

Emissionen aus 3D-Tischdruckern – Nachstellende Untersuchungen – Teil 1

R. Beisser, S. Werner, B. Heinrich, J. Pelzer

ZUSAMMENFASSUNG Um Aussagen über die Exposition am Arbeitsplatz gegenüber Emissionen von 3D-Tischdruckern treffen zu können, wurde das Emissionsverhalten eines exemplarischen 3D-Tischgerätes bei nachstellenden Untersuchungen in einer Prüfkammer genauer untersucht. Beim Druck des Testkörpers in Form eines Würfels wurden für sieben ausgewählte Filamente die Konzentrationen der flüchtigen organischen Verbindungen und der Aldehyde sowie die Partikelanzahl gemessen. Alle Konzentrationen lagen weit unter den jeweiligen Arbeitsplatzgrenzwerten und auch unter dem Leitwert 1 für total volatile organic compounds (TVOC) oder Innenraumarbeitsplatzrichtwerten (RW). Die Partikelmessungen zeigten, dass umso mehr Partikel emittiert wurden, je wärmer ein Kunststoff verarbeitet werden musste. Alle Werte lagen unter dem Prüfwert von $3,5 \cdot 10^{11}$ Partikel pro 10 Minuten, der in der Vergabegrundlage für den Blauen Engel nach dem Umweltzeichen RAL UZ 205 „Bürogeräte mit Druckfunktion“ festgelegt ist.

Emissions from desktop 3D printers – more closely examined – Part 1

ABSTRACT To permit conclusions concerning workplace exposure to emissions from desktop 3D printers, the emission behaviour of a common desktop 3D printer was examined more closely in simulation tests in a test chamber. The concentrations of volatile organic compounds and aldehydes and the particle number were measured for seven selected filaments during printing of a test specimen in the form of a cube. All concentrations lay considerably below the relevant occupational exposure limits, and also below guidance value 1 for total volatile organic compounds (TVOC) and the guideline values for indoor workplaces. The results of the particle measurements showed that the higher the required processing temperature of a plastic, the greater the number of emitted particles. All values lay below the test value of 3.5×10^{11} particles per 10-minute period as specified in the criteria for awarding of the Blue Angel mark RAL UZ 205 for office equipment with print function.

1 Einleitung

Der Begriff „3D-Drucker“ wird häufig vereinfachend sowohl für kleine Tischgeräte als auch für große Anlagen benutzt, die für verschiedene additive Fertigungsverfahren Verwendung finden. Additive Verfahren kommen in immer mehr Bereichen zum Einsatz, was zu einer grundlegenden Änderung sowohl der Produktionsprozesse als auch der Logistik führt. Während große Anlagen meist im industriellen Umfeld zu finden sind, werden in Bildungsstätten wie Hochschulen und Universitäten immer mehr 3D-Labore mit kleinen Tischgeräten eingerichtet. Auch Schulen sollen im Zuge der Digitalisierung und zur Stärkung der Fächer Mathematik, Informatik, Naturwissenschaften und Technik (MINT) im Rahmen von Projekten oder Arbeitsgruppen häufiger mit 3D-Druckern ausgestattet werden.

In der Literatur veröffentlichte Untersuchungen beschreiben, dass erhebliche Emissionen ultrafeiner Partikel (UFP) und flüchtiger organischer Verbindungen (volatile organic compounds, VOC) beim Einsatz von 3D-Druckern entstehen können [1; 2]. Daraufhin hat das Sachgebiet „Gefahrstoffe“ im Fachbereich Rohstoffe und chemische Industrie der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) das Forschungsprojekt „Emissionen aus 3D-Druckern“ ins Leben gerufen. Im Rahmen des Projekts wurde ein Messprogramm initiiert, in dem die oben genannten veröf-

fentlichten Ergebnisse nicht reproduziert werden konnten. Um eine Aussage über die inhalative Exposition gegenüber Emissionen von Fused-Deposition-Modelling-(FDM)-3D-Tischdruckern treffen zu können, fanden daraufhin nachstellende Untersuchungen dieser Drucker in einer Prüfkammer statt, in der auch Laserdrucker und vergleichbare Geräte geprüft werden. Solche Untersuchungen fanden in einer leicht abgeänderten Form bereits statt [3] und zeigten ähnliche Ergebnisse wie die Messungen, die im Institut für Arbeitsschutz der DGUV (IFA) durchgeführt wurden. Ziel dieser nachstellenden Untersuchungen im IFA war es, valide und verwertbare Messdaten über die inhalative Exposition der Beschäftigten bei der Verwendung von FDM-3D-Tischdruckern zu erhalten. Dafür mussten die erhaltenen Messdaten, die einer Emission entsprechen, in Expositionswerte umgerechnet werden.

Bei den Untersuchungen kam ein kommerziell erhältliches Tischgerät zum Einsatz. In der Prüfkammer wurde jeweils ein Testwürfel mit den folgenden Kunststoffen gedruckt:

- Polyethylenterephthalat (PET),
- Polylactide (PLA),
- PLA mit Holzfasern,
- ein flexibles Filament auf Silikonbasis,
- Nylon,
- Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) und
- Polyethylen (PE).

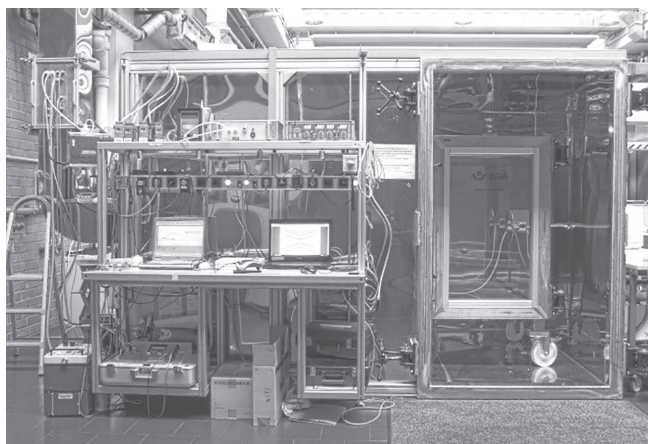


Bild 1. Prüfkammer des IFA nach DIN ISO 16000-9.

Quelle: IFA.

2 Messung und Analytik

Bei den hier beschriebenen nachstehenden Untersuchungen hat man die Emissionen, die während des Drucks mit Filamenten aus unterschiedlichen Kunststoffen frei wurden, betrachtet. Dabei wurde die VOC- und Aldehyd-Konzentration nach Standardprobenahme- und Analysenverfahren des Messsystems Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU) untersucht. Die Partikel wurden mit einem Kondensationspartikelzähler (Condensation Particle Counter, CPC), für die Dauer der Aufwärmphase, des gesamten Drucks und der Abkühlphase gemessen.

2.1 Durchführung der Messung

Die Emissionen wurden in einer Prüfkammer (Bild 1) ermittelt, die den Anforderungen der Norm DIN EN ISO 16000-9 [4] entspricht. Das Kammervolumen betrug $1,25 \text{ m}^3$ und die Luftwechselrate wurde auf $0,48 \text{ h}^{-1}$ eingestellt.

Der zu druckende Würfel hatte eine Kantenlänge von 3 cm und einem Füllgrad von 20 %. Die Druckdauer betrug etwa drei Stunden. Im Rahmen der Versuche blieben die Parameter Schichtdicke, Füllgrad und Druckgeschwindigkeit unverändert (Tabelle 1).

Für jedes Filament wurden, dem Schmelzbereich der verschiedenen Kunststoffe entsprechend, die Temperaturen der Düse und der Bauplattform individuell eingestellt (Tabelle 2).

Tabelle 1. Standardisierte Druckereinstellungen für Schichtdicke, Füllgrad und Druckgeschwindigkeit.

Druckereinstellung	Wert
Schichtdicke in mm	0,1
Füllgrad in %	20
Druckgeschwindigkeit in mm/s	45

Tabelle 2. Einstellungen der Düsen- und Bauplattform-Temperatur für die verschiedenen Filamente.

Filament	$T_{\text{Düse}}$ in °C	$T_{\text{Plattform}}$ in °C
PET	210	60
PLA	210	60
PLAwoodfill	210	60
Flex	235	70
Nylon	250	80
ABS	250	80
PE	260	110

Bei dem Filament Flex auf Silikonbasis wurde bei dem Würfel der Füllgrad von 100 % mit einer Kantenlänge von 2 cm angepasst. Nur so konnten ein unterbrechungs- und fehlerfreier Druckprozess mit diesem Material gewährleistet, die Prüfkammer während der Messung geschlossen gehalten und die Messungen reproduzierbar wiederholt werden. Mit den gewählten Parametern entsprach die verarbeitete Menge an Filament derjenigen der anderen Bauteile.

Vor jedem Druckzyklus wurde die Prüfkammer solange mit Luft gespült, bis die Partikelkonzentration unter 10 cm^{-3} gefallen war. Danach wurde die Kammer für den Start des Druckers kurz geöffnet. Für die sich anschließenden Messungen schloss man die Kammer wieder und startete anschließend die Probenahme.

Für die Partikelmessungen wurde der gesamte Druckzyklus, inklusive Aufwärmphase, Druck und Abkühlphase, dokumentiert und mit einem CPC der Fa. Grimm (Model 5.412) durchlaufen.

2.2 Analytik

Die Messung der VOC erfolgte nach IFA-Arbeitsmappe, Kennzahl 8936 [5], basierend auf der VDI-Richtlinienreihe 4300 [6], der Normenreihe DIN EN ISO 16000 [7] und den gemeinsamen Empfehlungen der Arbeitsgemeinschaft Luftanalysen der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) sowie des Ausschusses für Innenraumrichtwerte.

Zur Bestimmung der VOC-Konzentration in der Luft wurde mittels einer geeigneten Pumpe ein definiertes Luftvolumen durch ein mit Tenax gefülltes Edelstahlröhrchen gesaugt. Die in der Luft enthaltenen flüchtigen organischen Stoffe wurden vom Tenax adsorbiert. Die Beaufschlagung erfolgte über eine Dauer von 30 Minuten mit einem Luftvolumenstrom von $0,066 \text{ l/min}$ (4 l/h). Zur Analyse wurden die flüchtigen Komponenten thermisch desorbiert und gaschromatographisch getrennt. Die Analyse fand nach chromatographischer Trennung simultan auf einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem Massenspektrometer (MS) statt. Die Identifizierung der einzelnen Substanzen erfolgt mittels MS, die quantitative Bestimmung, für die zur Auswertung die Methode der externen Standards verwendet wurde, mittels FID. Dazu wurde die Konzentration der gemäß den Empfehlungen des Ausschusses für Innenraumrichtwerte aufgeführten Stoffe anhand einer eigenen Kalibrierung bestimmt. Für alle weiteren flüchtigen Komponenten im Bereich zwischen n-Hexan und n-Hexadecan erfolgte die Konzentrationsermittlung anhand der Kalibrierung mit Toluol und im Falle von aliphatischen Kohlenwasserstoffen anhand der Kalibrierung mit n-Dodecan. Die Summe der VOC, total volatile organic compounds (TVOC), setzt sich aus der Summe der bekannten und unbekanntenen Signale im Retentionsbereich von n-Hexan bis n-Hexadecan zusammen, deren ermittelte Konzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze liegt.

Die Probenahmen für Aldehyde erfolgten generell im Anschluss an die VOC-Messungen [8]. Bei den zu erwartenden sehr geringen Konzentrationen lehnte sich die Probenahmestrategie an die Vorgaben für Innenraummessungen an.

Zur Ermittlung der Aldehydkonzentration wurde Luft aus der Prüfkammer mit einer geeigneten Probenahmepumpe [9] mit einem Volumenstrom von $1,33 \text{ l/min}$ über eine Stunde durch eine mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin imprägnierte Silicagel-Kartusche (Fa. Waters Sep-Pak XpoSure) gesaugt. Die Aldehyde reagierten dabei mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu den entsprechenden Hydrazonen. Für die Aufarbeitung wurden die Proben

mit Acetonitril eluiert, angesäuert und 48 Stunden im Kühlschrank gelagert. Die Bestimmung erfolgte mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und Diodenarray-Detektion. Analysiert wurden die Proben auf Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Valeraldehyd, Glutaraldehyd und Acrolein. Zur Quantifizierung kam auch hier die Methode des externen Standards zum Einsatz.

3 Bewertung

Die in der Kammer gemessenen Konzentrationen entsprechen einer Immission und können unter Berücksichtigung der Umgebung (Kammergröße und Luftwechselrate) in eine Emissionsrate umgerechnet werden. Um Aussagen über eine tatsächliche Exposition gegenüber Gefahrstoffen zu erhalten, müssen das Kammervolumen ($1,25 \text{ m}^3$) und der Luftaustausch ($0,48 \text{ h}^{-1}$) auf die tatsächlichen Räumlichkeiten hochgerechnet werden. Dies wird für jedes Filament sowohl für die TVOC als auch für die quantifizierten Aldehyde nach der Technischen Regel für Arbeitsstätten (ASR) A1.2 Anhang 2 [10] für ein Einzelbüro mit den Maßen $2,8 \text{ m} \times 3,1 \text{ m} \times 2,5 \text{ m}$ und einen Luftwechsel von $0,5 \text{ h}^{-1}$ berechnet. Diese Luftwechselzahl basiert auf Schätzungen, bei denen davon ausgegangen wird, dass Fenster und Tür geschlossen sind. Dies entspricht einer Worst-Case-Betrachtung.

Die Emissionsrate E wurde unter der Annahme, dass sich die Partikel und die Gefahrstoffe gleichmäßig in der Kammer verteilen und unter Vernachlässigung anderer Effekte, wie beispielsweise von Wandeffekten, berechnet. Die Emissionsrate ist dann das Produkt aus der Luftwechselrate λ_{Kammer} , dem Kammervolumen V_{Kammer} und der gemessenen Konzentration oder Anzahlkonzentration c_{Kammer} Gl. (1):

$$E = \lambda_{\text{Kammer}} \cdot V_{\text{Kammer}} \cdot c_{\text{Kammer}} \quad (1)$$

Die daraus berechnete Exposition steht ebenfalls unter der Annahme, dass sich der Stoff oder die Partikel gleichmäßig im Raum verteilen. Diese Annahme wird umso ungenauer, je größer beispielsweise der zu betrachtende Raum ist, in dem der Tischdrucker steht.

Für die Berechnung der Exposition im Einzelbüro wurde vorausgesetzt, dass die Probenahmezeit der Emissionszeit entspricht. Das Raumvolumen $V_{\text{Büro}}$ und der Luftwechsel $\lambda_{\text{Büro}}$ müssen dann in Gl. (2) eingesetzt werden, um die Konzentration $c_{\text{Büro}}$ eines Stoffes berechnen zu können:

$$c_{\text{Büro}} = \frac{E}{\lambda_{\text{Büro}} \cdot V_{\text{Büro}}} \quad (2)$$

Die Bewertung der Ergebnisse erfolgt über die Innenraumrichtwerte I (RW I) und Leitwert 1.

Für Arbeitsplätze ohne Tätigkeiten mit Gefahrstoffen oder Innenraumarbeitsplätze, z. B. in Schulen und Büros, sind in dieser Veröffentlichung die toxikologisch abgeleiteten RW des Ausschusses für Innenraumrichtwerte des Umweltbundesamtes und für die Bewertung der VOC der Leitwert. Die Richtwerte unterteilen sich in RW I und RW II. RW I ist die Konzentration eines Stoffes in der Innenraumluft, bei der im Rahmen einer Einzelstoffbetrachtung nach gegenwärtigem Kenntnisstand auch bei lebenslanger Exposition von empfindlichen Personen keine gesundheitlichen Beeinträchtigungen zu erwarten sind. RW II ist die Konzentration eines Stoffes, bei dessen Erreichen beziehungs-

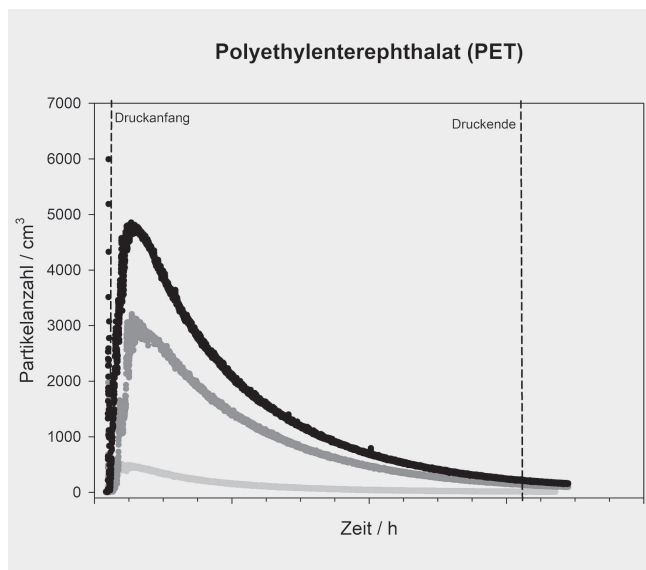
weise Überschreiten unverzüglich zu handeln ist. Diese höhere Konzentration kann, besonders für empfindliche Personen bei Daueraufenthalt in den Räumen, eine gesundheitliche Gefährdung sein. Der RW I wurde bei keinem der hier gezeigten Ergebnisse überschritten. Die RW gelten für alle Personen, also auch Kranke, ältere Personen oder Kinder. Sie sind für einen 24-stündigen Aufenthalt, sieben Tage pro Woche und lebenslang ausgelegt. Deswegen werden bei den RW entsprechende Faktoren einbezogen. Bei einem Leitwert handelt es sich um einen hygienisch begründeten Beurteilungswert. Ein Leitwert wird festgelegt, wenn systematische praktische Erfahrungen dafür vorliegen, dass mit steigender Konzentration die Wahrscheinlichkeit für Beschwerden oder gesundheitliche Auswirkungen zunimmt, der Kenntnisstand aber nicht ausreicht, um toxikologisch begründete RW abzuleiten. Für die TVOC wurden fünf Leitwerte von hygienisch unbedenklich ($\leq 0,3 \text{ mg m}^{-3}$) bis hygienisch bedenklich ($> 10 \text{ mg m}^{-3}$) festgelegt.

Im Vergleich dazu gilt der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) für alle Arbeitsplätze bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen. Er ist deutlich höher als der RW oder der Innenraumarbeitsplatz-Referenzwert, weil Letzterer für gesunde Erwachsene und eine Expositionsdauer von acht Stunden am Tag, fünf Tage pro Woche und ein Arbeitsleben (ca. 40 Jahre) gilt. Diese Werte werden herangezogen, wenn die 3D-Tischdrucker beispielsweise in einer Werkstatt oder Produktionshalle stehen und Tätigkeiten mit Gefahrstoffen ausgeführt werden.

Für die Partikelmessungen wird keine abschließende Bewertung vorgenommen. Die Messungen mit dem CPC geben lediglich einen Hinweis auf eine Emissionsquelle oder einen qualitativen Vergleich zwischen den verschiedenen Filamenten. Auch sollte nicht außer Acht gelassen werden, dass zwischen festen und flüssigen ultrafeinen Partikeln nicht unterschieden werden kann. Eine Bewertung nach Bekanntmachungen zu Gefahrstoffen (BekGS) 527 [11] kann nicht herangezogen werden, da Partikel, die als Rauche oder Abfallprodukte bei Prozessen anfallen, wie es hier der Fall ist, ausdrücklich ausgeschlossen sind. Damit die Partikelmessungen dennoch eingeordnet werden können, wird der Prüfwert aus dem Umweltzeichen RAL UZ 205 [12] für Laserdrucker und Ähnliche herangezogen. Um nach RAL UZ 205 mit dem Umweltzeichen „Blauer Engel“ ausgezeichnet werden zu können, darf für Bürogeräte mit Druckfunktion der Wert von $3,5 \cdot 10^{11}$ Partikeln pro 10 min nicht überschritten werden. Dieser von der Innenraumlufthygiene-Kommission (IRK) festgelegte Prüfwert wurde aus dem hygienischen Gesamtzusammenhang abgeleitet. Aufgrund der auch bei Bürogeräten mit Druckfunktion unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der emittierten Partikel wird von einer toxikologischen Ableitung abgesehen. Obwohl man 3D-Tischdrucker nicht mit Laserdruckern und Ähnlichen vergleichen kann, soll zur Einordnung der hier gemessenen Partikelkonzentrationen dieser Wert herangezogen werden.

4 Emissionen aus FDM-3D-Tischgeräten

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Emissionsmessungen (und die daraus berechneten Expositionen im Einzelbüro) der untersuchten Filamente PET, PLA, PLAwoodfill, Flex, Nylon, ABS und PE für VOC, gegebenenfalls Aldehyde und Partikel vorgestellt. Jede Messung wurde mindestens dreimal wiederholt.



Maximalwert TVOC in mg m^{-3}	0,053
Mittlere Emissionsrate	$2,0 \cdot 10^5 \text{ \#/s}$ $1,17 \cdot 10^8 \text{ \#/10 min}$
Berechnete Exposition in einem Einzelbüro $21,7 \text{ m}^3$ in mg m^{-3}	
TVOC	0,003 (Leitwert 1, hygienisch unbedenklich)

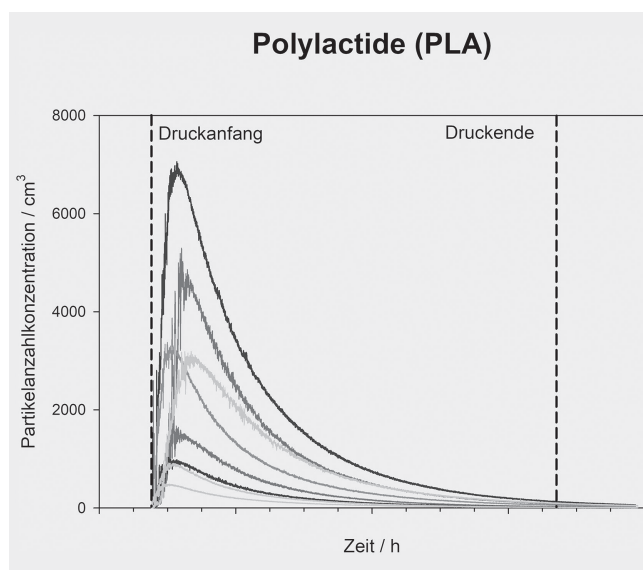
Bild 2. Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Zeit (oben); Maximalwert der TVOC-Konzentration sowie mittlere Partikelemissionsrate (unten).
Quelle: IFA.

Bei den VOC-Ergebnissen wurden jeweils die Messwerte für n-Butanol abgezogen, da dieser Stoff beim CPC als Kondensationsmedium verwendet wird. Es wird davon ausgegangen, dass beim Druckerstart, für den die Kammertür geöffnet werden musste, sowie beim Tausch der Proben-träger n-Butanol in die Kammer beziehungsweise auf den Proben-träger gelangt ist und nicht aus den Emissionen des Druckvorgangs oder des Filaments stammt. Alle Messwerte für die TVOC und Aldehyde lagen unter dem Leitwert 1 für TVOC beziehungsweise unter dem RW I. Aus diesem Grund wird in den folgenden Abschnitten immer der Maximalwert angegeben.

Für die Partikelemissionen gab es bei allen Messungen in der Kammer grundsätzlich zwei unterschiedliche Entstehungsprozesse für feste und flüssige Partikel. Feste Partikel können durch Aufheizen der Düse, bei der mögliche Reste an der Düse zu heiß werden und pyrolysieren, entstehen. Daraus folgt eine Rauchentwicklung. Die anderen Möglichkeiten sind das Verdampfen und die Kondensation. Flüchtige Bestandteile verdampfen an warmen Oberflächen, die im CPC wieder kondensieren und als Partikel gezählt werden.

4.1 Polyethylenterephthalat (PET)

Die Messergebnisse der VOC, der Aldehyde und der Partikel waren bei der Verarbeitung von PET unauffällig. Die Konzentrationen bei zwei der drei VOC-Messungen lagen unter der Bestimmungsgrenze von $0,053 \text{ mg m}^{-3}$ (Bild 2). Die Aldehydmesswerte lagen alle unter den Bestimmungsgrenzen von $0,010 \text{ mg m}^{-3}$ (Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Valeraldehyd und Glutaraldehyd) sowie $0,005 \text{ mg m}^{-3}$ (Formaldehyd und Acrolein). Die Umrechnung dieses Wertes auf eine



Maximalwert TVOC in mg m^{-3}	0,068
Mittlere Emissionsrate	$1,3 \cdot 10^5 \text{ \#/s}$ $7,5 \cdot 10^7 \text{ \#/10 min}$
Berechnete Exposition in einem Einzelbüro $21,7 \text{ m}^3$ in mg m^{-3}	
TVOC	0,004 (Leitwert 1, hygienisch unbedenklich)

Bild 3. Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Zeit (oben); Maximalwert der TVOC-Konzentration mit dazugehörigem Leitwert 1 sowie mittlere Partikelemissionsrate und berechnete Exposition gegenüber TVOC in einem Einzelbüro (unten).
Quelle: IFA.

Exposition in einem Einzelbüro ergibt für die TVOC-Exposition einen Wert von $0,003 \text{ mg m}^{-3}$. Dies liegt weit unter dem Leitwert 1 ($\leq 0,3 \text{ mg m}^{-3}$) für TVOC.

In Bild 2 ist die Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Zeit für drei Druckdurchgänge aufgetragen. Das Maximum der Partikelanzahl direkt am Anfang der Messung variiert um etwa eine Größenordnung zwischen den Wiederholungen. Dies kann beispielsweise durch Reste des Filaments an der Außenseite der Düse oder durch Schwankungen in der Qualität des Filaments verursacht worden sein. Die Partikelmessungen ergaben eine mittlere Emissionsrate von $2,0 \cdot 10^5 \text{ \#/s}$ beziehungsweise $1,17 \cdot 10^8 \text{ Partikel pro 10 min}$ (Bild 2), der unter dem Prüfwert für das Umweltzeichen „Blauer Engel“ von $3,5 \cdot 10^{11} \text{ Partikel pro 10 min}$ liegt.

4.2 Polylactide (PLA)

Wie bei dem Kunststoff PET waren auch die Messergebnisse der bei der Verarbeitung von PLA entstandenen Emissionen unauffällig. Der Maximalwert der TVOC betrug $0,068 \text{ mg m}^{-3}$. Dies entspricht einer Exposition von $0,004 \text{ mg m}^{-3}$ (Bild 3) in einem Einzelbüro und dieser Wert liegt auch wieder deutlich unter dem Leitwert 1 ($\leq 0,3 \text{ mg m}^{-3}$) für TVOC. Alle Aldehydmesswerte lagen unter den Bestimmungsgrenzen.

Die Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Zeit ist für acht Druckdurchgänge aufgetragen. Das Maximum der Partikelanzahl direkt am Anfang der Messung variiert wie bei den Messungen bei PET um etwa eine Größenordnung zwischen den Wiederholungen und fällt dann ab. Auch hier können Schwankungen in der Qualität des Filaments oder Kunststoffreste an der Außenseite der Düse eine Rolle spielen. Die Partikelmessungen

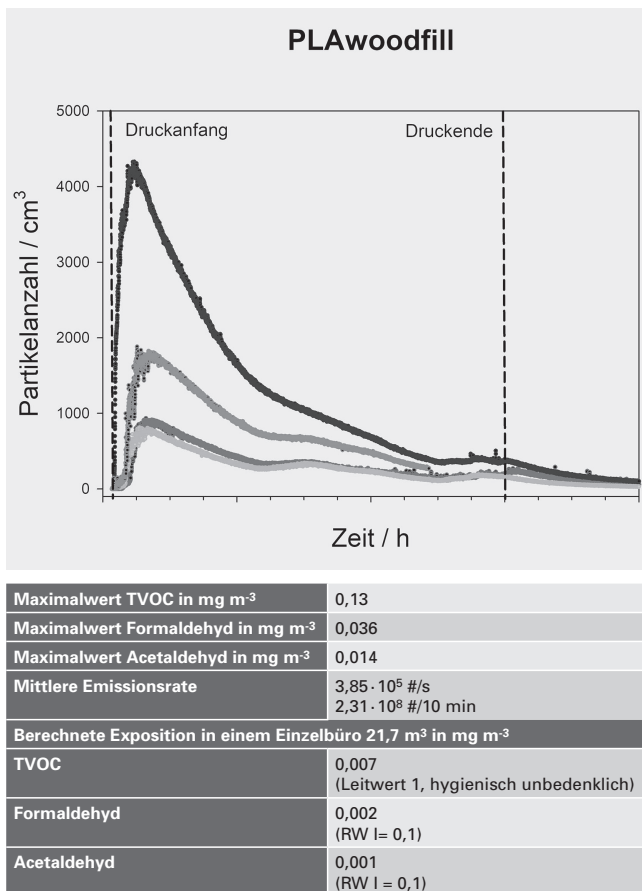


Bild 4. Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Zeit (oben); Maximalwert der TVOC-, Acetaldehyd- und Formaldehydkonzentration sowie mittlere Partikelemissionsrate und berechnete Exposition gegenüber TVOC und Aldehyden in einem Einzelbüro (unten). *Quelle: IFA.*

ergaben eine mittlere Emissionsrate von $1,3 \cdot 10^5 \text{ \#/s}$ beziehungsweise $7,5 \cdot 10^8 \text{ \#/10min}$ (Bild 3), die ebenfalls unter dem Prüfwert für das Umweltzeichen liegt.

4.3 PLAwoodfill

PLAwoodfill ist ein Kompositwerkstoff, in dessen PLA-Kunststoffmatrix kleine Holzfasern eingearbeitet sind. Da Holz eine Aldehydquelle darstellen kann, wurden zusätzlich zu den VOC-Messungen auch Aldehydmessungen durchgeführt. Im Vergleich zu herkömmlichen PLA sind alle Emissionen etwas höher. Der Maximalwert der TVOC liegt bei $0,13 \text{ mg m}^{-3}$ (Bild 4), was einer Exposition in einem Einzelbüro von $0,007 \text{ mg m}^{-3}$ entspricht. Formaldehyd und Acetaldehyd wurden quantifiziert. Hierbei ergeben sich Expositionswerte für ein Einzelbüro von $0,002 \text{ mg m}^{-3}$ Formaldehyd sowie $0,001 \text{ mg m}^{-3}$ Acetaldehyd, die ebenfalls weit unter dem RW I (Bild 4) liegen.

Bild 4 zeigt die Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Zeit für vier Druckdurchläufe. Die Emissionskurve weicht von der zuvor gezeigten PLA-Emissionskurve ab. Der vergleichsweise hohe Anstieg zu Beginn des Drucks ist jedoch gleich und variiert ebenfalls um etwa eine Größenordnung zwischen den Wiederholungen. Gegen Ende des Drucks und in der Mitte steigt die Emission nochmals etwas an. Eine Erklärung könnten die eingearbeiteten Holzpartikel sein, die auf Hitze empfindlicher reagieren, wobei schon eine Plattentemperatur von 60 °C ausreichen könn-

te, um aus dem Holz leicht flüchtige Stoffe verdampfen und re-kondensieren zu lassen. Mit einer mittleren Emissionsrate von $2,31 \cdot 10^8 \text{ Partikel/10 min}$ liegt der Wert dennoch unter dem Prüfwert für das Umweltzeichen.

4.4 Flex

Bei dem Filament Flex handelt es sich um ein flexibles Filament auf Silikonbasis. Für einen zuverlässigen und unterbrechungsfreien Druck, der für die Gefahrstoffmessungen notwendig war, hätten eine breitere Düse und eine langsamere Druckgeschwindigkeit gewählt werden müssen. Diese Parameter sollten jedoch für alle Filamente konstant bleiben. Da der Druck des Testwürfels mit den Standardeinstellungen nicht zuverlässig funktionierte, wurden der Füllgrad auf 100 % erhöht und die Kantenlänge des Würfels auf 2 cm reduziert. Die Gesamtmenge des verwendeten Filaments konnte so konstant gehalten werden. Unter den möglichen Anpassungen der Druckparameter ließen die gewählten Änderungen die geringsten Veränderungen des Emissionsverhaltens erwarten.

Das Material Flex wurde mit einer Düsentemperatur von 235 °C und einer Plattentemperatur von 70 °C wärmer verarbeitet als PET und PLA (210 °C Düsen- und 60 °C Plattentemperatur), sodass auch hier höhere Emissionen zu erwarten sind. Die Form der Kurve ähnelt den für PLA und PET ermittelten, wobei am Ende des Drucks die Emission ebenfalls leicht ansteigt. Die mittlere Emissionsrate von $4,7 \cdot 10^9 \text{ Partikel pro 10 min}$ (Bild 5) liegt ebenfalls unter dem Prüfwert für das Umweltzeichen.

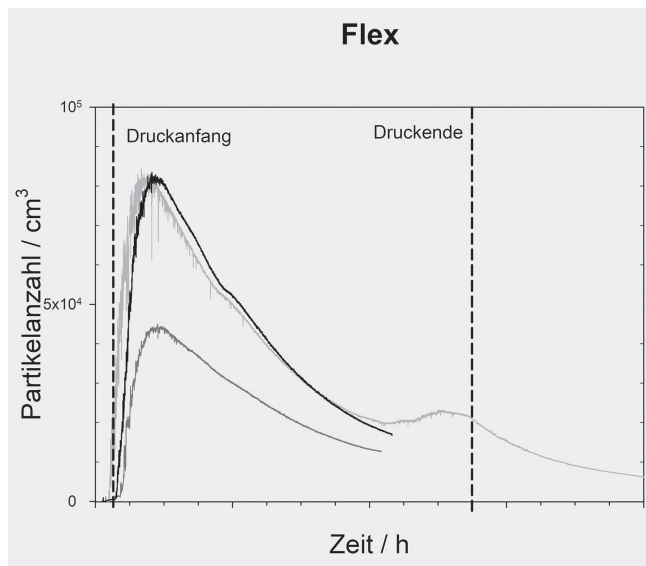
Neben den Partikelmessungen wurden auch VOC- und Aldehydmessungen durchgeführt. Die Exposition gegenüber TVOC in einem Einzelbüro liegt bei $0,001 \text{ mg m}^{-3}$. Als einziges Aldehyd wurde Formaldehyd bestimmt, die berechnete Exposition liegt deutlich unterhalb des RW I von $0,1 \text{ mg m}^{-3}$.

4.5 Nylon

Bei den nachstellenden Untersuchungen mit dem Filamentmaterial Nylon wurden zusätzlich zu den VOC-Messungen auch Messungen von Caprolactam, einem typischen Pyrolyseprodukt von Nylon, durchgeführt. Das Ergebnis lag allerdings unter der Bestimmungsgrenze von $1,1 \text{ mg m}^{-3}$. Die VOC-Ergebnisse ergaben eine Konzentration von $0,12 \text{ mg m}^{-3}$ (Bild 6)¹⁾. Auf die Exposition in einem Einzelbüro umgerechnet, erhielt man einen Wert von $0,006 \text{ mg m}^{-3}$. Aldehydmessungen wurden bei diesem Kunststoff nicht durchgeführt.

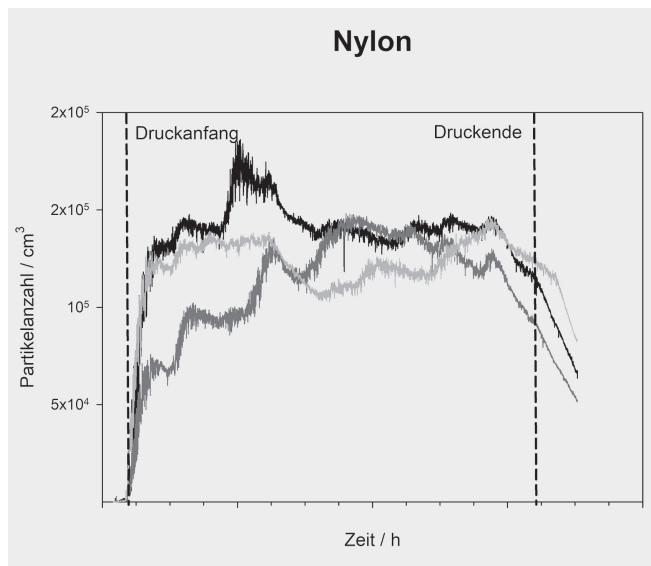
Das Filament Nylon wird bei 250 °C mit einer Plattentemperatur von 80 °C und damit heißer als die bisher vorgestellten Filamente verarbeitet. Bild 6 zeigt die Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Zeit für drei Druckdurchläufe. Die Form der Kurve weicht stark von den vorher gezeigten Emissionskurven ab. Während des Drucks werden kontinuierlich höhere Partikelkonzentrationen gemessen und das ausgeprägte Maximum am Anfang der Druckphase ist nicht mehr erkennbar. Dies kann mit der Verarbeitungs- und Plattentemperatur zusammenhängen. Der Würfel ist während des Drucks insgesamt wärmer – eine mögliche Erklärung für höhere Partikelemissionen. Trotz der deut-

¹⁾ Orientierungswert der Arbeitsgemeinschaft ökologischer Forschungsinstitute e. V. (AGÖF), nicht toxikologisch abgeleitet, sondern das 90. Perzentil aus 2 560 Messungen [13].



Maximalwert TVOC in mg m ⁻³	<0,052
Maximalwert Formaldehyd in mg m ⁻³	0,008
Mittlere Emissionsrate	1,09 · 10 ⁷ #/s 4,76 · 10 ⁹ #/10 min
Berechnete Exposition in einem Einzelbüro 21,7 m ³ in mg m ⁻³	
TVOC	0,001 (Leitwert 1, hygienisch unbedenklich)
Formaldehyd	0,0004 (RW I= 0,1)

Bild 5. Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Zeit (oben); Maximalwert der TVOC- und der Formaldehydkonzentration sowie mittlere Partikelemissionsrate und berechnete Exposition gegenüber TVOC und Formaldehyd in einem Einzelbüro (unten). *Quelle: IFA.*



Maximalwert TVOC in mg m ⁻³	0,12
Caprolactam	<1,1 mg m ⁻³ 0,002 mg/m ³ *
Mittlere Emissionsrate	4,98 · 10 ⁷ #/s 2,99 · 10 ¹⁰ #/10 min
Berechnete Exposition in einem Einzelbüro 21,7 m ³ in mg m ⁻³	
TVOC	0,006 (Leitwert 1, hygienisch unbedenklich)

Bild 6. Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Zeit (oben); Maximalwert der TVOC-Konzentration und der Bestimmungsgrenze von Caprolactam sowie die mittlere Partikelemissionsrate und die berechnete Exposition gegenüber TVOC in einem Einzelbüro (unten). *Quelle: IFA.*

lichen Änderung des Emissionsverhaltens liegt die mittlere Emissionsrate von $2,99 \cdot 10^{10}$ Partikel pro 10 min jedoch unter dem Prüfwert für das Umweltzeichen.

4.6 Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)

Wie bei Nylon betrug die Verarbeitungstemperatur für ABS 250 °C, bei einer Plattentemperatur von 80 °C. Die Partikelemissionskurven gleichen sich: Kontinuierlich werden über den gesamten Druck hinweg Partikel emittiert, allerdings sind drei Maxima zu erkennen, die derzeit nicht erklärt werden können. Insgesamt liegt die mittlere Emissionsrate von ABS in der gleichen Größenordnung wie die von Nylon und damit höher als bei den etwas kälter verarbeiteten Filamenten. Die mittlere Emissionsrate von $3,4 \cdot 10^9$ Partikel pro 10 min (**Bild 7**) liegt auch noch unter dem Prüfwert für das Umweltzeichen.

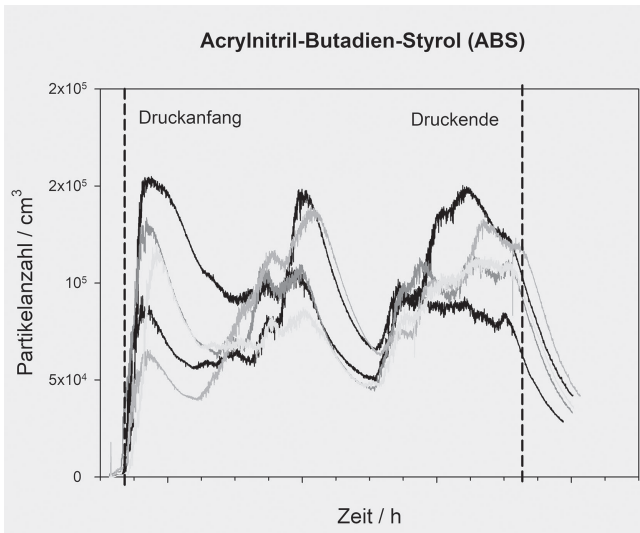
Die VOC-Messungen ergaben eine Konzentration von $0,31 \text{ mg m}^{-3}$. Auf die Exposition in einem Einzelbüro umgerechnet ergibt sich ein Wert von $0,017 \text{ mg m}^{-3}$. Die Werte liegen weit unter dem Leitwert 1 ($\leq 0,3 \text{ mg m}^{-3}$) für TVOC sowie dem entsprechenden RW I. Für Styrol als typisches Pyrolyseprodukt von ABS ergibt sich eine Exposition im Einzelbüro von $0,012 \text{ mg m}^{-3}$, die damit zumindest in der gleichen Größenordnung wie der RW I von $0,03 \text{ mg m}^{-3}$ liegt. Es besteht die Möglichkeit, dass Schwankungen in der Qualität der Filamente Einfluss auf die Emission haben.

Deswegen sollte man bei der Verarbeitung von ABS auf regelmäßige Lüftung achten. Aldehydmessungen wurden bei diesem Kunststoff nicht durchgeführt.

4.7 Polyethylen (PE)

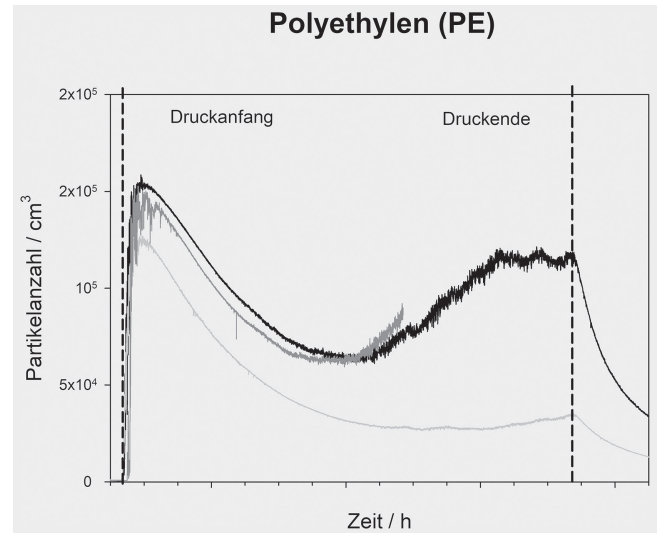
Auch für PE liegt die Verarbeitungstemperatur mit 260 °C vergleichsweise hoch. **Bild 8** zeigt wieder die Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Zeit für drei Druckdurchgänge. Im Vergleich zu der Emissionskurve von Nylon oder ABS ist zur Halbzeit des Druckvorgangs kein Maximum zu erkennen. Die mittlere Emissionsrate beträgt $1,27 \cdot 10^{10}$ Partikel pro 10 min (**Bild 8**). Leider unterscheiden sich die zwei Kurven am Ende des Drucks und ein Druck konnte wegen eines Fehlers nicht beendet werden, sodass das Ergebnis der berechneten Emissionsrate etwas zu niedrig liegen könnte. Der hier berechnete Wert liegt ebenfalls unter dem Prüfwert von $3,5 \cdot 10^{11}$ Partikel pro 10 min.

Neben den Partikelmessungen wurde die Konzentration flüchtiger organischer Verbindungen und Aldehyde gemessen. Dabei wurde eine TVOC-Konzentration von $0,069 \text{ mg m}^{-3}$ gemessen, was einer Exposition in einem Einzelbüro von $0,004 \text{ mg m}^{-3}$ entspricht und damit deutlich unter dem Leitwert 1 ($\leq 0,3 \text{ mg m}^{-3}$) für TVOC liegt. Für Formaldehyd und Acetaldehyd ergeben sich Expositionswerte für ein Einzelbüro jeweils von $0,001 \text{ mg m}^{-3}$, die ebenfalls weit unter dem RW I liegen. Weitere Aldehyde wurden nicht quantifiziert.



Maximalwert TVOC in mg m^{-3}	0,31
Maximalwert Styrol in mg m^{-3}	0,21
Mittlere Emissionsrate	$1,38 \cdot 10^7 \text{ \#/s}$ $3,41 \cdot 10^9 \text{ \#/10 min}$
Berechnete Exposition in einem Einzelbüro $21,7 \text{ m}^3$ in mg m^{-3}	
TVOC	0,017 (Leitwert 1, hygienisch unbedenklich)
Styrol	0,012 (RW I = 0,03)

Bild 7. Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Zeit (oben); Maximalwert der TVOC- und Styrolkonzentration sowie mittlere Partikelemissionsrate und berechnete Exposition gegenüber TVOC und Styrol in einem Einzelbüro (unten).
Quelle: IFA.



Maximalwert TVOC in mg m^{-3}	0,069
Maximalwert Formaldehyd in mg m^{-3}	0,023
Maximalwert Acetaldehyd in mg m^{-3}	0,019
Mittlere Emissionsrate	$2,12 \cdot 10^7 \text{ \#/s}$ $1,27 \cdot 10^{10} \text{ \#/10 min}$
Berechnete Exposition in einem Einzelbüro $21,7 \text{ m}^3$ in mg m^{-3}	
TVOC	0,004 (Leitwert 1, hygienisch unbedenklich)
Formaldehyd	0,001 (RW I = 0,1)
Acetaldehyd	0,001 (RW I = 0,1)

Bild 8. Partikelanzahlkonzentration als Funktion der Zeit (oben); Maximalwert der TVOC-Konzentration sowie mittlere Partikelemissionsrate und berechnete Exposition gegenüber TVOC in einem Einzelbüro (unten).
Quelle: IFA.

5 Zusammenfassung und Diskussion

Bei betrieblichen Messungen an 3D-Tischdruckern wurden kaum Expositionen festgestellt, die sich von den in Innenräumen üblichen Belastungen abhoben. Um dennoch eine Aussage über die Exposition treffen zu können, führte man im IFA nachstellende Untersuchungen an einem kommerziell erhältlichen 3D-Tischdrucker mit verschiedenen Filamenten durch. Aus den gemessenen Emissionen wurde dann nach ASR A1.2 [10] eine Exposition in einem Einzelbüro mit der minimalen Grundfläche und Raumhöhe sowie einem geschätzten Luftwechsel von $0,5 \text{ h}^{-1}$, was geschlossenen Fenstern und Türen entspricht, berechnet. Diese Werte wurden mit dem Leitwert 1 ($\leq 0,3 \text{ mg m}^{-3}$) für TVOC und mit den entsprechenden Innenraumarbeitsplatz-Richtwerten I (RW I) bei anderen Stoffen verglichen. Für die Partikelemissionen wurden die Vergabegrundlagen RAL UZ 205 für die Vergabe des Umweltzeichens „Blauer Engel“ für Bürogeräte mit Druckfunktion [12] herangezogen. Für die Partikelemissionen ist ein Prüfwert von $3,5 \cdot 10^{11}$ Partikel pro 10 min angegeben. Bei der Berechnung der Expositionen wurden allerdings Wandeffekte und auch die in der Norm vorgegebene Druckzeit von 10 min nicht berücksichtigt. Darüber hinaus könnte es qualitative Unterschiede zwischen den Filamenten verschiedener Hersteller geben. Im Kontext dieser Veröffentlichung wurde jedoch nur ein Filament pro Kunststoff untersucht. Die einzelnen Messungen wurden mindestens dreimal wiederholt.

Nach der Umrechnung der gemessenen Immissionen in Expositionswerte lagen diese Werte um mindestens eine Größenordnung unter dem Leitwert 1 für TVOC oder RW I. Die einzige Ausnahme bildete der Expositionswert von Styrol bei der Verarbeitung von ABS. Hier lag der Wert zwar unter dem RW I, jedoch in derselben Größenordnung (siehe Bild 7).

Alle Partikelmessungen wurden über den gesamten Druckzeitraum von drei Stunden gemittelt. Um diese Werte einordnen zu können, erfolgte ein Vergleich mit dem Prüfwert von $3,5 \cdot 10^{11}$ Partikel pro 10 min. Alle gemessenen Partikelemissionen lagen unter diesem Wert (Tabelle 3). Allerdings ist ein Temperatureffekt zu beobachten: Je wärmer die Düsen- und die Plattentemperatur gewählt werden müssen, desto mehr Partikel werden emittiert. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich hierbei nicht ausschließlich um feste ultrafeine Partikel (UFP) handelt, sondern verstärkt auch um flüssige UFP.

Sofern 3D-Tischdrucker bestimmungsgemäß verwendet und die Filamente bei der empfohlenen Temperatur und somit unter der Zersetzungstemperatur verarbeitet werden, können grundsätzlich die gleichen Empfehlungen ausgesprochen werden wie für herkömmliche Drucker und Innenraumarbeitsplätze [14]. Für den Einsatz von 3D-Tischdruckern in Schulen gibt es in der DGUV Information 202-103 genauer zusammengefasste Empfehlungen [15]. Dazu gehören unter anderem die bestimmungsgemäße Verwendung und die Beachtung der maximalen Verarbeitungstemperatur.

Tabelle 3. Filament, Düsen- und Plattentemperatur, TVOC-Messwerte, Werte der Exposition im Einzelbüro und die mittlere Emissionsrate für die verschiedenen Filamente.

Filament	Verarbeitungstemperatur in °C	TVOC Emission in mg m ⁻³	Exposition für Einzelbüro in mg m ⁻³	Mittlere Emissionsrate in #/10min
	Düse / Platte	TVOC	TVOC	Partikel
PET	210 / 60	0,052	0,003	1,17 · 10 ⁸
PLA	210 / 60	0,068	0,004	7,50 · 10 ⁷
PLAwoodfill	210 / 60	0,126	0,007	2,31 · 10 ⁸
Flex*	235 / 70	0,025	0,001	4,76 · 10 ⁹
Nylon	250 / 80	0,118	0,006	2,99 · 10 ¹⁰
ABS	250 / 80	0,463	0,02	3,41 · 10 ⁹
PE	260 / 110	0,069	0,004	1,27 · 10 ¹⁰

*Da es technisch nicht anders möglich war, wurden für Flex der Füllgrad auf 100 % und die Kantenlänge auf 2 cm eingestellt.

3D-Tischdrucker sollten in einem separaten Raum betrieben werden, weil dies weniger störend ist. Falls dies aus organisatorischen Gründen nicht möglich ist, wird empfohlen, Drucker so aufzustellen, dass der Abluftstrom nicht direkt auf den Arbeitsplatz gerichtet ist. Außerdem sollte, wie an jedem anderen Innenraumarbeitsplatz auch, auf eine regelmäßige Lüftung geachtet werden, beispielsweise vor und nach jedem Druck.

DANKSAGUNG

Wir danken Herrn *Jan Becker* für die Durchführung der meisten Messungen.

Literatur

- [1] *Azimi, P.*: Emissions of ultrafine particles and volatile organic compounds from commercially available desktop three-dimensional printers with multiple filaments. *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016), S. 1260-1268.
- [2] *Stephens, B.*: Ultrafine particle emissions from desktop 3D printers. *Atmos. Environ.* 79 (2013), S. 334-339.
- [3] *Steinle, P.*: Characterization of emissions from desktop 3D printer and indoor air measurements in office settings. *J. Occup. Environ. Hyg.* 13.2 (2016), S. 121-132.
- [4] DIN EN ISO 16000-9: Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen – Emissionsprüfkammer Verfahren (4/2008). Ausgabe 2008. Berlin: Beuth 2008.

- [5] VOC, Volatile Organic Compounds, flüchtige organische Verbindungen (Kennzahl 8936). In: IFA-Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen. 45. Lfg. X/2010. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGUV), Berlin. Erich Schmidt, Berlin 1989 – Losebl.-Ausg.
- [6] VDI 4300: Messen von Innenraumluftverunreinigungen. Berlin: Beuth.
- [7] DIN EN ISO 16000: Innenraumluftverunreinigungen. Ausgabe 2010. Berlin: Beuth 2010.
- [8] DIN EN ISO 13137: Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren (3/2014). Berlin: Beuth.
- [9] Messsystem Gefährdungsermittlung der Unfallversicherungsträger (MGU). Messprogramm 9124: Innenraummessungen gemäß Messstrategie für Büroarbeitsplätze.
- [10] Technische Regeln für Arbeitsstätten: Raumabmessungen und Bewegungsflächen (ASR A1.2). Ausg. 9/2013. GMBI. (2013), S. 910, berichtigt GMBI. (2018), S. 471.
- [11] Bekanntmachungen zu Gefahrstoffen: Hergestellte Nanomaterialien (BekGS 527). Ausg. 6/2016. GMBI (2016), S. 754-767.
- [12] RAL-UZ 205: Vergabegrundlagen für das Umweltzeichen Blauer Engel für Bürogeräte mit Druckfunktion. Ausg. 2017. Bonn: RAL gGmbH 2017.
- [13] AGÖF-Orientierungswerte für flüchtige organische Verbindungen in der Raumluft. Aktualisierte Fassung vom 28. November 2013. Hrsg.: Arbeitsgemeinschaft Ökologischer Forschungsinstitute (AGÖF) e. V. Springe-Eldagsen 2013.
- [14] DGUV Information 202-103: 3D-Tischdrucker in Schulen. 2019. Hrsg.: Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e. V. (DGUV), Berlin 2019.
- [15] Emissionen von Laserdruckern und Kopiergeräten. Hrsg.: Berufsgenossenschaft EnergieTextil Elektro (BG ETEM), Köln 2018.

Dr. rer. nat. Renate Beisser,
Dipl.-Chem. Silke Werner,
Dipl.-Ing. Birgit Heinrich,
Dipl.-Ing. Johannes Pelzer,
 Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.