schaum	B	[23]
Kohlenmonoxid	27 - 55	ABS	?	Lit. in [26]
Kohlenmonoxid	15	ABS	B	Lit. in [26]
Kohlenmonoxid	25	ABS	B	Lit. in [26]
Kohlenmonoxid	21	ABS	B	Lit. in [26]
Kohlenmonoxid	400	ABS	B	Lit. in [26]
Kohlenmonoxid	228	EP	B	[23]
Kohlenmonoxid	190	MF	B	[23]
Kohlenmonoxid	70 - 510	PA 6	B	[21]

Fortsetzung siehe nächste Seite

Schadstoff	Entstehungsrate [mg/g]	Kunststoff	Typ [#]	Literatur
Kohlenmonoxid	194	PA 6,6	B	[23]
Kohlenmonoxid	100 - 380	PA 6,6	B	[23]
Kohlenmonoxid	80 - 580	PA arom.	B	[21]
Kohlenmonoxid	90 - 440	PAN	B	[21]
Kohlenmonoxid	132	PAN	B	[23]
Kohlenmonoxid	110 - 170	PAN-Fasern	B	[23]
Kohlenmonoxid	195	PE	B	[23]
Kohlenmonoxid	173	Polyacrylamid	B	[23]
Kohlenmonoxid	80 - 380	Polyester	B	[21]
Kohlenmonoxid	219	PPS	B	[23]
Kohlenmonoxid	207	PS	B	[23]
Kohlenmonoxid	160	PUR	B	[23]
Kohlenmonoxid	160 - 210	PUR-Schaum	B	[23]
Kohlenmonoxid	360	PVC	B	Lit. in [28]
Kohlenmonoxid	90	PVC-Kabel	B	Lit. in [28]
Kohlenmonoxid	80	UF	B	[23]
Kohlenmonoxid	41 - 68	UF-Schaum	B	[23]
Kohlenoxidsulfid	3	PPS	B	[23]
Methan	33	EP	B	[23]
Methan	39	PA 6,6	B	[23]
Methan	8	PAN	B	[23]
Methan	65	PE	B	[23]
Methan	20	Polyacrylamid	B	[23]
Methan	7	PS	B	[23]
Methan	17	PUR	B	[23]
Octachlorstyrol	bis 0,00025	PVC	B	[29]
Org. geb. Chlor	0,0037 - 0,0600	PVC	B	[29]
PBDD/PBDF-TE	$17 \cdot 10^{-6}$	PS / Sb ₂ O ₃ / Dekabromdiphenylether	B	nach [39]
PCDD/PCDF-TE	$1,8 \cdot 10^{-6}$	PVC	B	nach [31]
Pentachlorbenzol	bis 0,0263	PVC	B	[29]
Phosgen	2	PVC	B	[12]
Schwefeldioxid	451	PPS	B	[23]

Fortsetzung siehe nächste Seite

Schadstoff	Entstehungsrate [mg/g]	Kunststoff	Typ [#]	Literatur
Stickstoffdioxid	20	Acrylnitril	B	[26]
Stickstoffoxide	9,4	PA	T	Lit. in [23]
Stickstoffoxide	18,5	PAN	T	Lit. in [23]
Stickstoffoxide	4,8	PUR	T	Lit. in [23]
Tetrachlorbenzol	bis 0,0209	PVC	B	[29]
Toluol	2,7	PVC	B	[12]
Trichlorbenzol	bis 0,00078	PVC	B	[29]
Vinylchlorid	0,2	PVC	B	[12]
Vinylchlorid	0,0017 - 0,0699	PVC	B	[29]
Xylol	1,7	PVC	B	[12]

- # B = Brand
 T = Thermische Zersetzung
 ? = Aus der Literatur ist nicht erkennbar, ob sich um einen Brand oder um eine thermische Zersetzung handelt.