

Freisetzung ultrafeiner Stube bei der mechanischen Bearbeitung von Nanokompositen

A. Hellmann, K. Schmidt, S. Ripperger, M. Berges

Zusammenfassung In der vorliegenden Arbeit wird das Schleifen von Nanokompositen hinsichtlich der Freisetzung von ultrafeinen Partikeln untersucht. Als Testmaterial dient Epoxidharz mit Carbon Nanotubes (CNT), das von Hand mit einer handelsüblichen Doppel-Schleifmaschine bearbeitet wird. Im freigesetzten Staub wird die Partikelanzahlkonzentration und -größenverteilung vermessen, unter besonderer Berücksichtigung der CNT. Für die Messungen wurden ein Scanning Mobility Particle Sizer und ein Condensation Particle Sizer verwendet. Die Partikelabscheidung erfolgte über einen Nano Aerosol Sampler und einen Electrical Low Pressure Impactor. Hierbei zeigte sich, dass der gröſste Anteil der gemessenen Partikelanzahlkonzentration während des und nach dem Schleifen im submikronen Bereich lag. Freigesetzte Partikel aus dem verwendeten Material mit CNT wiesen vereinzelte CNT-Enden an der Oberfläche der Partikel auf. Bei reinem Epoxidharz konnte dies nicht beobachtet werden. Eine mögliche Freisetzung einzelner freier CNT-Fasern wurde nicht festgestellt.

Release of ultrafine dusts during the machining of nanocomposites

Abstract The present study investigates the release of ultrafine particles during the grinding of nanocomposites. Used as the test material was epoxy resin with carbon nanotubes (CNTs), which was machined by hand on a commercially available double grinder. The particle number concentration and size distribution of the released dust were measured, with special consideration given to CNTs. A scanning mobility particle sizer and a condensation particle sizer were used for measurements. Particle separation was performed with a nano-aerosol sampler and an electrical low pressure impactor. The results showed that the largest fraction of the measured particle number concentration during and after grinding was in the submicron range. Released particles of the employed material with CNTs revealed isolated CNT-ends on the surfaces of the particles. This phenomenon was not observed with pure epoxy resin. The possible release of individual free CNT fibres was not detected.

1 Einleitung

Nanoobjekte, die mindestens in einer Dimension eine Abmessung im Bereich von 10 bis 100 nm aufweisen, werden polymeren Werkstoffen bei der Verarbeitung zunehmend als Verstärkungsstoffe zugesetzt. Durch den Zusatz entstehen sog. Nanoverbundwerkstoffe oder Nanokomposite, die gegenüber den reinen polymeren Werkstoffen verbesserte Festigkeitsparameter aufweisen. Als Verstärkungsstoffe mit

Primärpartikelgrößen im Größenbereich von 10 bis 100 nm werden u. a. Titanoxid (TiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Zirkonoxid (ZrO_2) und Siliciumdioxid (SiO_2) verwendet. Auch durch die Einarbeitung von Carbon Nanotubes (CNT) werden polymeren Werkstoffe deutlich verstärkt. Bei Flügeln für Windräder werden infolge der Festigkeitserhöhung die notwendigen Querschnittsflächen reduziert, sodass sich daraus auch Gewichtseinsparungen ergeben, was die Eigenbelastung der Flügel verringert. Der Zusatz von CNT erhöht außerdem die elektrische Leitfähigkeit. Damit solche Verbesserungen eintreten, ist es notwendig, dass

- die Agglomerate bzw. Verbünde, die sich in den Verstärkungsstoffen ausbilden, weitgehend in die einzelnen Nanoobjekte aufgebrochen werden,
- die einzelnen Objekte möglichst gleichmäßig im polymeren Material verteilt und
- die Objekte vollständig von dem polymeren Material benetzt werden.

Da Nanoobjekte bevorzugt als Agglomerate oder Aggregate vorliegen (siehe Beitrag auf S. 458 ff. in diesem Heft), ist die möglichst weitgehende Erfüllung der oben genannten Forderungen noch Gegenstand von Entwicklungen. Zur Dispergierung der Objekte in hoch viskosen Flüssigkeiten bzw. Schmelzen werden u. a. die in der Mechanischen Verfahrenstechnik bekannten Zerteil- und Dispergiersysteme, wie z. B. Dissolver, Kolloidmühlen, Rührwerks-Kugelmühlen [1] und Ultraschalldispergierer [2] untersucht und eingesetzt. Im Zusammenhang mit arbeits- und umweltschutzrelevanten Themen ist es wichtig, Antworten auf folgende Fragen zu finden:

- Können einzelne Nanoobjekte aus Nanokompositen freigesetzt werden?
 - Wenn nein, welche Größe und Struktur haben die freigesetzten Partikelverbunde?
 - Falls ja, wie schnell agglomerieren die Nanoobjekte zu Partikelverbunden?
 - Können sinnvolle Testprozeduren entwickelt werden, mit denen sich das Freisetzungspotenzial erfassen lässt?
- Denkbare Prozesse, die eine Freisetzung von Nanoobjekten bewirken, sind:
- Alterungs- bzw. Verwitterungsprozesse, die Zersetzungsreaktionen in der oberflächennahen Kunststoffmatrix bewirken können, sodass die fein zerteilten Nanoobjekte freigelegt werden. So können z. B. Kunststoffoberflächen infolge starker Sonneneinstrahlung spröde, brüchig und rissig werden. Einwirkung von Säuren (z. B. saurem Regen) und anderen Chemikalien können diese ungünstigen Veränderungen noch verstärken.
 - mikromechanische Beanspruchungsprozesse während der Nutzung der Produkte, wie sie z. B. beim Gleit- und Rollreiben in den oberflächennahen beanspruchten Zonen auftreten,
 - mechanische Bearbeitungsprozesse, wie z. B. Sägen, Fräsen, Bohren und Schleifen.

M. Sc. Albert Hellmann, Dr.-Ing. Kilian Schmidt,
Prof. Dr.-Ing. Siegfried Ripperger,

Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik,
Technische Universität Kaiserslautern.

Dr. rer. nat. Markus Berges,

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.

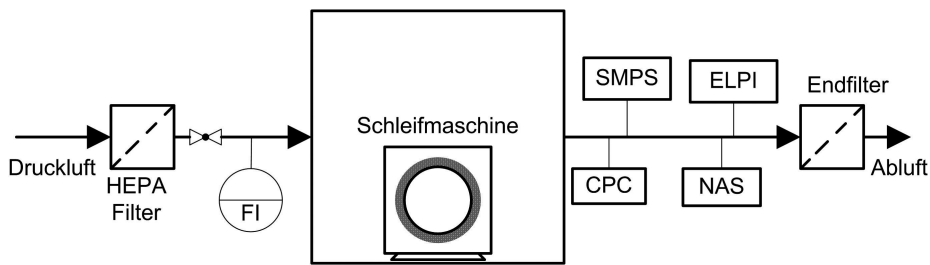


Bild 1. Schematischer Versuchsaufbau. FI: Durchflussmesser

Das langfristige Verhalten von Nanoverbundwerkstoffen ist auch im Zusammenhang mit Nutzung und Entsorgung der daraus hergestellten Produkte von Interesse.

Die Charakterisierung von freigesetzten Partikeln, die durch mechanische Bearbeitung von Nanoverbundwerkstoffen entstehen, ist bereits Gegenstand einiger wissenschaftlicher Untersuchungen. *Vorbau* et al. [3] verwendeten für ihre Tests das Abriebprüfgerät Taber Abraser. *Göhler* et al. [4] haben einen Prüfstand mit einem rotierenden zylindrischen Schleifelement aufgebaut, das unter der zu prüfenden beschichteten Oberfläche entlang geführt werden konnten. *Wohlleben* et al. [5] experimentierten mit einem Taber Abraser, einem Scheibenschleifer und einem UV-Strahler. Weiterhin testeten sie eine Reihe verschiedener Nanokomposite. *Stahlmecke* et al. [6] haben die Partikelfreisetzung bei der Bearbeitung der Materialien mit elektrisch betriebenen Handwerkzeugen untersucht. *Golanski* et al. [7] untersuchten ebenfalls die Partikelfreisetzung von Nanokompositen mit verschiedenen Bearbeitungsmethoden.

Bei all diesen Arbeiten wurde die Partikelgrößenverteilung des erzeugten Aerosols mit einem Aerodynamic Particle Sizer (APS), Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) oder Fast Mobility Particle Sizer (FMPS) durchgeführt. Die Gesamtanzahlkonzentration wurde mit einem Condensation Particle Counter (CPC) bestimmt. *Kuhlbusch* et al. [8] geben einen umfassenden Überblick über die wissenschaftlichen Arbeiten, die zu dem Thema bislang veröffentlicht wurden, insbesondere über die angewendeten Messmethoden und untersuchten Stoffsysteme.

Es wurde festgestellt, dass im Fall von Nanokompositen die Nanopartikel überwiegend im Verbund mit dem Material der Matrix freigesetzt werden. Außerdem stellte man fest, dass sich die freigesetzten Partikel bei einem Nanoverbundwerkstoff und einem Werkstoff ohne Verstärkungspartikel in Form, Größe und Anzahl unterscheiden.

2 Eigene Untersuchungen

Um die mögliche Partikelgrößenverteilung, Partikelkonzentration und insbesondere die möglichen Formen und Strukturen von freigesetzten Partikeln aus Nanoverbundmaterialien mit CNT näher zu untersuchen, wurden ein Versuchsaufbau mit einer handelsüblichen Doppel-Schleifmaschine errichtet und manuelle Schleifversuche durchgeführt. Das Schleifen mit Schleifscheiben zählt zu den spanenden Abtragverfahren mit Schneiden, entsprechend der jeweiligen Form der harten Körner der Schleifscheibe. Dabei wird – je nach Anpressdruck, Schleifscheibenaufbau, -topografie und -drehzahl – eine mehr oder weniger große Masse an Material abgetragen und fein in der Luft dispergiert. Je nach Ausführung der Schleifmaschine, der Absaugung und der Art des Arbeitsablaufs kann die ausführende Person dem er-

zeugten Aerosol direkt ausgesetzt sein. Um die Arbeitssicherheit zu beurteilen, sind daher Angaben zur Anzahlkonzentration, zur Größenverteilung und zur Gestalt der luftgetragenen Partikel notwendig.

3 Versuchsaufbau

Die Partikelgenerierung durch Schleifen findet in einer abgedichteten Glovebox statt, in der die Doppel-Schleifmaschine angebracht ist. Innerhalb der Box können verschiedene Materialproben manuell bearbeitet werden. Zum Austrag der freigesetzten Partikel wird ein Luftstrom zu- und abgeführt. Hierzu wird Druckluft, die zuvor einen Adsorber und einen Feinfilter passiert hat, aus dem Druckluftnetz entnommen und zur Endreinigung durch einen HEPA-Filter (HEPA, High Efficiency Particulate Airfilter) geleitet. Mit dem nun nahezu partikelfreien Luftstrom werden die nachfolgenden Geräte versorgt.

Mit dem Teilstrom, der die Glovebox durchströmt, wird ein Teil der partikelbeladenen Luft abgeführt. Über eine Probenahme werden die einzelnen Messgeräte versorgt. Dabei handelt es sich in der Regel um einen Condensation Particle Counter (CPC, Model 3022 und 3775, Fa. TSI), einen Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, Model 3934, Fa. TSI), einen Nano Aerosol Sampler (NAS, Model 3089, Fa. TSI) und ein Elektrometer (Model 3068B, Fa. TSI). Die Einstellung des jeweils notwendigen Luftstroms mit 3 bzw. 32 l·min⁻¹ (Abscheidung mit dem NAS bzw. ELPI, Fa. Dekati) erfolgt mit einem Flowmeter (Model 4043, Fa. TSI). Das überschüssige Aerosol wird über einen Endfilter abgeleitet. **Bild 1** zeigt ein vereinfachtes Schema des Versuchsaufbaus.

4 Verwendete Materialien

Bei den hier vorgestellten Versuchen wurden Proben aus Epoxidharz (EH) geschliffen. Einige der Proben waren mit Multi Walled Carbon Nanotubes (MWCNT, Baytubes® C 150 P) mit einem Anteil von 0,5 Vol.-% verstärkt. Ein Einzel-faden der CNT hat einen Außendurchmesser im Bereich von 5 bis 20 nm und kann über 10 µm lang sein. Die CNT wurden in einem aufwendigen mehrstufigen Verfahren im Epoxidharz möglichst fein verteilt. Dabei erhält das Probenmaterial mit CNT eine schwarze Färbung. Wird hingegen ein Metall oder eine Metalllegierung mit CNT versetzt, so zeigen sich keinerlei eindeutige optische Veränderungen.

5 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Vor den eigentlichen Versuchen wurde die Dichtigkeit der Box überprüft. Außerdem wurde geprüft, in welchem Umfang Partikel von der laufenden Schleifmaschine ohne Schleifvorgang freigesetzt werden. Hierzu wurde zunächst die Box mit der aufbereiteten Luft durchströmt und die Schleifmaschine gestartet. Bei einem Vorversuch wurde die Partikelanzahlkonzentration innerhalb der Box und in der Abströmleitung jeweils mit einem CPC gemessen. In **Bild 2** ist ein zeitlicher Verlauf der gemessenen Gesamt-Partikelanzahlkonzentration aufgetragen.

Zunächst ist die Schleifmaschine ausgeschaltet. Es ist zu erkennen, dass vorhandene Partikel aufgrund der Durchströ-

mung der Glovebox mit der aufbereiteten Luft ausgetragen werden und die Partikelanzahlkonzentration auf nahezu Null abfällt. Nach dem Einschalten der Schleifmaschine ist ein Konzentrationsprung auf 12 Partikel/cm⁵ zu verzeichnen, der jedoch aufgrund der Luftdurchströmung wieder abfällt. Bezüglich der Position der Probenahme zeigen sich keine signifikanten Unterschiede. Nachdem wieder eine sehr niedrige Partikelkonzentration erreicht wurde, beginnt der eigentliche Schleifversuch. Hierbei wird von Hand eine Probe kurzzeitig und wiederholt an die rotierende Schleifscheibe gedrückt. Der dabei ermittelte Verlauf der Partikelkonzentration ist in Bild 3 dargestellt. In den mit „HEPA-Filter“ bezeichneten Zeitspannen wurde nicht geschliffen. Man erkennt, dass bereits in einem sehr kurzen Schleifintervall eine hohe Partikelkonzentration erreicht wird. Beim Schleifen wurde darauf geachtet, dass sich das Material nicht durch Temperatureinflüsse stark verändert und die Partikelkonzentration noch innerhalb des Messbereiches des CPC liegt, der bei 10⁷ Partikeln/cm⁵ endet. In dem in Bild 3 mit „EH“ gekennzeichneten Intervall wurde eine Probe aus reinem Epoxid geschliffen, im mit „EH + CNT“ gekennzeichneten Intervall eine mit CNT verstärkte Epoxidharzprobe. Beim Schleifen des Materials zeigt sich ein erhöhtes Partikelauftreten je nach Art der oben erwähnten Parameter des Schleifvorgangs. In Bild 4 werden die gemessenen Partikelgrößenverteilungen (SMPS) nach Beendigung des Schleifvorgangs dargestellt. Aufgetragen ist die Partikelanzahlkonzentration über der Zeit. In dem Unterdigramm ist die Partikelanzahlkonzentration logarithmisch über der Partikelgröße für drei Zeitpunkte dargestellt. Über den gesamten Messbereich des SMPS wurden Partikel detektiert. Der Modalwert des Partikeldurchmessers beträgt etwa 30 nm. Der Abfall der Partikelkonzentration erfolgt aufgrund des Verdünnungsluftstroms, der Sedimentation und der Koagulation innerhalb der Glove-Box. Während des Schleifprozesses werden generierte Partikel mit einem NAS abgeschieden (Abscheidendauer: bis 5 min, Luftvolumenstrom: 1,5 l·min⁻¹, Elektrodenspannung: ca. 9,4 kV). Die abgeschiedenen Partikel wurden anschließend unter einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Bild 5 zeigt entsprechende REM-Aufnahmen. Aus den Aufnahmen ist zu erkennen, dass bei der Probenahme während des Schleifens auch Partikel > 1 µm abgeschieden wurden. Anzahlbezogen sind diese allerdings gegenüber den vielen submikronen Partikeln vernachlässigbar. Für Partikel aus Kompositen mit CNT sind freiliegende Faserenden, die aus den Partikeln herausragen, zu erkennen. Ohne den CNT-Zusatz konnten keine Partikel mit freiliegenden oder faserähnlichen Strukturen gefunden werden.

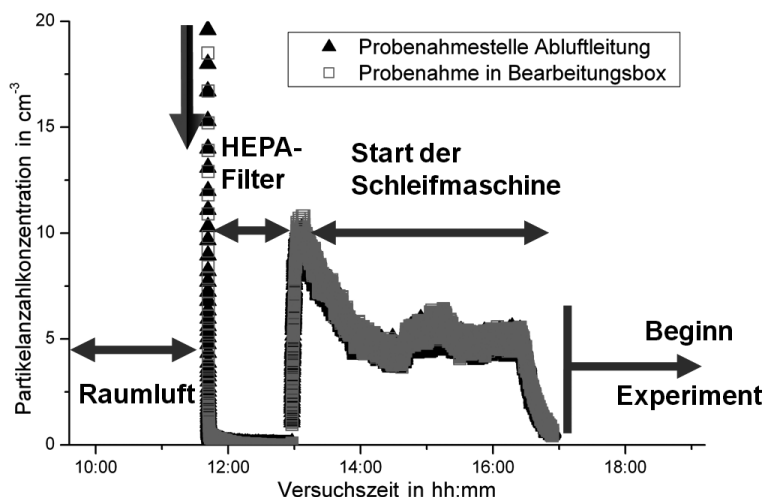


Bild 2. Zeitlicher Verlauf der Partikelkonzentration während des Vorversuchs.

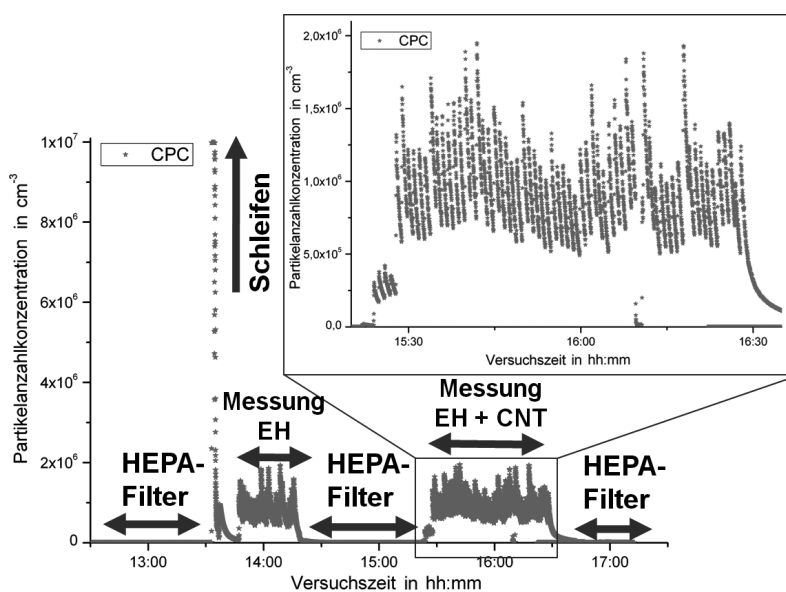


Bild 3. Gesamtpartikelanzahlkonzentration gemessen während des Schleifens von reinem und mit CNT versetztem Material.

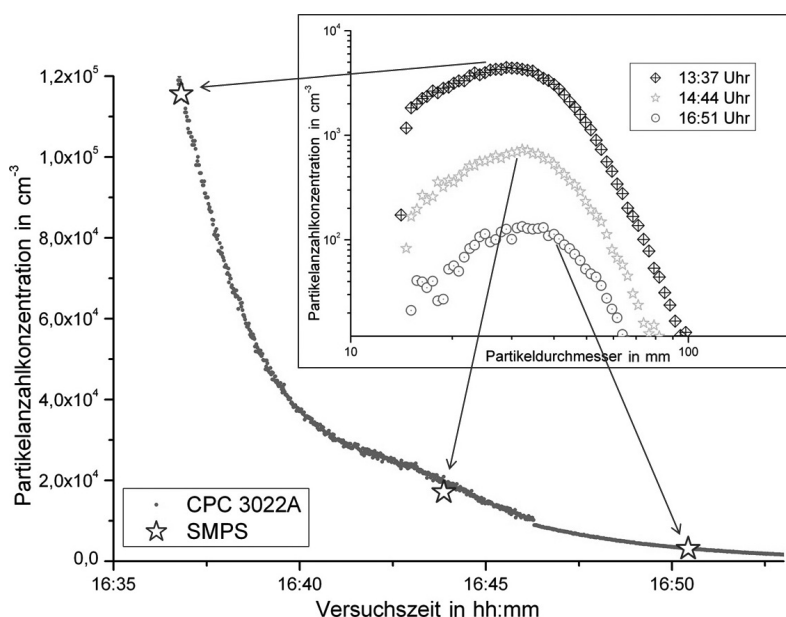


Bild 4. Mit dem SMPS gemessene Partikelgrößenverteilung während des Spülvorgangs nach dem Schleifen.

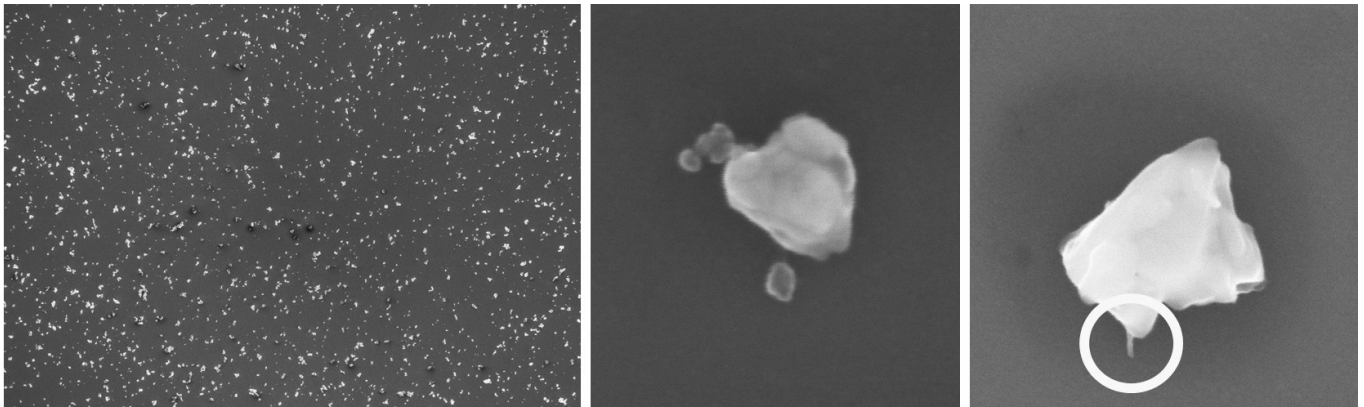


Bild 5. REM-Aufnahmen einer Epoxidharzpartikelverteilung (links) und einzelner Partikeln ohne (Mitte) und mit CNT (rechts).

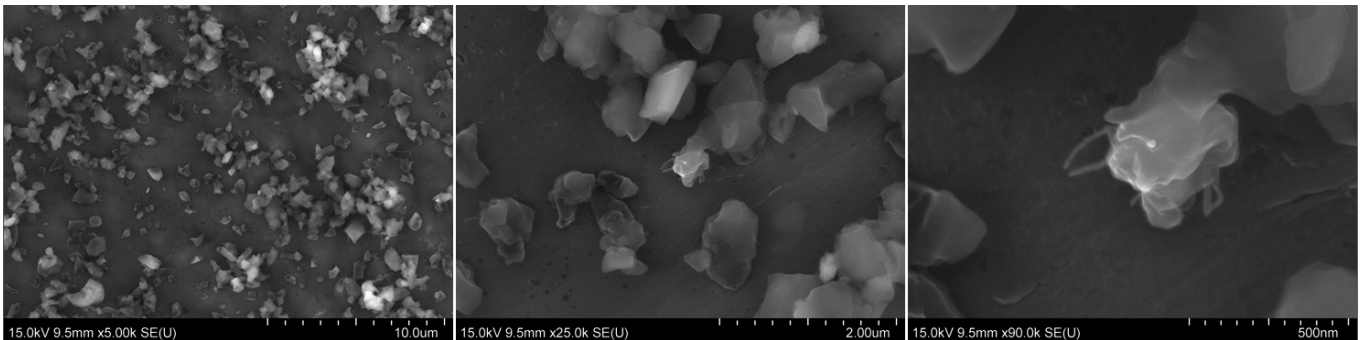


Bild 6. REM-Aufnahmen von Epoxidharzpartikeln mit CNT auf Aluminiumfolie bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Neben der Abscheidung mit dem NAS wurde auch ein Kaskadenimpaktor (ELPI, Electrical Low Pressure Impactor, Fa. Dekati) zur Abscheidung der Partikel verwendet. Dadurch konnte ein größerer Probenahmevolumenstrom von $30 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ aus der Glove-Box realisiert werden, der direkt durch den Impaktor geleitet wurde. So wurde erreicht, dass alle Stufen des Impaktors ausreichend mit Partikeln der zugehörigen Größe beaufschlagt wurden. Die Partikel wurden auf Aluminiumfolien abgeschieden und mittels

REM untersucht. In **Bild 6** ist eine Bildfolge mit 5 000-, 25 000- und 90 000-facher Vergrößerung von abgeschiedenen Partikeln, die beim Schleifen einer mit CNT verstärkten Epoxidharzprobe generiert wurden, aufgetragen. Ab einer Vergrößerung von $> 50\,000$ sind vereinzelte CNT an Epoxidharzpartikeln zu erkennen. Separate oder freiliegende einzelne CNT wurden nicht gefunden. Die toxikologische Bewertung dieser Partikelformen steht noch aus.

Literatur

- [1] Englert, M.: Einfluss mechanischer Dispergiervverfahren auf Struktur und Eigenschaft duroplastischer Nanoverbundwerkstoffe. Dissertation Technische Universität Kaiserslautern 2009.
- [2] Bittmann, B.-A.: Ultraschalldispersion von anorganischen Nanopartikeln in Epoxidharz und Charakterisierung der resultierenden Werkstoffeigenschaften. Dissertation Technische Universität Kaiserslautern 2008.
- [3] Vorbau, M.; Hillemann, L.; Stintz, M.: Method for the characterization of the abrasion induced nanoparticle release into air from surface coatings. *Aerosol Sci.* 40 (2009), S. 209-217.
- [4] Göhler, D.; Stintz, M.; Hillemann, L.; Vorbau, M.: Characterization of nanoparticle release from surface coatings by the simulation of a sanding process. *Ann. Occup. Hyg.* 54 (2010) Nr. 6, S. 615-624.
- [5] Wohlleben, W.; Brill, S.; Meier, M. W.; Mertler, M.; Cox, G.; Hirth, S.; von Vacano, B.; Strauss, V.; Treumann, S.; Wiench, K.; Ma-Hock, L.; Landsiedel, R.: On the lifecycle of nanocomposites: comparing released fragments and their in-vivo hazards from three release mechanisms and four nanocomposites. *Small* (2011) Nr. 7, S. 2384-2395.
- [6] Stahlmecke, B.; Romazanov, J.; Asbach, C.; Fissan, H.; Kuhlbusch, T.: Investigations on (Nano-)particle release during mechanical treatment of different composite materials. European Aerosol Conference, Manchester, 2011. www.eac2011.com/scientific-programme
- [7] Golanski, L.; Guiot, A.; Pras, M.; Tardif, F.: Release-ability of nano fillers from different nanomaterials. European Aerosol Conference, Manchester, 2011. www.eac2011.com/scientific-programme
- [8] Kuhlbusch, T.; Asbach, A.; Fissan, H.; Göhler, D.; Stintz, M.: Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review. Part. *Fibre Toxicol.* (2011) Nr. 8, S. 22.