

# CFC - CarbonFibreCycle

## Carbonfasern im Kreislauf – Freisetzungverhalten und Toxizität bei thermischer und mechanischer Behandlung

*Sonja Mülhopt<sup>a</sup>, Carsten Weiss<sup>b</sup>, Sonja Adler<sup>e</sup>, Werner Baumann<sup>a</sup>, Silvia Diabaté<sup>b</sup>, Susanne Fritsch Decker<sup>b</sup>, Alexandra Friesen<sup>c</sup>, Ann-Kathrin Goßmann<sup>g</sup>, Bastian Gutmann<sup>f</sup>, Barbara Güttler<sup>e</sup>, Manuela Hauser<sup>a</sup>, Andrea Hartwig<sup>c</sup>, Johann Hee<sup>d</sup>, Tobias Krebs<sup>f</sup>, Jonathan Mahl<sup>a</sup>, Peter Quicker<sup>d</sup>, Christoph Schlager<sup>f</sup>, Frederik Weis<sup>g</sup>, Manuela Wexler<sup>a</sup>, Dieter Stapf<sup>a</sup>*

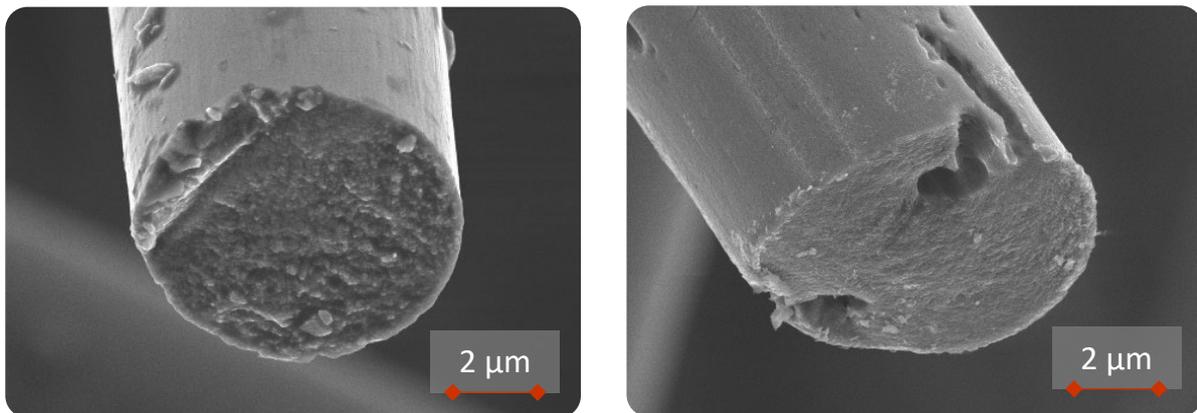
*a: Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Technische Chemie (ITC), Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland; b: Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Biologische und Chemische Systeme - Biologische Informationsprozessierung, Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland; c: Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Angewandte Biowissenschaften (IAB), Karlsruhe, Deutschland; d: RWTH Aachen - Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe (TEER), Aachen, Deutschland; e: Institut für Verbundwerkstoffe (IVW), Kaiserslautern, Deutschland; f: VITROCELL Systems GmbH, Waldkirch, Deutschland; g: PALAS GmbH, Karlsruhe, Deutschland*

Die Identifikation von Freisetzungsszenarien lungengängiger Stäube aus Carbonfasern (CF) über den gesamten Lebenszyklus, Untersuchungen zum Faserverhalten bei mechanischer Bearbeitung und thermischer Belastung, sowie die Ermittlung der toxikologischen Wirkung der so erzeugten lungengängigen Stäube sind Ziele des Projektes „CFC – CarbonFibreCycle“. Untersuchungen zum Zerkleinerungsverhalten verschiedener Carbonfasern in einer Planetenkugelmühle zeigten, dass die Betriebsparameter und damit verbunden der Energieeintrag in die Probe einen erheblichen Einfluss auf das Zerkleinerungsverhalten der Fasern haben, ebenso die Beschlichtung.

Bei thermischer Belastung von in Matrixmaterialien eingebetteten CF können unter verschiedenen Voraussetzungen und durch komplexe Mechanismen lungengängige Fasern freigesetzt werden. Entscheidende Faktoren sind z. B. der Temperaturgradient beim Wärmeeintrag und die Höchsttemperatur [1, 2], der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre [3, 4, 5, 6], die Verfügbarkeit des Oxidationsmittels [3, 5, 7], sowie die Verweilzeit in der Reaktionszone [7, 8, 9]. Weiterhin bedingen katalytische Effekte durch in die CF eingelagerte Metalle, sowie durch die hohe Reaktivität funktioneller Gruppen, Oberflächendefekte der Carbonfaser [7, 10, 11].

Bei der Untersuchung zum thermischen Zersetzungsverhalten von Carbonfasern konnte in thermogravimetrischen Versuchen in Kohlenstoffdioxidatmosphäre (CO<sub>2</sub>) ein hoher

Widerstand gegen Oxidation im Vergleich zu sauerstoffhaltigen Atmosphären ermittelt werden. Mit einer Schneidmühle auf < 4 mm zerkleinerte Carbonfasern wurden 60 Minuten bei 1.000 °C mit CO<sub>2</sub> umströmt und Massenabnahmen zwischen 9 und 24 Ma.-% beobachtet. Hochmodulige Fasern wiesen die höchsten Abbauraten auf, während für den Kohlenstoffgehalt der Fasern kein direkter Zusammenhang zum thermischen Zersetzungsverhalten in CO<sub>2</sub> ermittelt werden konnte. Bei anschließenden Untersuchungen der Behandlungsrückstände mittels Rasterelektronenmikroskop konnten Lochfraß und Rillenbildung auf der Faseroberfläche nachgewiesen werden.



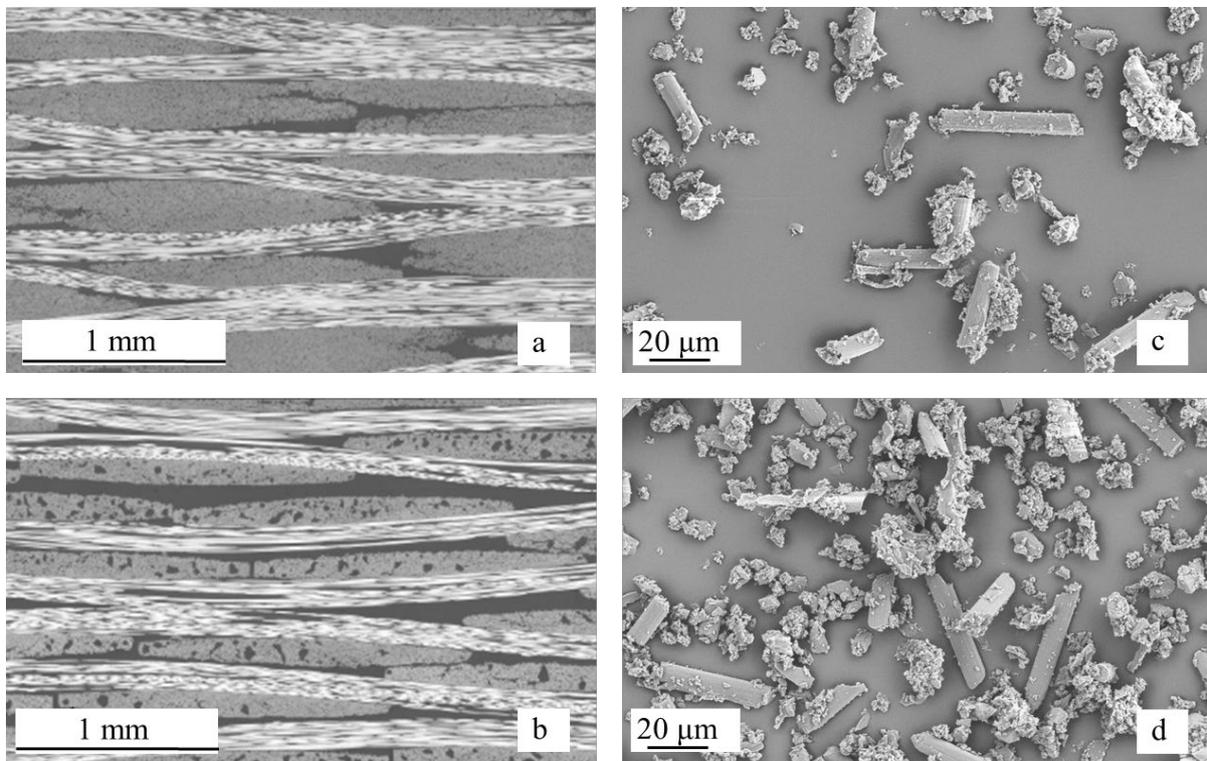
**Abbildung 1: Carbonfasern vor (links) und nach (rechts) der thermischen Behandlung in CO<sub>2</sub> Atmosphäre**

Weiterhin wurde ein Festbettreaktor im Labormaßstab in Betrieb genommen um einerseits das thermische Abbauverhalten der Carbonfasern in Luft zu charakterisieren und andererseits in Kombination mit weiteren Bearbeitungsschritten lungengängige Bruchstücke für die toxikologischen Untersuchungen bereitzustellen.

Die Verarbeitbarkeit von kommerziell recycelten Carbonfasern (rCF) wurde im Flüssigkeitsimprägnierverfahren Resin Transfer Moulding (RTM) bei der Herstellung von CFK Probekörperplatten aus Neufasergewebe (vCFK) und pyrolysiertem Gewebe (rCFK) analysiert [12]. Das Bruchverhalten wurde anhand dieser Probenkörper ermittelt. Die Charakterisierung mittels Lichtmikroskopie zeigte bei rCFK eine Verschiebung der Gewebestruktur, ein um 10 % gesteigener Matrixanteil sowie eine Veränderung der Matrixverteilung im Vergleich zu vCFK (Abb.1 a, b). Des Weiteren zeigten sich stark verringerte Zugfestigkeiten (ca. 50 %) und durch die Bruchkantenanalyse eine schlechtere Faser-Matrix-Haftung im Faserverbund. Die mechanischen Eigenschaften werden zum einen vom Faservolumengehalt und zum anderen von der gezielten Ausrichtung der Faser bestimmt [13,14]. Auch Oberflächendefekte spielen hier eine Rolle [15]. Durch die Veränderung dieser Eigenschaften kann es zu enormen

Verlusten bei den mechanischen Kennwerten kommen, welche durch die Zugprüfung bestätigt wurden.

Das Staubgemisch aus der mechanischen Bearbeitung der vCFK und rCFK Probenkörperplatten bestehend aus CF und Epoxidmatrix ist exemplarisch für den Schleifprozess in Abb. 1 c, d dargestellt. Die verwendete Tenax HTA40 Faser weist vor sowie nach der Pyrolyse im Verbundwerkstoff meist glatte Bruchkanten und vermehrt keilförmige Absplitterungen auf. Bei den ersten qualitativen Untersuchungen konnten bisher keine relevanten Unterschiede in den Staubproben von vCFK und pCFK festgestellt werden. Bei allen mechanischen Verfahren wurden die Fasern stark geschädigt, jedoch bleibt der Faserdurchmesser bei diesem Fasertyp meist erhalten.

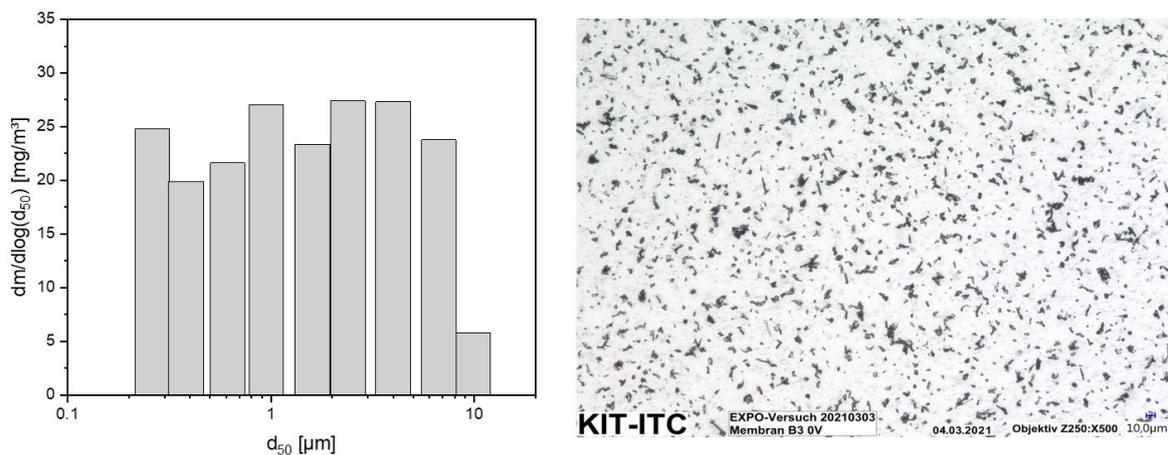


**Abbildung 2: Vergleich carbonfaserverstärktes Epoxidharz mit Neufasergewebe (vCFK) sowie recyceltem Gewebe (rCFK) (a: Lichtmikroskopieaufnahme vCFK, b: Lichtmikroskopieaufnahme rCFK) sowie deren Schleifstäube durch mechanische Bearbeitung (c: REM-Aufnahme von vCFK Schleifstaub; d: REM-Aufnahme von rCFK Schleifstaub).**

Die dabei gewonnenen Erkenntnisse stützen nicht nur die Grundlagen, sondern dienen auch zur Methodenentwicklung für die Erzeugung eines Prüfaerosols, das die Kriterien der Weltgesundheitsorganisation (WHO) für Inhalierbarkeit von Fasern erfüllt. Diese sind ein Durchmesser  $D < 3 \mu\text{m}$ , eine Länge  $L > 5 \mu\text{m}$  und ein Aspektverhältnis der beiden Dimensionen von  $L/D > 3/1$ . Durch eine mehrstufige Vorbehandlung der Fasern mit den Schritten Schneiden,

Entschlichten, Mahlen und thermischer Beanspruchung in einem luftdurchströmten Festbettreaktor im Labormaßstab wird ein Faser-Bulk-Material erzeugt.

Mittels segmentierten Banddosierer wird anschließend ein Testaerosol aus dem Faser-Bulk-Material erzeugt, welches für die toxikologischen Studien an der Luft-Flüssigkeits-Grenzschicht (engl. air-liquid interface, kurz ALI) genutzt werden. Das erhaltene Aerosol wird mittels Kaskadenniederdruckimpaktor DLPI charakterisiert (Abb. 3 links) und im Anschluss dem Expositionssystem zugeführt.



**Abbildung 3: Massenverteilung der Fasern und Faserfragmente im Kaskadenniederdruckimpaktor DLPI, aufgetragen über den nominellen aerodynamischen Trenndurchmessern der Trennstufen (links). Deponierte Fasern und Faserbruchstücke auf der Membran eines exponierten Membraneinsatzes im Expositionssystem (rechts).**

Im Expositionssystem wurden die Fasern auf den Membranen der Kultureinsätze deponiert und im Rahmen von Dosimetrieexperimenten mikroskopisch (Abb. 3, rechts) bezüglich der Anteile an Fasern, WHO-Fasern und Partikeln analysiert. Diese Daten wurden ergänzend zur Dosisaufzeichnung mittels Schwingquarzmikrowaage (QCM) für die Dosisermittlung bei den toxikologischen Untersuchungen herangezogen. Es werden Dosen im Bereich einiger Mikrogramm pro Quadratzentimeter Zellkulturoberfläche erzielt.

Zur Untersuchung möglicher toxikologischer Wirkungen wurden Zellkulturmodelle aus Bronchialepithelzellen (BEAS-2B), Makrophagen-ähnlichen Zellen (differenzierte THP-1) und Fibroblasten (CCD-33Lu) in Mono-, Co- und Triple-Kultur am *air-liquid interface* (ALI) gegenüber den zuvor generierten Carbonfaser-Stäuben exponiert. Die Exposition fand für eine Stunde statt, gefolgt von einer 0-, 3- und 23-stündigen Nachinkubation. Die untersuchten Endpunkte umschlossen Zytotoxizität, Genotoxizität, Inflammation sowie die Erstellung von Genexpressionsprofilen. Bei allen Expositionsbedingungen konnte keine oder lediglich eine geringe Zytotoxizität beobachtet werden. Bei Exposition der Mono- und Co-Kultur wurde

zeitabhängig eine inflammatorische Antwort auf Protein- und Genexpressionsebene induziert. Bei der Triple-Kultur konnte nach 24 Stunden auch die Induktion anderer Gencluster wie der Metallhomöostase, der Oxidativen Stressantwort und der Apoptose festgestellt werden. Die Art und Stärke der induzierten Antworten war hierbei stark vom Zellkulturmodell, den deponierten Fasern und der Dauer der Nachinkubation abhängig.

## Referenzen:

- [1] Flemming, M. und Roth, S.: Faserverbundbauweisen Eigenschaften. Mechanische, konstruktive, thermische, elektrische, ökologische, wirtschaftliche Aspekte. Berlin, Heidelberg: Springer, 2003 - ISBN: 978-3-642-62459-9.
- [2] Zhu, X. P.; Tang, Y.; Wang, X.; Lei, M. K., *Fusion Engineering and Design*, **85**, **2010**, 1999–2004
- [3] Hertzberg, T., *Fire and Materials*, **29**, **2005**, 231–248
- [4] Gesellschaft für Werkstoffprüfung mbH (GWP): Abschätzung der Brandexposition und des Faserabbaus von faserverstärktem Kunststoff (CFK). Technische Mitteilung 20150914, 14.09.2015
- [5] Gandhi, S.; Lyon, R.; Speitel, L., Potential Health Hazards from Burning Aircraft Composites. Fire Safety Section, AAR-422, Federal Aviation Administration, William J. Hughes Technical Center, Atlantic City International Airport, 1999
- [6] Caldwell, D. J.; Kuhlmann, K. J.; Roop, J. A.: Smoke Production from Advanced Composite Materials. In: Nelson, G. L. (Hrsg.): *Fire and Polymers II*. (Reihe: ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society, 1995, S. 366–376
- [7] Bell, L. V.: Release of Carbon Fibers from Burning Composites. Hampton, 1980
- [8] Courson, D. L.; Flemming, C.; Kuhlmann, K. J.; Lane, J. W., Smoke Production And Thermal Decomposition Products From Advanced Composite Materials. Armstrong Laboratory, Occupational and Environmental Health Directorate, 1995
- [9] Olson, J. M.: Mishap Risk Control for Advanced Aerospace/Composite Materials. USAF Advanced Composites Programm Office, 1995
- [10] Yang, J.; Liu, J.; Liu, W.; Wang, J.; Tang, T., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **112**, **2015**, 253–261
- [11] Wright, M. T.; Luers, A. C.; Darwin, R. L.; Scheffey, J. L.: Composite Materials in Aircraft Mishaps Involving Fire: A Literature Review. Naval Air Warfare Center Weapons Division, 2003
- [12] S. E. Adler, B. E. Güttler, L. Bendler, und K. Friedrich, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, **4**, S. 82–92
- [13] AVK – Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e. V., „Werdegang eines Produktes“, in Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites, AVK – Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e. V., Hrsg. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013, S. 295–325. doi: 10.1007/978-3-658-02755-1\_4, S. 301 ff..
- [14] M. Neitzel, P. Mitschang, und U. Breuer, Hrsg., Handbuch Verbundwerkstoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung, 2., Aktualisierte und erw. Aufl. München: Hanser, 2014, S. 183 ff..
- [15] D. He u. a., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **138**, 106072