



BAM, BTS, RWTH

Carb **LifeCycle**

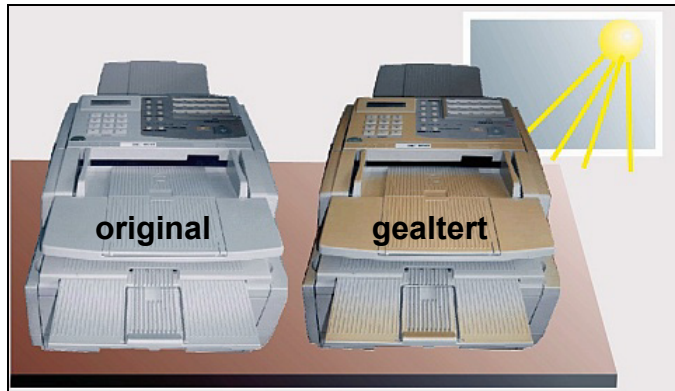
***Untersuchungen zur witterungsbedingten
Partikelfreisetzung aus CNT-Compositen***

S. Rhiem, A. Schaeffer (RWTH Aachen)

V. Wachtendorf, A.-K. Barthel, H. Sturm, A. Meyer-Plath (BAM),

A. Schwiegelshohn, W. Rauth, M. Voetz (BTS)

Typische Bewitterungseffekte



Vergilbung



Kreidung

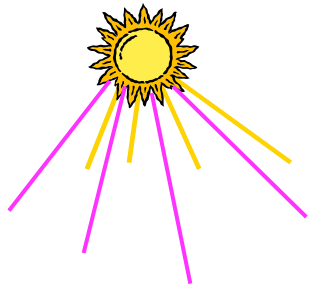


Rissbildung



Delamination

Beanspruchungsfaktoren



UV:
initiiert Photo-
Abbau:
Photolyse
Radikalbildung



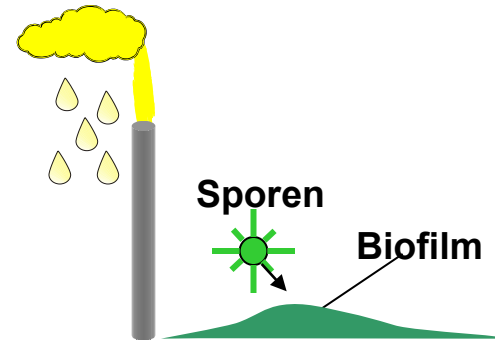
O₂:
Oxi-
dation



Temperatur:
+Reaktions-
geschwindigkeit
Migration von
Additiven



Regen, Luftfeuchte:
Hydrolyse, Extraktion,
Mechanische Spannung,
Delamination



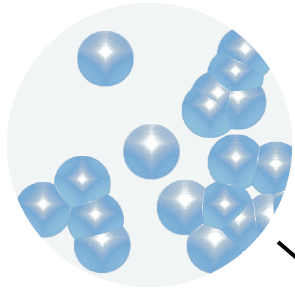
Saurer Regen,
Mikroorganismen:
Hydrolyse, chem.
Reaktionen



- Beanspruchung wirkt auf Polymer, NP, Stabilisatoren, andere Additive /Füllstoffe
- Synergismen und Antagonismen in den Effekten zwischen Bewitterungsparametern.

Degradation von CNT-Compositen unter Bewitterung

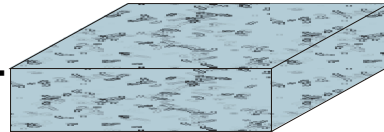
Polymer P (PC / PA / PE)
+ Additive



CNT

T

Composit



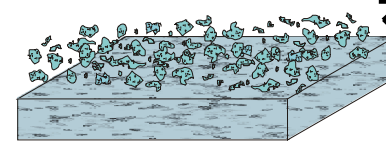
Bewitterung

UV, O₂, Regen / Feuchte,
Temperatur

Polymer
Abbau

Verarbeitung,
Gebrauch

Bruchstücke:
(P'+CNT), P',
CNT



?

Luft

Wasser

Boden

Produkt Lebenszyklus

Proben

1. CNT-Composite Bayer (Platten)

- | | | |
|----------------|---------------------|-----------------------|
| – Polyamid | (PA6 Durethan B29 | + 0%, 5 %, 7,5 % CNT) |
| – Polycarbonat | (PC Makrolon 2605 | + 0%, 5 %, 7,5 % CNT) |
| – Polyethylen | (PE-HD Lupolen 4261 | + 0%, 5 %, 7,5 % CNT) |

2. Modellsysteme

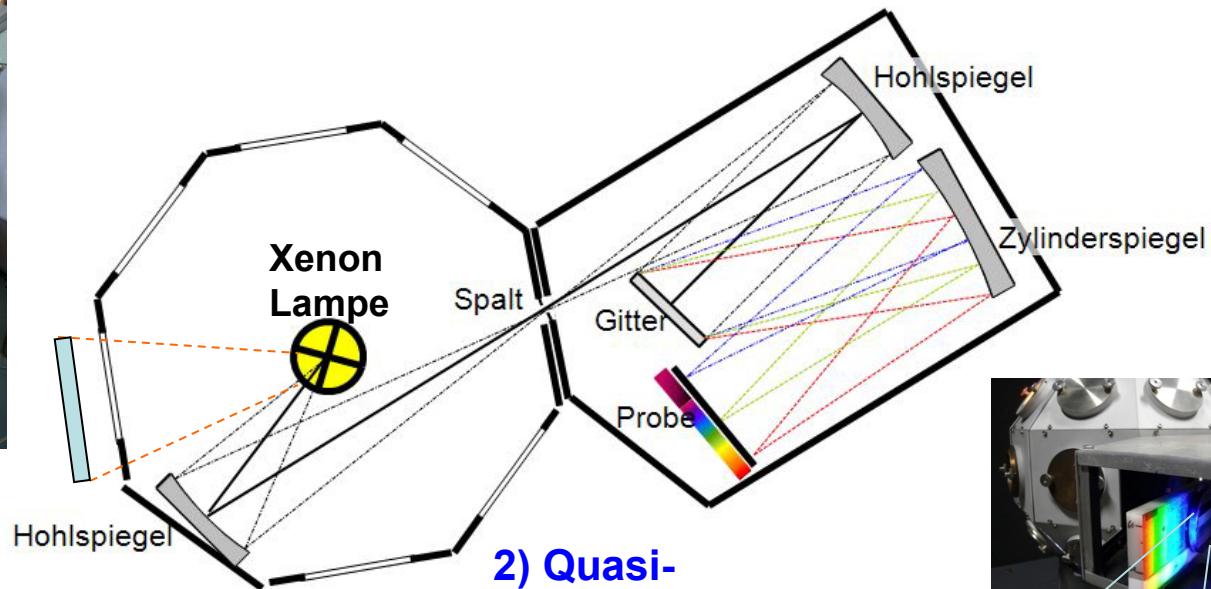
- freitragende gegossene Folien (PC, PMMA, PS) mit variiertem CNT-Gehalt.

Spektrale und (Wellenlängen-)integrale Bestrahlung



**1) Integrale
Bestrahlung
hinter
Kantenfiltern**

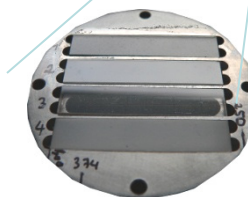
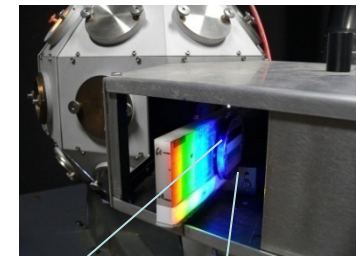
geschlossene
Probenkammer



**2) Quasi-
Monochromatische
Bestrahlung**

Spektrale Auflösung →
Ortsauflösung

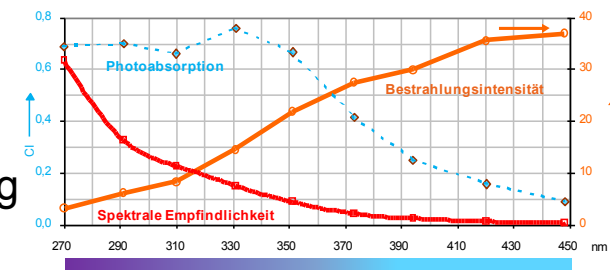
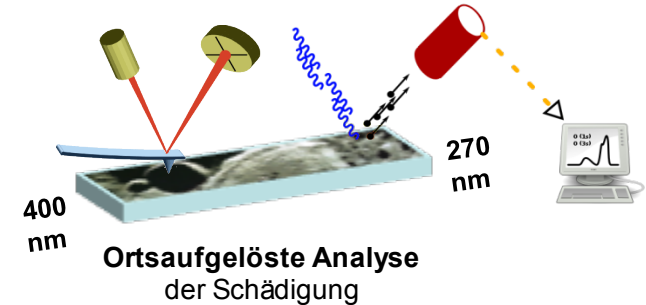
Dispersion 4 nm / mm 400 nm 270 nm



Probe 1
Probe 2
Probe 3
Probe 4

Analyse der Effekte

- Bestimmung von Materialschädigungen
 - Chemische Analysen (XPS, FTIR)
 - Morphologie, Rauigkeit und Rissbildung (REM, AFM)
- Aussagen zur Qualität der CNT-Einbindung in die Matrix
 - Suche nach freigelegten CNT (REM, AFM)
 - Untersuchungen zur lokalen Steifigkeit (AFM)
 - Untersuchungen zur lokalen Leitfähigkeit der Probe (EBIC)
- Abschätzung von Materialverlusten
 - Topographieanalysen um Höhenstandards (Metallinseln) herum
- Verständnis für photo(de)stabilisierenden Wirkung von CNT
- Hinweise auf Schädigungsmechanismen durch Differenzierung nach Photonenenergiebereichen



Proben

Polyamid

- PA6 B29 reines Polymer (PA rein)
- CLC-01 PA6 B29 Compound mit 5% CNT (PA + 5% CNT)
- CLC-02 PA6 B29 Compound mit 7.5% CNT (PA + 7,5% CNT)

Polycarbonat

- PC 2605 reines Polymer (PC rein)
- CLC-03 PC 2605 Compound mit 5% CNT (PC + 5% CNT)
- CLC-04 PC 2605 Compound mit 7,5% CNT (PC + 7,5% CNT)

Polyethylen

- Lupolen 4261 AG HDPE reines Polymer (PE rein)
- CLC-05 HDPE Compound mit 5% CNT (PE + 5% CNT)
- CLC-06 HDPE Compound mit 7,5% CNT (PE + 7,5% CNT)

Referenzmaterial

EMPA 840: Überprüfung der Bewitterungsbedingungen durch Farbänderung infolge künstlicher Bewitterung (Ciba® IRGALITH® Orange F2G in Melaminharz)

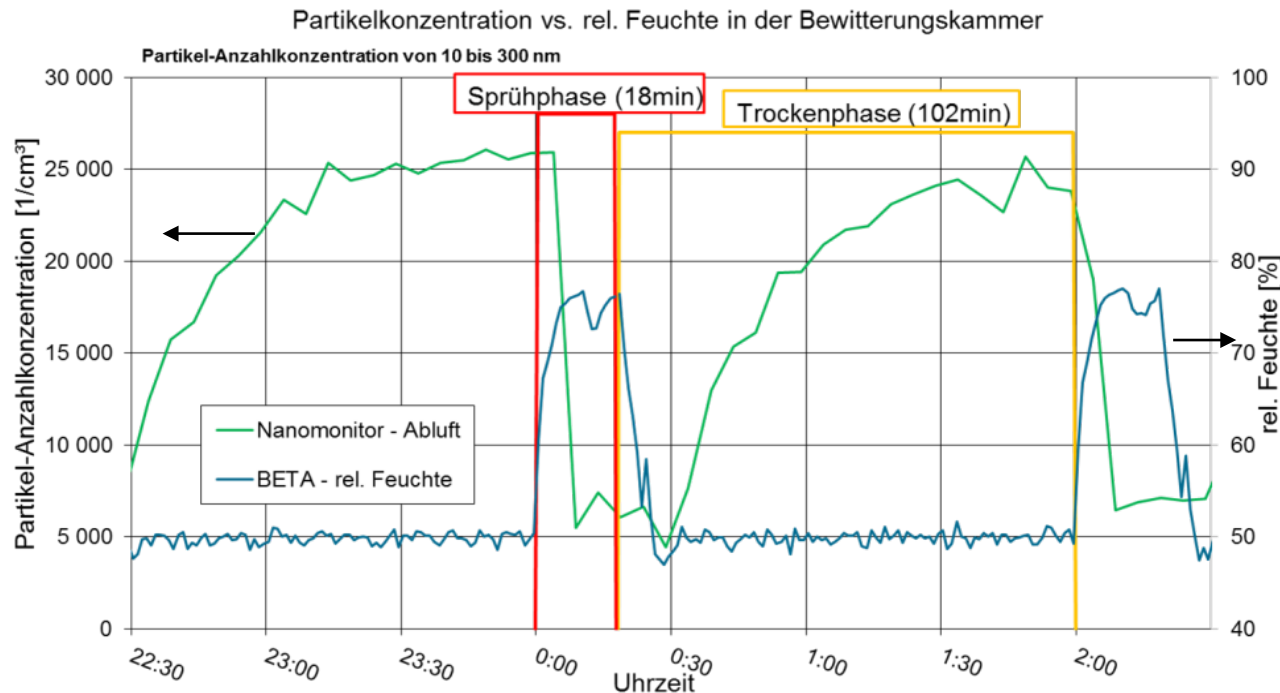
Bewitterungsbedingungen

Kurzbezeichnung: „102:18“, entspricht DIN EN ISO 11341:

- 102 min Belichtung trocken (65°C, 40 - 60% rel. Luftfeuchte),
- 18 min Belichtung mit Sprühwasser Vorderseite,

Bestrahlungsstärke Breitband 300 - 400 nm: 60 W/m², Filter Xenochrom 300

Gerät: modifiziertes Atlas XENONTEST BETA+

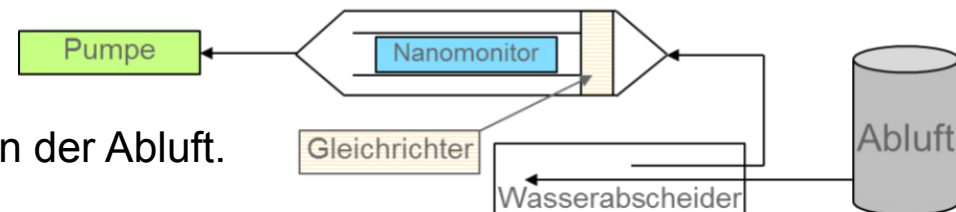


Hepa-Filter Zuluft



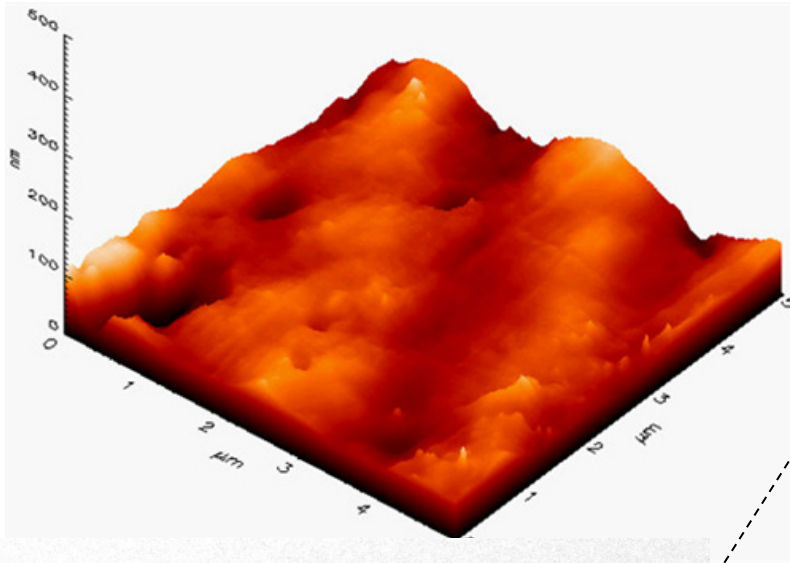
Charakterisierung der Bewitterungseffekte

- Nach jeweils UV-Bestrahlungsdosen von 200 MJ/m² (926h); 300 MJ/m²; 400 MJ/m²; 600 MJ/m²; 800 MJ/m² und 1000 MJ/m² Abmusterung von:
 - Kreidung
 - Glanz
 - Farbe
 - Rauigkeit (AFM; REM; TEM)
 - Oberflächen Chemie (ESCA)
 - Probennahme Abluft für TEM (NAS)
 - Probennahme Wasser (Filterung und REM)
 - Abrieb durch Schleifen
- Kontinuierlich: Messung der NP-Anzahl in der Abluft.



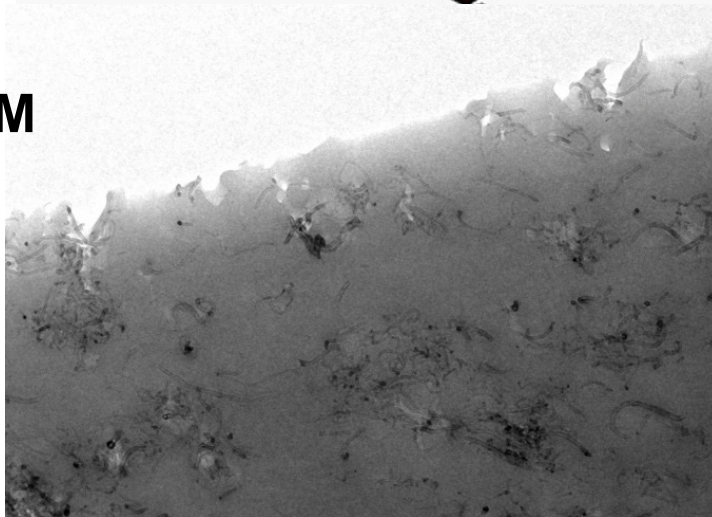
Ausgewählte Ergebnisse

AFM



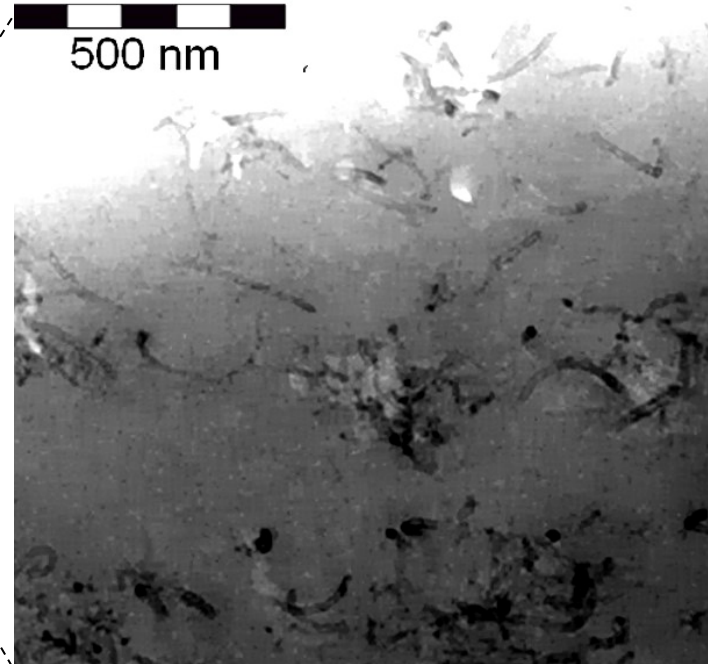
Probe:
unbewittertes
PC + 5 % CNT

TEM



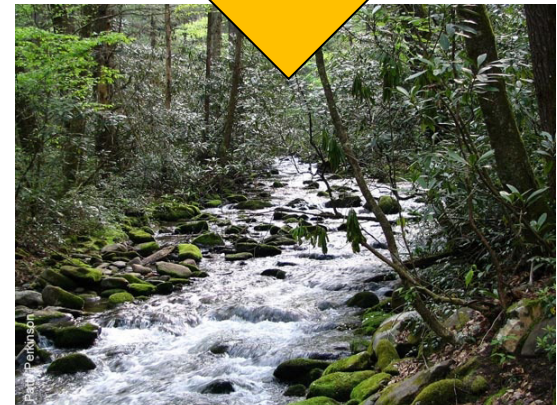
50000 : 1

500 nm

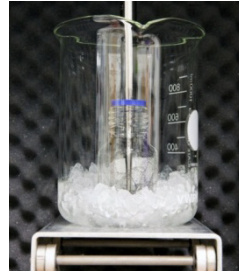
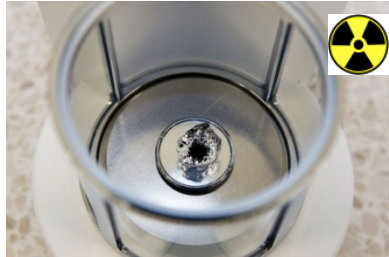


500 nm

- Produkt-Lebenszyklus Analyse
- Quantifizierung der möglichen Nanopartikel - Freisetzung während der simulierten Lebenszeit unter Verwendung radioaktiv markierter (^{14}C -) CNT haltiger Komposite
- Bewertung des Risikos von CNT für Wasserorganismen durch die mögliche Freisetzung von Nanopartikeln infolge des Abbaus von Kompositen, die der Sonnenstrahlung und Feuchte ausgesetzt sind
- Charakterisierung möglicher Bruchstücke und Untersuchung von deren ökotoxikologischem Potential.



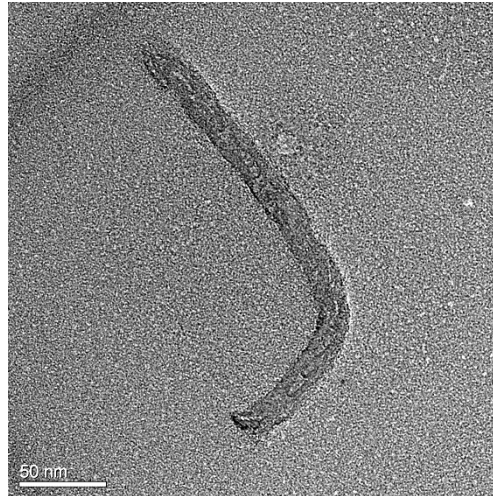
Herstellung von ^{14}C -CNT-haltigen Kompositen



1. Definierte Menge von ^{14}C markierten MWCNT in Chloroform gegeben

2. CNT werden Ultraschall-dispergiert und Polycarbonat (Makrolon® 2805) wird zugegeben

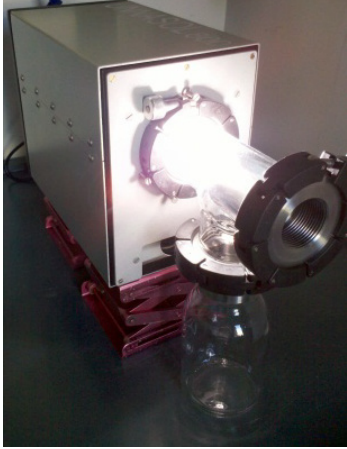
3. Chloroform verdampft in Trockenkammer; Probenplatten werden aufgeschmolzen und anschließend gepresst um eine plane Oberfläche zu erzeugen



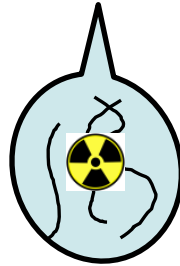
TEM Fotos von Polycarbonat CNT Kompositen vor der Trocknung:

- Auftreten einzelner Nanotubes (rechts) aber auch von
- CNT-Polycarbonat Agglomeraten (links)
- TEM Abbildungen

Bewitterung der Komposite



4. Probenplatten bestrahlt mit UnnaSol 800 Gerät in geschlossener Probenkammer (Simulation der Degradation durch Sonnenstrahlung)

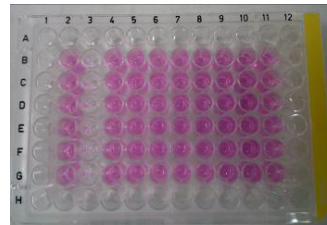


5. Quantifizierung möglicher ^{14}C -CNT Freisetzungen infolge Degradation der Kompositoberflächen und Charakterisierung von Bruchstücken



6. Ökotoxizität Tests an relevanten CNT (Fragment) Konzentrationen, um das mögliche Umweltrisiko zu ermitteln

7. Ökotoxizität Tests mit Langzeitversuchen Zellen um chronisches Schädigungspotential von CNT zu ermitteln





- Proben: CNT-Composite von Bayer + eigene Filme
- Beanspruchung: spektrale + Wellenlängen-integrale Bestrahlung
- Analyse:
 - Bewitterungseffekte: Matrix + freigesetzte Nanopartikel (wellenlängenabhängig),
 - Untersuchung der Schädigungsmechanismen als Funktion der Wellenlänge



Bayer Technology Services

- Proben: CNT-Composite (CNT: 0 %, 5 %, 7,5 %)
- Beanspruchung: normgerechte Bewitterung
- Analyse:
 - Charakterisierung der auftretenden Bewitterungseffekte
 - Nachweis der Nanopartikel in Abluft und Regenwasser



- Proben: Herstellung von PC-CNT-Dünnsfilm-Compositen mit ^{14}C -CNT
- Beanspruchung: Wellenlängen-integrale Bestrahlung
- Analyse:
 - Quantifizierung der Partikelfreisetzung aus den Compositen mittels radioaktiv markierter CNT
 - Bestimmung des ökotoxikologischen Potentials der Eluate und Fragmente

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



Inno.CNT
INNOVATIONSALLIANZ
CARBON NANOTUBES



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung