

Untersuchungen zur Freisetzung von Nanomaterialien aus Kompositen und Pulvern

Christof Asbach¹, Burkhard Stahlmecke¹, Heinz Kaminski¹, Sabine Kreckel¹, Matthias Voetz², Sabine Plitzko³, Matthias Meier⁴, Wendel Wohlleben⁴

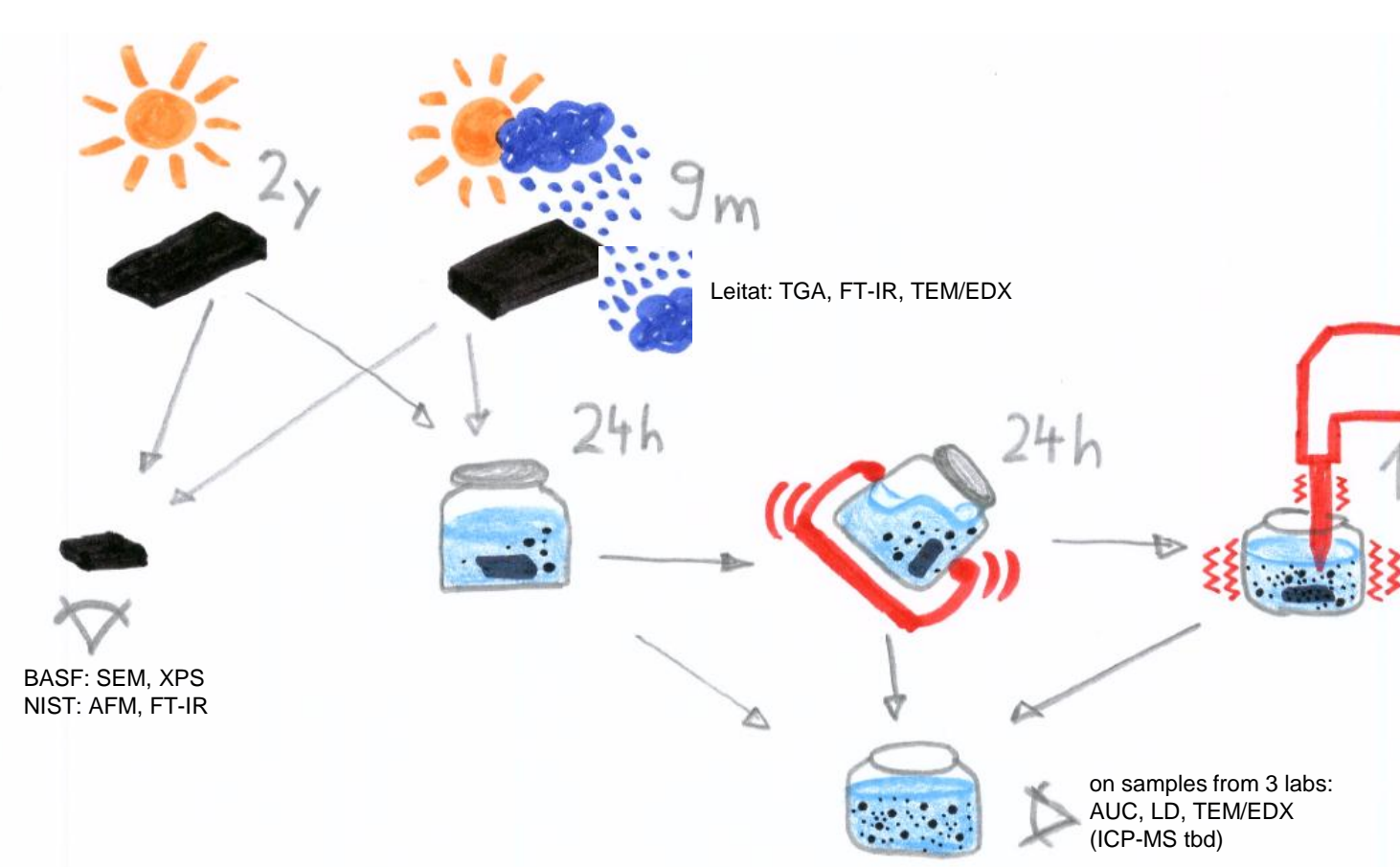
- ¹ Institut für Energie- und Umwelttechnik (IUTA) e.V., Bliersheimer Str. 60, 47229 Duisburg
- ² Bayer Technology Services GmbH, BTS, 51368 Leverkusen
- ³ Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Nöldnerstr. 40-42, 10317 Berlin
- ⁴ BASF SE, 67056 Ludwigshafen

Motivation

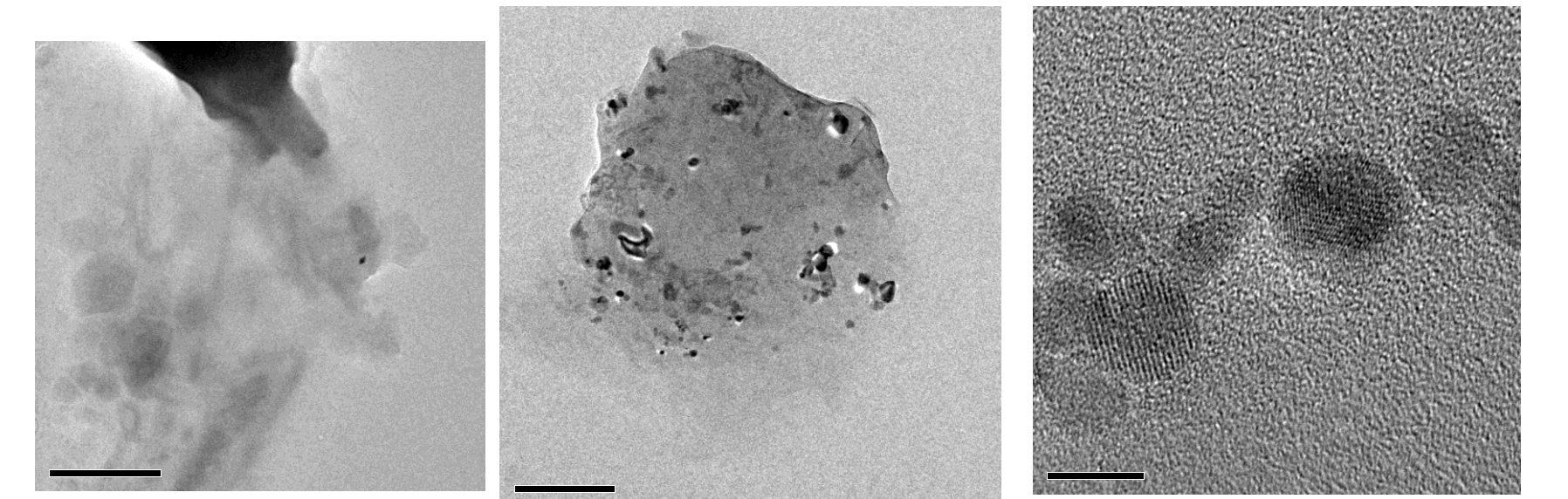
- Nanomaterialien werden in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt.
- Während ihres Lebenszyklus können sie sehr unterschiedlichen Prozessen ausgesetzt sein, die zu einer Freisetzung der eingearbeiteten Nanomaterialien führen können.
- Freisetzung von Nanomaterial ist Grundvoraussetzung für eine spätere Exposition von Mensch oder Umwelt.
- In nanoGEM (AP2) werden daher folgende Freisetzungsszenarien systematisch untersucht: Freisetzung durch Bewitterung und mechanische Beanspruchung von Kompositmaterialien sowie die Staubungsneigung von Pulvern.
- Ziel ist neben einer genauen Erfassung der freigesetzten Nanomaterialien auch eine Vereinheitlichung der Herangehensweise im Hinblick auf eine zukünftige Standardisierung.

Freisetzung durch Bewitterung

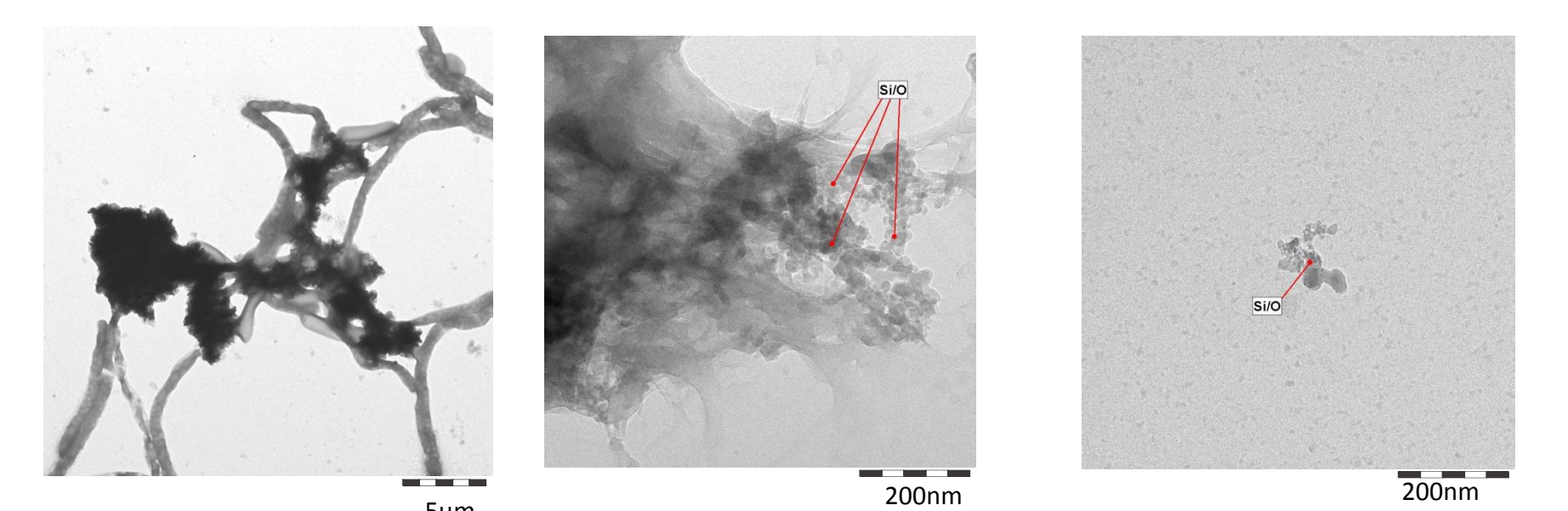
- Die Handhabung beim Konsumenten kann auch zur Bewitterung führen, mit fortgesetzter Benutzung.
- Die Real-Bewitterung ist langwierig; ISO-standardisierte Laborgeräte für UV-Bestrahlung und Beregnung sind auf den Test z.B. von Glanzverlust von Lacken ausgelegt, und bewittern hunderte Proben im selben Gehäuse, daher nicht einfach für den Nachweis einer Freisetzung ins Ablaufwasser verwendbar
- Allianz von nanoGEM mit der Polymer Division des NIST USA und mit Leitat, Spain (Nanopolytox, FP7):
 - Vergleich von spontaner und induzierter Freisetzung (während vs. nach UV)
 - Vergleich von 8x vs. 22x natürlicher UV-Intensität
 - Vergleich von Nachweismethoden
- Sowohl Komposit-Fragmente als auch vereinzelt SiO₂ Partikel werden freigesetzt („Auskreiden“ von Farben)
- Bei SiO₂ nur geringe Abhängigkeit von der Scherenergie
- Ähnliche Mengen und Strukturen von spontaner und induzierter Freisetzung:
 - im Bereich 50 mg/m²/Jahr, integriert über alle Fragment-Typen, gleich für PA und PA+SiO₂



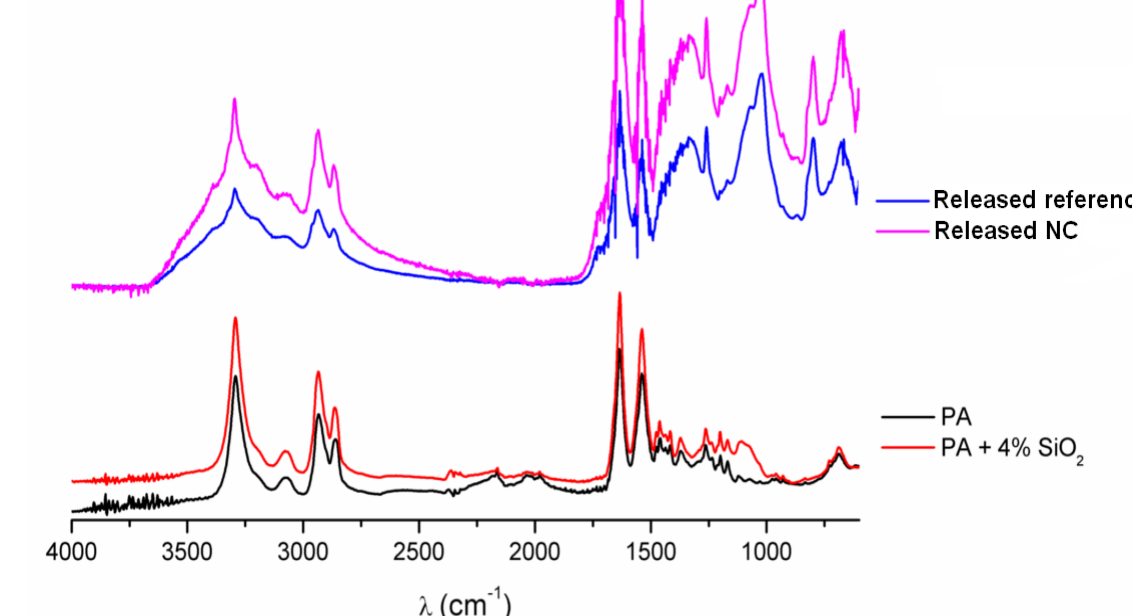
Abgelöste Strukturen während UV+Regen (Leitat, Spain): Ablaufwasser, PA + 4% SiO₂



Abgelöste Strukturen im Schüttler nach UV (BASF): Ablaufwasser, PA + 4% SiO₂



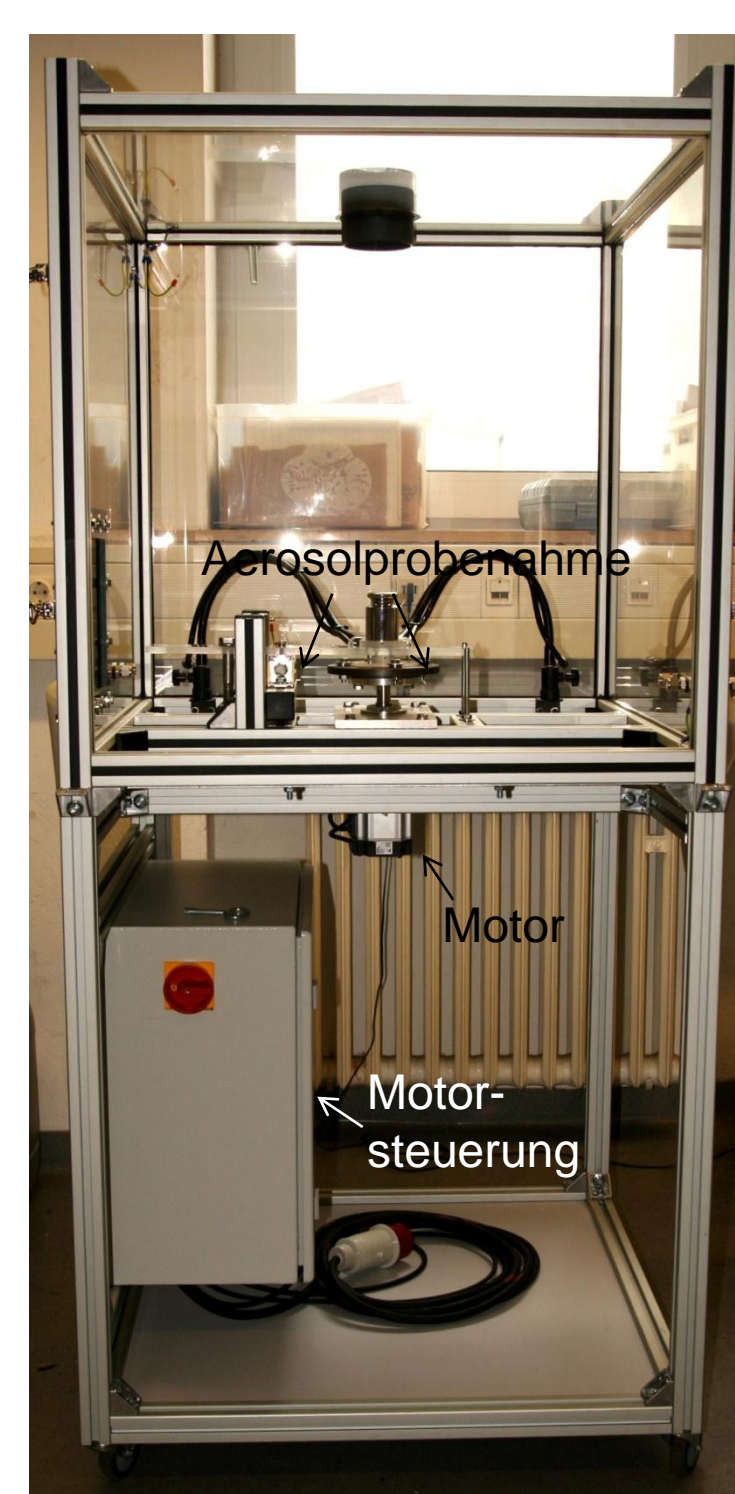
IR-Identifikation von Partikeln im Ablaufwasser: PA



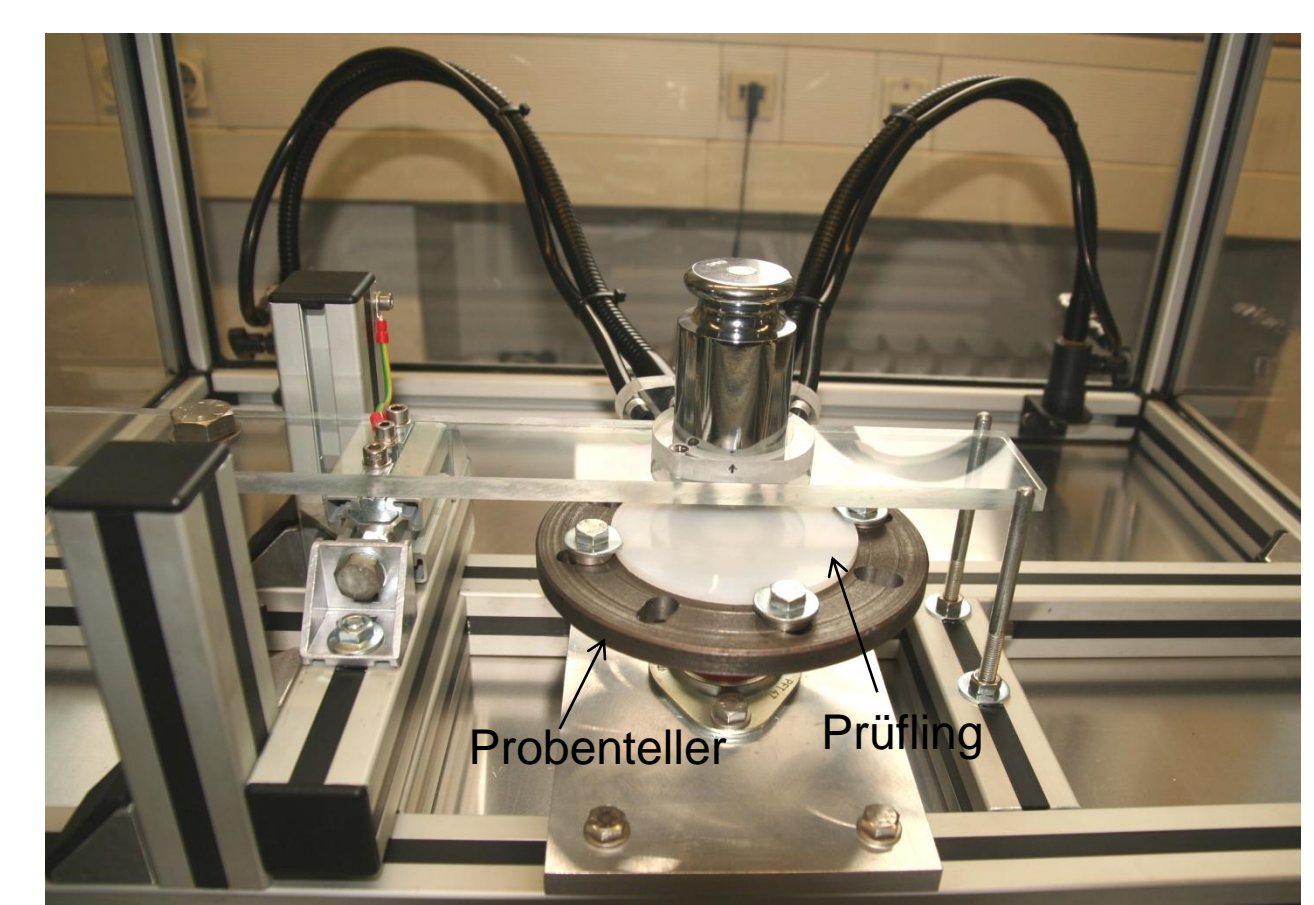
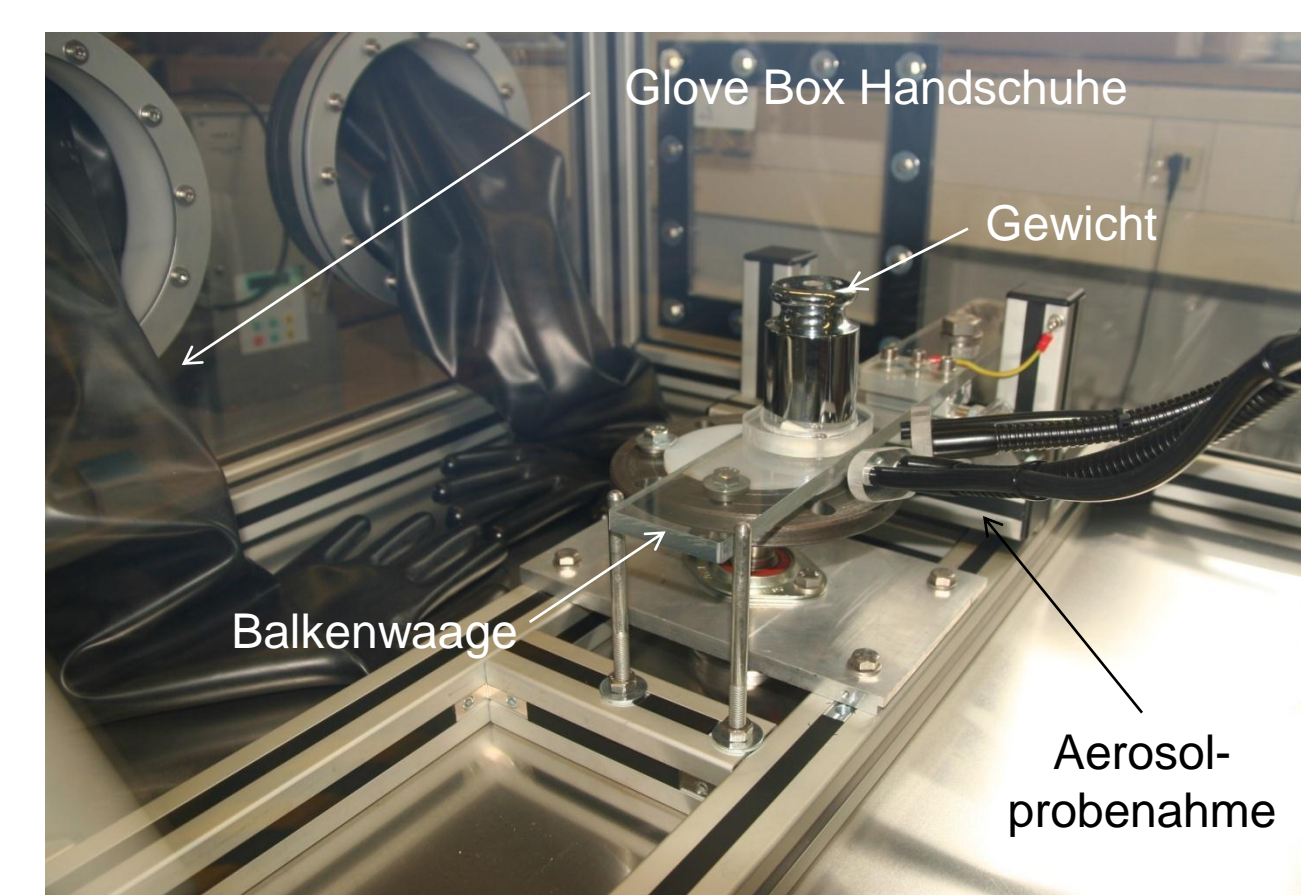
Freisetzung bei mechanischer Beanspruchung

- Nanomaterialien können durch mechanische Beanspruchung aus Kompositmaterialien freigesetzt werden.
- Hierzu zählen u.a. handwerkliche Tätigkeiten, insbesondere das Schleifen von Kompositen, z.B. Lacken.
- In nanoGEM wurden durch BASF, BTS und IUTA drei Versuchsstände aufgebaut, die unter vergleichbaren Bedingungen die Freisetzung beim Schleifen bestimmen können
- Hierin können das Schleifmittel, die Relativgeschwindigkeit zwischen Schleifmittel und Schleifkörper, sowie der Anpressdruck weitgehend frei eingestellt werden
- Die Charakterisierung des freigesetzten Materials erfolgt über etablierte Aerosolmessverfahren (SMPS, APS, CPC) sowie durch Sammlung auf Substraten oder Filtern für anschließende elektronenmikroskopische und chemische (EDX) Analyse

Beispiel: IUTA Prüfstand

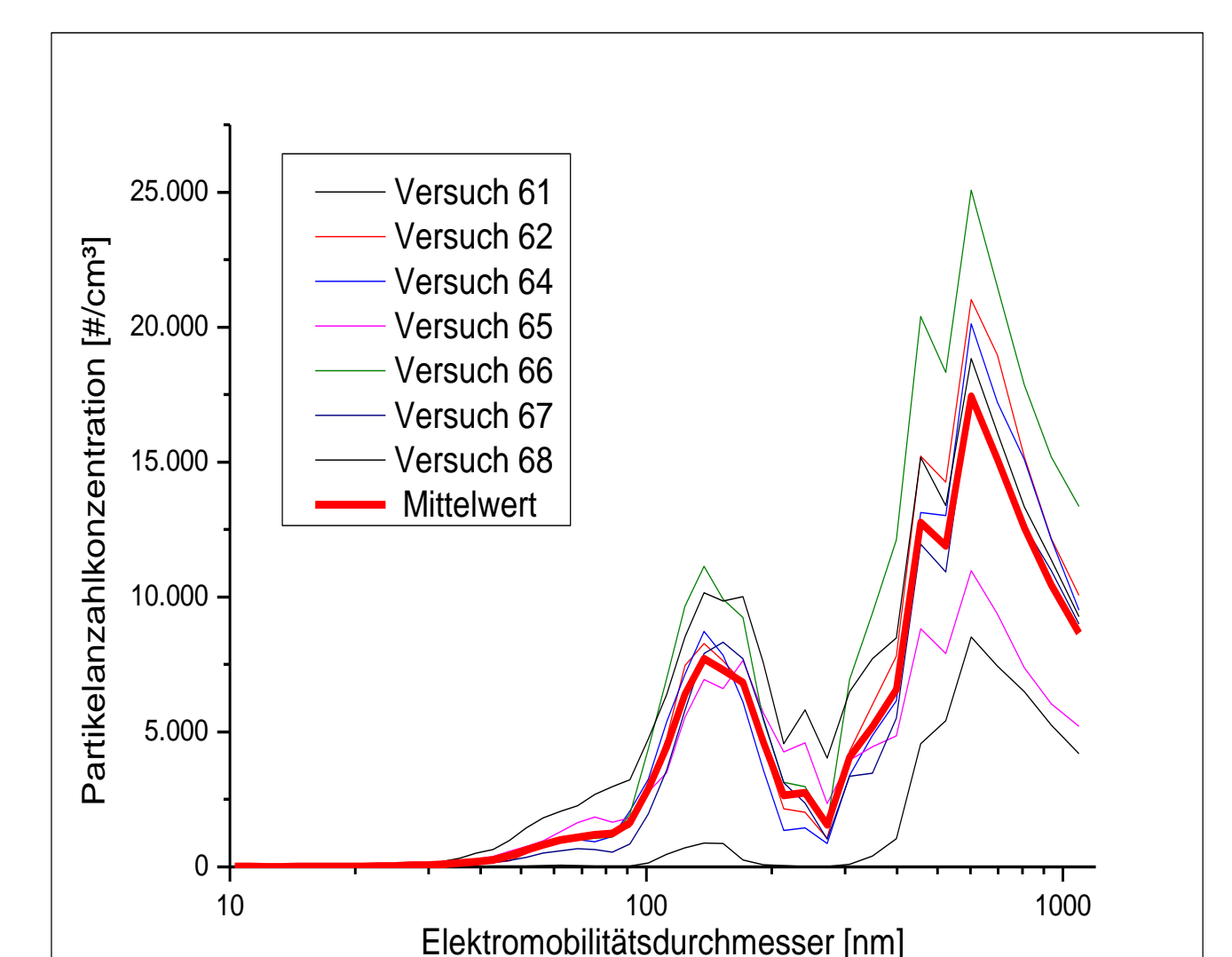
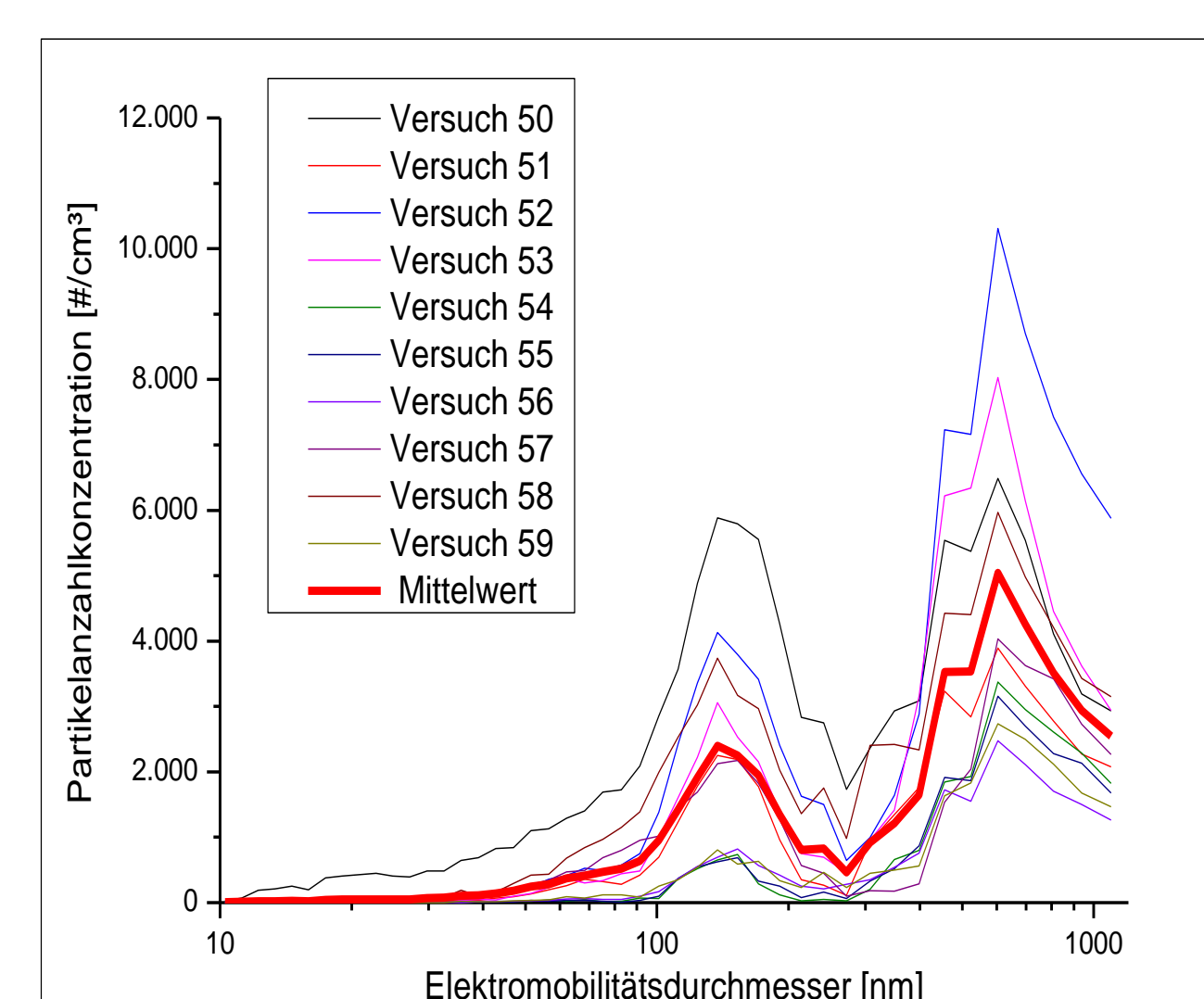


- Prüfstand ist komplett eingehaust; Motor außerhalb der Kammer → niedrige Hintergrundkonzentration
- Bedienung über „Glove Box“ Handschuhe
- Rotierender Probenträger, Schleifpapier an austarierter Balkenwaage → Anpressdruck wird über aufgelegtes Gewicht bestimmt
- Servomotor mit 750 W, max. 2,4 Nm, max. 3000 U/min, Einstellgenauigkeit ±1 U/min
- Flexible Aerosolprobenahme über „Schwanenhäse“



Staubungsneigung

- Mit einem geringen Energieeintrag können die Probenmaterialien im trockenen Zustand mit Hilfe eines Schwingbett-Aerosolgenerators kontrolliert verstaubt werden. In Kombination mit einem Sammelsystem und bildgebenden Verfahren (NAS bei anschließender REM- Auswertung) können die Strukturen der Probenmaterialien erkannt und beurteilt werden.
- Versuchsdurchführungen: 4 unterschiedliche Parameter (12 Hz, 20 Hz, 40 Hz und 60 Hz bei 10 V) mit jeweils drei Versuchen
- Die Partikelanzahlkonzentrationen zeigen in Abhängigkeit vom Material bei Frequenzen von 20 bis 60 Hz ein Maximum. In höheren Frequenzbereichen sinkt die Partikelanzahlkonzentration wieder ab.
- Die Partikelgrößenverteilungen sind bei 20 Hz und 60 Hz als bimodale Verteilung gleich (z.Z. nur Versuche von ZnO, siehe Abb.).



Partikelgrößenverteilung der Versuche mit 350 mg ZnO bei 20 Hz, 11 V (linke Seite) und bei 60 Hz, 10 V (rechte Seite)

Arbeitspaketleitung: IUTA (Christof Asbach) und BAuA (Sabine Plitzko)