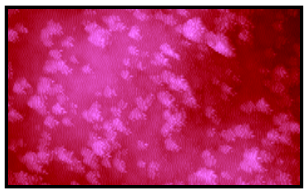
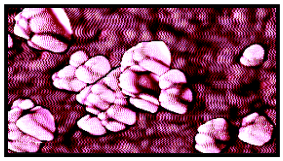
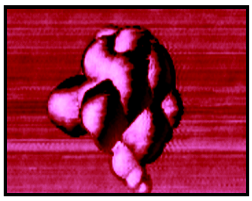
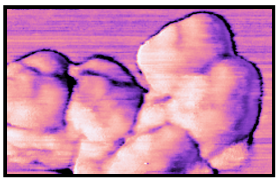
Untersuchung der Wirkungsweise von Nanomaterialien









Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Sabine Dünisch
aus Münnerstadt

Würzburg 2005

Untersuchung der Wirkungsweise von Nanomaterialien

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Sabine Dünisch
aus Münnerstadt

Würzburg 2005

eingereicht bei der Fakultät
für Chemie und Pharmazie am: _____

1. Gutachter der Dissertation: _____

2. Gutachter der Dissertation: _____

1. Prüfer des Promotionskolloquiums: _____

2. Prüfer des Promotionskolloquiums: _____

3. Prüfer des Promotionskolloquiums: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: _____

Datum der Aushändigung der Doktorurkunde: _____

Der Beginn aller Wissenschaft ist das Erstaunen,

dass die Dinge so sind, wie sie sind.

Aristoteles (384-322v.Chr.)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Ingfried Zimmermann am Lehrstuhl für Pharmazeutische Technologie der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

Ich möchte allen danken, die mich während meiner Promotionszeit durch ihre Hilfe und wertvollen Ratschläge unterstützt haben und somit einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Besonderer Dank gilt vor allem:

- meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Zimmermann, für die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit, für die hervorragenden Arbeitsbedingungen, seine Anregungen und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

- den Kollegen und Mitarbeitern am Lehrstuhl für Pharmazeutische Technologie für die gute Zusammenarbeit. Insbesondere gilt mein Dank Herrn Dr. Marcus Eber, Frau Dr. Annina Bergner; Frau Annika Hagendorf, Frau Margit Jaser und Herrn Christian Pabel für zahlreiche fachliche und freundschaftliche Diskussionen, so dass mir die Zusammenarbeit in einem angenehmen Arbeitsklima viel Spaß gemacht hat.

- Herrn Dr. Walz und Herrn Dr. Zügner für die hervorragende Organisation des Praktikums Arzneiformenlehre II, die Studentenbetreuung wurde dadurch erheblich erleichtert.

- Herrn Georg Walter und seinen Kollegen der Werkstatt des Lehrstuhls für Pharmazeutische Technologie für die Umbauten am Zugspannungstester.

- den Firmen Cerestar Deutschland GmbH und Degussa AG für die großzügige Bereitstellung der verwendeten Schüttgüter und hochdispersen Nanomaterialien.

- Frau Sonja Fröschke vom Institut für Mechanische Verfahrenstechnik für die Anfertigung der Fragmentierungsmessungen mittels Niederdruckimpaktor.

- Herrn Dr. Andreas Rotzler, Willy A. Bachofen AG, für die Unterstützung bei der Berechnung des Energieeintrags im Turbula-Mischer.

- Frau Dr. Marina Lysetzka, Lehrstuhl für organische Chemie, für zahlreiche Ratschläge und praktische Hilfestellungen im Umgang mit dem AFM.

- Herrn Stefan Schinkinger und Frau Andrea Leyde für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

- meiner Familie sowie meinem Freund Stefan Schinkinger für ihr Verständnis und den uneingeschränkten Rückhalt im privaten Bereich, die damit die Anfertigung dieser Dissertation erst ermöglichte.

Publikationen

S.Dünisch, I.Zimmermann: Untersuchung der Wirksamkeit von Nanomaterialien, *DPhG/APV Doktorandentagung, Leipzig, Deutschland* (2005).

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung ..... - 1 -

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung..... - 3 -

2.1. Fließfähigkeit von Schüttgütern.....- 3 -

2.1.1. Eigenschaften von Schüttgütern.....- 3 -

2.1.2. Bestimmung der Fließfähigkeit von Schüttgütern.....- 4 -

2.2. Haftkräfte zwischen Feststoffpartikeln.....- 6 -

2.2.1. Haftkräfte.....- 6 -

2.2.1.1. Van-der-Waals-Kräfte.....- 6 -

2.2.1.2. Berücksichtigung der Geometrie bei der Berechnung der van-der-Waals-Kräfte .....- 8 -

2.2.1.3. Elektrostatische Kräfte.....- 9 -

2.2.1.4. Festkörperbrücken.....- 10 -

2.2.1.5. Kapillarkräfte und Flüssigkeitsbrücken.....- 11 -

2.2.2. Vergleich der verschiedenen Haftkräfte.....- 12 -

2.2.3. Einfluß der Haftkraft im Vergleich zur Gewichtskraft .....- 14 -

2.3. Modelle zur Bestimmung von Oberflächenrauhigkeiten.....- 15 -

2.3.1. Modell nach Rumpf.....- 15 -

2.3.2. Sandwich- Modell .....- 17 -

2.3.3. 3-Rauhigkeiten Modell nach Meyer.....- 19 -

2.4. Fließregulierungsmittel.....- 23 -

2.4.1. Wirkungsprinzip von Fließregulierungsmitteln auf partikulärer Ebene.....- 23 -

2.4.2. Einfluß der Umgebungsfeuchte auf die fließregulierende Wirkung ..... - 26 -

3. Arbeitshypothese ..... - 28 -

4. Material und Methoden ..... - 30 -

4.1. Material ..... - 30 -

4.1.1. Trägermaterial Maisstärke Cerestar® GL 03406 ..... - 30 -

4.1.2. Nanomaterialien als Fließregulationsmittel ..... - 31 -

4.1.2.1. Hydrophile Kieselsäure: Aerosil® 200 ..... - 32 -

4.1.2.2. Hydrophobe Kieselsäure: Aerosil® R 972 ..... - 33 -

4.1.2.3. Metalloxid: Aeroxide® Aluminium C ..... - 34 -

4.1.2.4. Rußprodukt: Printex® G ..... - 35 -

4.2. Methoden ..... - 36 -

4.2.1. Vorbereitung der Proben ..... - 36 -

4.2.2. Turbula-Mischer ..... - 37 -

4.2.2.1. Mischprinzip und Bewegungsarten des Turbula-Mischers ..... - 37 -

4.2.3. Zugspannungstester ..... - 38 -

4.2.3.1. Aufbau der Meßapparatur und Funktionsprinzip ..... - 38 -

4.2.3.2. Meßvorgang ..... - 39 -

4.2.3.3. Berechnung der Zugspannung ..... - 41 -

4.2.3.4. Optimierung der Zugspannungsapparatur ..... - 42 -

4.2.4. Rasterkraftmikroskop ..... - 42 -

4.2.4.1. Aufbau ..... - 42 -

4.2.4.2. Cantilever ..... - 44 -

4.2.4.3. Abbilden im Image Mode ..... - 46 -

4.2.4.3.1. Funktionsprinzip ..... - 46 -

4.2.4.3.2. Betriebsarten ..... - 47 -

4.2.4.3.3. Contact Mode ..... - 47 -

4.2.4.3.4. Tapping Mode® ..... - 48 -

4.2.4.3.5. Phase Imaging ..... - 49 -
4.2.4.4. Aufnahme von Kraftkurven im Force Mode ..... - 50 -
4.2.4.4.1. Modifizierte Apparatur ..... - 50 -
4.2.4.4.2. Meßprinzip ..... - 51 -
4.2.4.4.3. Bestimmung der Federkonstanten eines Cantilevers ..... - 53 -
4.2.4.4.4. Colloidal Probe Technique ..... - 55 -
4.2.4.4.5. Durchführung und Auswertung der Kraftmessung ..... - 56 -
4.2.5. Fragmentierungsmessungen mittels modifiziertem Niederdruckimpaktor und Rasterelektronenmikroskopie ..... - 56 -
4.2.5.1. Aufbau und Funktionsprinzip ..... - 57 -
4.2.5.2. Berechnung der Impaktionsgeschwindigkeit und des Fragmentierungsgrades - 58 -
4.2.6. Statistische Auswertung ..... - 59 -
5. Ergebnisse ..... - 60 -
5.1. Zugspannungsergebnisse ..... - 60 -
5.1.1. Programmaufbau zur Steuerung des Zugspannungstesters ..... - 60 -
5.1.2. Ergebnis der Optimierung ..... - 62 -
5.1.3. Verlauf der Experimentellen Meßkurve bei Verwendung verschiedener Nanomaterialien ..... - 64 -
5.1.4. Zugspannungsverlauf binärer Mischungen unter modifizierten Mischbedingungen ..... - 65 -
5.1.4.1. Hydrophile Kieselsäure: Aerosil® 200 ..... - 65 -
5.1.4.2. Hydrophobe Kieselsäure: Aerosil® R 972 ..... - 67 -
5.1.4.3. Metalloxid: Aeroxide® Aluminium C ..... - 68 -
5.1.4.4. Rußprodukt: Printex® G ..... - 70 -
5.2. Fragmentierungsgrad der Nanomaterialien ..... - 71 -
5.3. Agglomeratgröße der Nanomaterialien in Abhängigkeit von der Fallhöhe ..... - 73 -
5.3.1. Hydrophile Kieselsäure: Aerosil®200 ..... - 73 -

5.3.2. Hydrophobe Kieselsäure: Aerosil® R 972 ..... - 74 -
5.3.3. Metalloxid: Aeroxide® Aluminium C ..... - 75 -
5.3.4. Rußprodukt: Printex® G ..... - 76 -
5.3.5. Fragmentierungsprozeß ..... - 77 -
5.4. Oberflächenbelegung durch Nanomaterialien ..... - 79 -
5.4.1. Hydrophile Kieselsäure: Aerosil®200 ..... - 80 -
5.4.2. Hydrophobe Kieselsäure: Aerosil® R 972 ..... - 81 -
5.4.3. Metalloxid: Aeroxide® Aluminium C ..... - 82 -
5.4.4. Rußprodukt: Printex® G ..... - 83 -
5.4.5. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Oberflächenbelegung von Aerosil® 200 zu verschiedenen Mischzeiten in Abhängigkeit von der Fallhöhe ..... - 84 -
5.5. Bestimmung der interpartikulären Haftkräfte des Nanomaterials ..... - 86 -
5.5.1. Abbildungen der mit Nanomaterial überzogenen Maisstärke ..... - 86 -
5.5.2. Bestimmung der Haftkräfte mittels Zugspannungstester ..... - 87 -
5.5.3. Bestimmung der Haftkräfte mittels Rasterkraftmikroskopie ..... - 88 -
5.5.3.1. Haftkräfte gemessen gegen Siliziumnitridspitze ..... - 88 -
5.5.3.2. Haftkräfte zwischen zwei Partikeln ..... - 89 -
5.6. Modellrechnung zum Energieeintrag eines T2C Mischers ..... - 90 -
5.6.1. Randbedingungen der Betrachtung ..... - 91 -
5.6.2. Berechnung der kinetischen Energie einer Partikeleinheit in Abhängigkeit von der Fallhöhe ..... - 91 -
5.6.2.1. Translationsbewegung ..... - 91 -
5.6.2.2. Erweiterung der Translationsbewegung um Eigenrotation ..... - 93 -
5.6.3. Bestimmung der Bindungsenergie eines Agglomerats ..... - 97 -
5.6.4. Berechnung der maximalen Kraftübertragung ..... - 99 -
5.6.5. Energieeintrag in Abhängigkeit von Füllgrad des Mischzylinders ..... - 103 -

6. Diskussion ..... - 105 -

6.1. Zugspannungstester .....- 105 -

6.1.1. Beurteilung der Optimierung des Zugspannungstesters.....- 105 -

6.1.2. Einfluß des Nanomaterials auf den Meßkurvenverlauf.....- 107 -

6.1.3. Interpretation des Zugspannungsverlaufs.....- 108 -

6.1.4. Potenz nanoskaliger Fließregulationsmittel .....- 112 -

6.2. Einfluß der chemisch-physikalischen Eigenschaften auf den Fragmentierungsgrad .....- 115 -

6.3. Einfluß des Fragmentierungsgrades auf die Oberflächenbelegung (= Leistungsfähigkeit) .....- 116 -

6.3.1. Fragmentierungsgrad der untersuchten Nanomaterialien.....- 117 -

6.3.1.1. Fragmentierungsgrad F_G der Nanomaterialien in Abhängigkeit vom kinetischen Energieeintrag $E_{kin,Trans}$. .....- 117 -

6.3.1.2. Fragmentierungsgrad von Aerosil® 200 für verschiedenen Fallstrecken in Abhängigkeit von der Mischdauer .....- 118 -

6.3.1.3. Abhängigkeit des Fragmentierungsgrads unterschiedlicher Nanomaterialien im Hinblick auf den kinetischen Energieeintrag .....- 119 -

6.3.2. Abhängigkeit der Zugspannung von der Oberflächenbelegung.....- 120 -

6.3.2.1. Korrelation zwischen relativer Oberflächenbelegung und Zugspannung .....- 120 -

6.3.2.2. Vergleich der Zugspannung unterschiedlicher Nanomaterialien in Abhängigkeit von der Oberflächenbelegung .....- 122 -

6.3.2.3. Korrelation der Fragmentierungskonstanten mit der Leistungsfähigkeit.....- 124 -

6.4. Wirksamkeit des Nanomaterials.....- 126 -

6.4.1. Zugspannungsverlauf vollständig umhüllter Maisstärke .....- 127 -

6.4.2. Einfluß der Beschaffenheit der Oberflächenrauhigkeit auf die Adhäsionskraft .....- 128 -

6.4.2.1. Korrelation zwischen Adhäsionskraft und Zugspannung .....- 129 -

6.5. Steigerung der fließregulierenden Potenz ..... - 130 -

7. Zusammenfassung ..... - 132 -

8. Summary ..... - 138 -

9. Anhang i

9.1. Daten der Zugspannungsmessungen i

9.2. Daten der relativen Oberflächenbelegung Θ_{rel} vi

9.3. Daten zu Durchmesser d, Anzahl A und Fragmentierung F_G der Nanomaterialien viii

9.4. Daten zur Geometrie der Mischzylinder xii

9.5. Definition des Standardfehlers xii

10. Literaturverzeichnis xiii

Formelzeichen

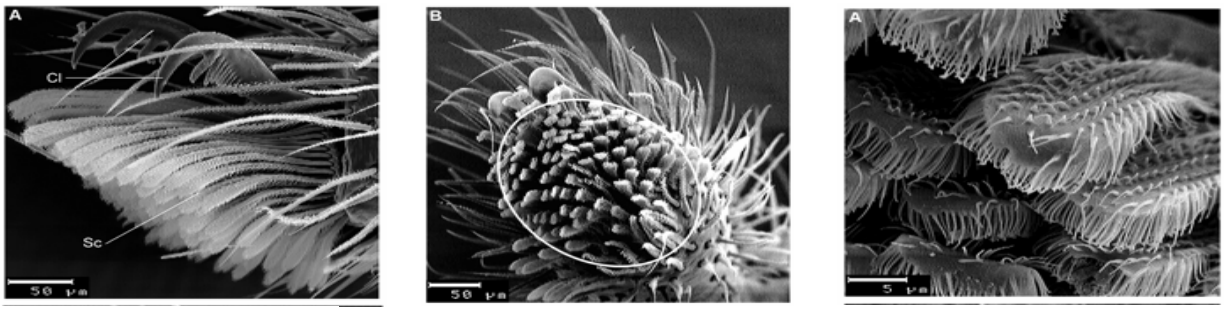
a	Haftabstand [m]
A	Hamaker-Konstante [J]; Anzahl der Nanomaterial-Adsorbate [-]
$\overline{A}$	Durchschnittliche Projektionsfläche aller Fragmente größer als Primärpartikel [m^2]
A_F	Projektionsfläche aller Fragmente [m^2]
A_s	Strömungsquerschnitt [m]
A_M	Fläche des Meßkörpers [m^2]
B	Breite des Cantilevers [m]
d	Abstand [m] bzw. Durchmesser [m]
d_0	Diagonale des Mischzylinders [m]
D^*	wahrer Abstand zwischen Cantilever und Probe [m]
E	Elastizitätsmodul des Cantilevers [Pa]
$E_{i,j}$	Bindungsenergie [J]
E_{kin}	kinetische Energie [J]
$E_{kin,Trans}$	kinetische Energie der Translationsbewegung [J]
E_z	Endwert der Zugspannung [Pa]
fg	Füllgrad [-]
f	Frequenz der Umdrehung[s^{-1}]
ff_{CC}	Fließfaktor nach Jenike [-]
F	Kraft [N]
F_G	Fragmentierungsgrad [-]
F_k	Fragmentierungskonstante * 10^{-7}
Fr	Froude-Zahl [-]
F_{Trans}	Kraftübertragung der Translationsbewegung [N]
F_{vdW}	van-der-Waals-Kraft [N]
g	Erdbeschleunigung [m s^{-2}]
G_V	Vorlast [g]
h	Fallstrecke der Mischzylinder [m]
h_C	Dicke des Cantilevers [m]
h_v	Plank`sches Wirkungsquantum = $6.63*10^{-34}$ [J s]
H	Haftabstand [m]

H_K	Höhe des Schüttkegels [m]
J_s	Massenträgheitsmoment [kg*m^2]
k	Federkonstante [N*m^{-1}]
k_A	Anlagerungskonstante [cm^{-1}]
k_B	Boltzmann-Konstante = 1.38*10^{-23} [J*K^{-1}]
K	absolute Temperatur [K]
L	Länge des Cantilevers [m]
p_o	herrschender Druck vor der Düse [Pa]
$p_{Trans,\max}$	maximal übertragener Impuls [kg m s^{-1}]
p_i	herrschender Druck nach der Düse [Pa]
$Q_{1;2}$	Punktladung [C]
Qf	Qualitätsfaktor des Cantilevers [-]
R	Radius der Oberflächenrauhigkeit [m]
rH	relative Feuchtigkeit [%]
rH_{krit}	kritische relative Feuchte [%]
r_K	Radius des Schüttkegels [m]
$R_{1,2}$	Radius der Kugeln = [m]
t_W	Wiederanstieg der Zugspannung [Pa]
t_{min}	Mischzeit [min]
v_S	Strömungsgeschwindigkeit [m s^{-1}]
V_o	Volumenstrom [m^2 s^{-1}]
V_S	Volumenstrom des Aerosols [m^2 s^{-1}]
v_{Trans}	Translationsgeschwindigkeit [m s^{-1}]
$v_{s,i}$	Impaktionsgeschwindigkeit [m s^{-1}]
W	Wechselwirkungspotential [J m^6]
x_0	Ausgangsgröße der Agglomerate [m]
x_i	Größe der Agglomerate nach dem Mischvorgang [m]
z	Wegstrecke des Scanners in z-Richtung [m]
Δz	Auslenkung des Cantilevers [m]
α	halber Innenwinkel eines gleichseitigen Dreiecks (= 30°)
α_B	Böschungswinkel [°]

α_p	Polarisierbarkeit [C^2 m^{-2} J^{-1}]
γ	Grenzflächenspannung [mJ m^{-2}]
γ_L	Grenzflächenspannung der Flüssigkeit [mJ m^{-2}]
$\Delta\varphi$	Winkeländerung [-]
Δp_{Trans}	Impulsänderung der Translationsbewegung [kg m s^{-1}]
δ_c	Deformation der Probe [m]
δ_p	Auslenkung des Cantilevers [m]
ε_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum = 8.85*10-^{12} [C^2 J m^{-1}]
θ	Kontaktwinkel [°]
θ_L	Auslenkung des Laserstrahls [m]
Θ_{rel}	relative Oberflächenbelegung [%]
Θ_{krit}	kritische Oberflächenbelegung [%]
μ	Dipolmoment [C m]
ν	charakteristische Frequenz des Materials [s^{-1}]
ν_0	Resonanzfrequenz des Cantilevers [Hz]
π	Kreiszahl 3.1415…
ρ	Feststoffdichte [kg m^3]
σ	Zugspannung [Pa]
σ_0	Oberflächenladungsdichte [e μ^{-2}]
σ_1	Verfestigungsspannung [Pa]
σ_C	Schüttgutfestigkeit [Pa]
σ_{min}	Zugspannungsminimum [Pa]
σ_W	Wechselwirkungskraft zwischen Cantileverspitze und Probe [N]
ϕ	Öffnungswinkel [°]
ϖ	Winkel der Phasenverschiebung [°]
ω	Winkelgeschwindigkeit [s^{-1}]
ω_0	Resonanzfrequenz [s^{-1}]
$\hbar\omega$	Lifshitz-van-der-Waals-Konstante [eV]

1. Einleitung und Zielsetzung

Hochdisperse Pulver mit Korngrößen im Nanometerbereich spielen in großen Bereichen von Technik, Forschung und Industrie eine bedeutende Rolle [1]. Nanoteilchen sind zum Beispiel dafür verantwortlich, daß Fensterscheiben auf Knopfdruck blind werden oder Lacke eine kratzfeste Hülle erhalten [2, 3]. Auch auf dem Gebiet der Medizin bietet die Nanowissenschaft völlig neue Möglichkeiten. Aktuelle Entwicklungen zeigen, daß Nanomaterialien, als Carrier-System eingesetzt, sowohl Medikamente in Gewebe schleusen [4], und Erbgut in kranke Zellen transportieren können [5]. Auch in der Krebstherapie [6] und bei der Früherkennung von Krankheiten [7] leisten sie wertvolle Dienste. In der pharmazeutischen Industrie sind sie essentiell für zahlreiche Verarbeitungsvorgänge. Trockene, frei fließende Pulver sind eine Grundvoraussetzung für viele Produktionsabläufe. Durch interpartikuläre Wechselwirkungen neigt ein Großteil der Schüttgüter zu Agglomeration und schlechtem Fließverhalten. Das führt zu Problemen bei Produktionsabläufen und zur Qualitätsminderung einzeldosierter Arzneiformen [8-10], da weder eine genaue Wirkstoffdosierung noch ein gutes Mischergebnis gewährleistet werden kann [11, 12]. Um der Arzneibuchforderung nach volumen- und massebezogener Wirkstoffgenauigkeit nachzukommen, werden kohäsiven Pulvern hochdisperse Nanomaterialien als Fließregulatoren zugesetzt [13, 14]. Diese reduzieren die interpartikulären Wechselwirkungen und führen zu einer verbesserten Fließfähigkeit. Die kohäsiven Eigenschaften des Schüttguts lassen sich auf allgegenwärtige Anziehungskräfte zurückführen. Diese werden auch in der Natur von zahlreichen Tierarten, wie Geckos [13-16] und Spinnen [17, 18] ausgenutzt. Die Fähigkeit, an Decken die Haftung nicht zu verlieren, verdanken sie mikroskopisch feinen Härchen an der Spitze ihrer Beine. Zwischen der Vielzahl der Härchen und dem Untergrund wirken van-der-Waals-Kräfte. Diese Adhäsionskräfte können das Körpergewicht der Tiere um ein Vielfaches übersteigen. Das Ablösen vom Untergrund erfolgt über eine Abrollbewegung, da auf diese Weise jeweils nur ein geringer Teil der wirkenden Kräfte überwunden werden muß, ähnlich wie beim Reißverschluß. Die abgelösten Härchen weisen aufgrund der kurzen Reichweite keine Haftkraft mehr zum Untergrund auf (siehe Abbildung 1) [17, 18].



a) Laterale Ansicht. b) Frontale Ansicht. c) Vergrößerung von a und b Sichtbare feinere Härchen, die den Kontakt zum Untergrund herstellen.

Abbildung 1: Darstellung der Härchen am Fuß einer Spinne. (aus [17, 18]). Die feinen Härchen in c) stehen in Kontakt zum Untergrund. Zwischen ihnen wirken die van-der-Waals-Kräfte

Diesen Zusammenhang zwischen der Haftkraft der Kontaktfläche und dem Haftabstand macht man sich in der Pharmazie in umgekehrter Weise zunutze.

Die interpartikulären Haftkräfte zwischen zwei Schüttgutpartikeln werden durch Zugabe von Nanopartikeln gelöst. Diese wirken wie künstlich aufgebrachte Oberflächenrauhigkeiten [19, 20] und sind in der Lage, durch Abstandsvergrößerung und Reduktion der Kontaktflächen eine Reduktion der anziehenden Kräfte herbeizuführen. Da zum fließregulierenden Mechanismus nur wenig Datenmaterial vorliegt, bezieht sich ihr Einsatz bisher nur auf Empirie. Eine Grundvoraussetzung für die Entwicklung und Herstellung von hochwertigen Arzneimitteln sind jedoch optimal fließfähige Pulver. Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, den Wirkmechanismus von Fließregulierungsmitteln besser zu verstehen. Besonderes Augenmerk gilt dabei der Untersuchung derjenigen Mechanismen, die die Leistungsfähigkeit und Wirksamkeit eines Fließregulierungsmittels bedingen. Die Charakterisierung dieser Parameter kann die Entwicklung optimal fließregulierender Substanzen ermöglichen.

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung

2.1. Fließfähigkeit von Schüttgütern

2.1.1. Eigenschaften von Schüttgütern

Schüttgüter nehmen hinsichtlich ihrer chemisch- physikalischen Eigenschaften eine Sonderstellung ein. Je nach gegebenen Bedingungen verhalten sie sich annäherungsweise wie ein Hookescher Festkörper, eine Flüssigkeit oder ein Gas. Beim Anlegen von Druck oder Schubspannung können diese vom Schüttgut übertragen werden, wie in einem Hookeschen Festkörper. Andererseits kann es durch Anlegen einer Druckspannung komprimiert werden wie ein Gas [21]. Unter Einwirkung von Schubspannung kann das Pulver fließen und trägt somit eher den Charakter einer Flüssigkeit [22, 23]. Der Flüssigkeitscharakter von Schüttgütern kann auch bei der Wanderungen von Dünen beobachtet werden, die, vergleichbar einer Welle, durch die Wüste wandern [24, 25]. Viele Eigenschaften von partikulären Systemen hängen in hohem Maße von der Partikelgröße ab. Mit wachsendem Partikeldurchmesser nehmen die Porosität und die Haftfähigkeit des Schüttgutes ab, die Fließfähigkeit nimmt zu. Im Allgemeinen fließen trockene Schüttgüter dann frei, wenn ihre Partikelgröße 100µm übersteigt. Darunter zeigen sie kohäsives Verhalten [26]. Eine qualitative Abhängigkeit einiger wichtiger Schüttguteigenschaften von der Partikelgröße findet sich in Abbildung 2.

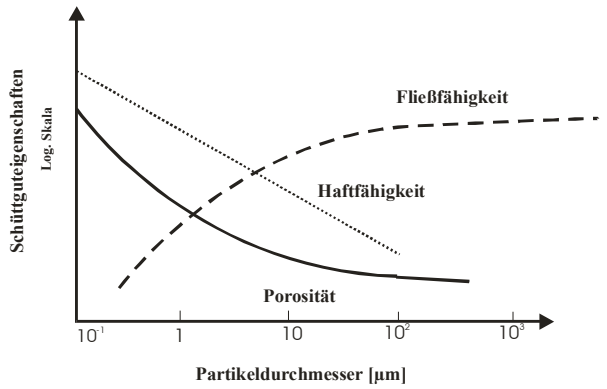


Abbildung 2: Qualitative Abhängigkeit einiger Schüttguteigenschaften von der Partikelgröße. (Durchmesser der Schüttgutpartikel [µm]; Schüttguteigenschaften Log. Skala) (aus [26]). Mit zunehmendem Partikeldurchmesser nehmen Porosität und Haftfähigkeit ab, während die Fließfähigkeit zunimmt.

Das Fließverhalten ist eine der wichtigsten Eigenschaften von Pulvern. Zur Sicherung qualitativer Standards in der pharmazeutischen Industrie und Partikeltechnologie ist dies daher von großem technologischen Interesse [21]. Die Fließfähigkeit wird neben der Partikelgröße als Haupteinflußgröße noch von zahlreichen weiteren Faktoren mitbestimmt. Die wichtigsten sind die chemisch-physikalischen Eigenschaften, dazu gehören Partikelform, Haftkräfte, Oberflächenbeschaffenheit des Materials, die Umgebungsbedingungen und die Partialladung der Partikel [11, 27-30]. Aber auch andere Faktoren wie der Feinkornanteil im Schüttgut können einen bedeutenden Einfluß ausüben [31]. In diesem Zusammenhang kommt den interpartikulären Adhäsionskräften eine große Bedeutung zu, da das Fließverhalten von Pulvern eine funktionale Abhängigkeit von den wirkenden Adhäsionskräften zeigt [11]. Die Haftkräfte verhalten sich bei gleich bleibender Porosität nahezu umgekehrt proportional zur Partikelgröße, so daß feine Pulver eine große Tendenz zur Agglomeration zeigen [19].

2.1.2. Bestimmung der Fließfähigkeit von Schüttgütern

Zur Bestimmung der Fließfähigkeit stehen qualitative und quantitative Methoden zur Verfügung. Per Definitionem werden Pulver dann als gut fließfähig bezeichnet, wenn sie ohne Behinderung frei fließen können und als schlecht fließend, wenn sie aus einem Auslauftrichter nicht auslaufen können, oder zum „Caking“, während des Transports neigen [21, 32, 33]. Zur groben, qualitativen Charakterisierung der Fließfähigkeit können der Böschungswinkel [21, 34, 35] und der Abrutschwinkel herangezogen werden [36-38]. Zur Beurteilung der Fließfähigkeit mittels Böschungswinkel, α_B, wird die Höhe H_K und der Radius r_K eines Schüttkegels, der zuvor aus einem Trichter ausgelaufen ist, gemessen und der Böschungswinkel über folgende Gleichung 2-1 bestimmt:

$$\tan \alpha_B = \frac{H_K}{r_K} \qquad \text{Gleichung 2-1.}$$

Je flacher der Böschungswinkel ist, desto besser wird das Fließverhalten des Pulvers eingestuft.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Förderband-Methode (dynamic conveyor belt), die das Fließverhalten des Schüttgutes während des Füllvorgangs einer Tablettenpresse simuliert. Das

Pulver fließt aus einem Fülltrichter mit definierter Öffnung auf ein motorbetriebenes Förderband mit regelbarer Geschwindigkeit. Von dort wird das Pulver weiter zu einer Waage mit integriertem Behältnis transportiert. Die Fließfähigkeit läßt sich aus dem Gewicht des Schüttgutes, das pro Zeiteinheit in das Behältnis befördert wurde, beurteilen. Je größer die transportierte Schüttgutmenge ist, desto besser ist die Fließfähigkeit [34].
Diese Methoden, wie auch andere nach dem Europäischen Arzneibuch, dienen einer schnellen und einfachen Beurteilung der Fließeigenschaften von Pulvern, liefern bei kohäsiven Pulvern aber keine zuverlässigen Ergebnisse mehr. Da jedoch gerade in der Pharmazie häufig feine Pulver verarbeitet werden müssen und eine quantitative Beurteilung oft unerläßlich ist, müssen andere Methoden zur Bestimmung der Fließfähigkeit entwickelt werden.
Zu diesem Zweck wurde von A. W. Jenike [39]eine Scherzelle entwickelt, um trockene kohäsive Pulver zu vermessen. Durch die Einführung eines Fließfaktors entstand die erste quantitative Einteilung der Fließfähigkeit. Der Fließfaktor ff_c wird dabei über das Verhältnis von Verfestigungsspannung σ_1 zu Schüttgutfestigkeit σ_c definiert (Gleichung 2-2.) [32, 39, 40].

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \qquad \text{Gleichung 2-2.}$$

Eine Alternative bietet die von Podczeck angewendete Zentrifugentechnik. Die Adhäsions- und Reibungskräfte werden beim Ablösen eines Partikels von einer Substratoberfläche aufgrund von Zentrifugalkräften bestimmt. Auf diese Weise wird bei dieser Methode auf die Fließfähigkeit geschlossen [41].
Eine weitere Möglichkeit, die Fließfähigkeit zu beurteilen, bietet der Pulvertrichter nach Weigand [42]. Es wird die, aus einem Trichter, ausgelaufenen Pulvermasse pro Zeit als Maß der Fließfähigkeit bestimmt. Der Trichter wurde von K. Kretzler als Vorlage benutzt und in Anlehnung an ein Pulverrheometer durch Eintrag von differenzierten Rührelementen weiterentwickelt. Diese weiterentwickelte Apparatur ermöglicht es, über die Erfassung von Drehmoment und Masse, Rückschlüsse auf die Brückenbildungen im Schüttgut zu erhalten [43-45]. Mit der Entwicklung des Zugspannungstesters nach A. Schweiger und modifiziert von I. Anstett, eröffnete sich eine neue Methode, Messungen an unverdichteten, kohäsiven Pulvern vorzunehmen [46, 47]. Bestimmt wird hierbei diejenige Kraft, die notwendig ist, um zwei monopartikuläre Pulverschichten vertikal voneinander zu trennen. Die berechnete

Zugspannung σ_Z steht dabei in umgekehrt proportionalem Verhältnis zur Fließfähigkeit des Schüttgutes.
Neben diesen makroskopischen Methoden bietet das Rasterkraftmikroskop eine Möglichkeit, auf mikroskopischer Ebene, die Fließeigenschaften zu untersuchen. Mit Hilfe verschiedener Techniken lassen sich unterschiedliche Ansätze im partikulären Bereich wahrnehmen. Durch die „Colloidal Probe Technique“ [11, 30, 48, 49] lassen sich die für die Fließeigenschaften verantwortlichen Haftkräfte zwischen zwei Partikeln direkt bestimmen und Vergleiche zu den Zugspannungsmessungen ziehen [20, 47, 50]. Einen ganz anderen, neuen Ansatz, bietet die rasterkraftmikroskopische Bestimmung der fraktalen Dimension der Probenoberfläche. Sie stellt eine quantitative Methode dar, die Oberflächenrauhigkeiten des Materials zu vermessen, welche erheblichen Einfluß auf die Fließeigenschaften von Schüttgütern ausüben [37, 51, 52].

2.2. Haftkräfte zwischen Feststoffpartikeln

Eine Grundvoraussetzung zum besseren Verständnis der Fließfähigkeit liegt in der quantitativen Bestimmung der Anziehungskräfte, die in Schüttgütern wirken. Durch gezielte Reduktion dieser Kräfte wird das Fließverhalten von Schüttgütern verbessert. Im Folgenden werden die wichtigsten Haftkräfte diskutiert und miteinander verglichen. Abschließend wird der Einfluß der Gewichtskraft auf die Haftkraft dargestellt.

2.2.1. Haftkräfte

Als Kräfte kommen neben den allgegenwärtigen van-der-Waals-Kräften, elektrostatische Kräfte, kapillare Anziehungskräfte, chemische Bindungen oder Brückenbindungskräfte, wie Wasserstoffbrückenbindungen u.a. in Frage. Da für eine Steuerung des Fließverhaltens das Verständnis der wirkenden interpartikulären Wechselwirkungen unerläßlich ist, werden einige wichtige Kräfte im Folgenden näher beschrieben [30, 53, 54].

2.2.1.1. Van-der-Waals-Kräfte

Die Wichtigsten unter den anziehenden Kräften stellen die van-der-Waals-Kräfte dar. Sie sind allgegenwärtig und dominieren in trockenen Schüttgütern meist die interpartikulären

Wechselwirkungen [55] (siehe auch Kapitel 2.2.2.). Zwischen den Kontaktpartnern stellt sich ein Gleichgewicht aus abstoßenden und anziehenden Kräften ein [53, 56, 57]. Die repulsiven Kräfte sind auf die Bornsche Abstoßung zurückzuführen. Sie verhindern ein Durchdringen der Elektronenwolken der beiden Körper [55]. Es existiert daher eine Mindesthaftabstand, der von Krupp für kolloidale Partikel im Vakuum mit 0.4 nm angegeben ist [58, 59]. Die Anziehung kommt durch die attraktiven van-der-Waals-Kräfte zustande, deren Gesamtpotential in 3 verschiedene Potentialkomponenten unterteilt werden kann. (siehe Tabelle 1) [53, 56, 57, 60].

Potentialkomponenten	Potential W	Wechselwirkung zwischen
Debye	$\frac{2\alpha_P \mu^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2}$ Gleichung 2-3.	Permanenter Dipol-induzierter Dipol
Keesom	$\frac{2}{3}\cdot\frac{\mu^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 k_B T}$ Gleichung 2-4.	Permanenter Dipol-Permanenter. Dipol
London	$\frac{4}{3}\cdot\frac{h_v \nu \alpha_p^{\ 2}}{(4\pi\varepsilon_0)^2}$ Gleichung 2-5.	Induzierter Dipol-Induzierter Dipol

Tabelle 1 Zusammenfassung der Wechselwirkungspotentiale zur van-der-Waals-Kraft. Das Gesamtpotential läßt sich in drei verschiedene Dipol-Dipol Wechselwirkungen aufteilen. (Wechselwirkungspotential W = [J*m^6]; Polarisierbarkeit α_p = [C^2*m^{-2}*J^{-1}]; Dipolmoment μ = [C*m]; Dielektrizitätskonstante im Vakuum ε_0 = 8.85*10^{-12} [C^2*J*m^{-1}]; Boltzmann-Konstante k_B = 1.38*10^{-23} [J*K^{-1}]; absolute Temperatur K = [K]; Plank`sches Wirkungsquantum h_v = 6.63*10^{-34} [J*s]; charakteristische Frequenz des Materials ν = [s^{-1}]([56])

Den Hauptanteil am Gesamtpotential trägt die London-Dispersionskraft, die auf induzierten Dipol-Dipol Wechselwirkungen beruht. Sie besitzen alle eine kurze Reichweite von ca. 100 nm. Die anziehende Kraft nimmt mit der sechsten Potenz zum Abstand a zwischen zwei betrachteten Körpern ab, wie rasterkraftmikroskopische Untersuchungen bestätigen konnten [61, 62]. Zur Berechnung stehen zwei Theorien zur Verfügung, die in [57, 58, 63-65] gefunden werden können.

Der mikroskopischen Theorie nach H. C. Hamaker ist die Additivität der einzelnen intramolekularen Kräfte zugrunde gelegt. Die resultierende Haftkraft zwischen zwei Körpern wird als Summe aller, zwischen den einzelnen Atomen der beteiligten Körper, paarweise wirksamen Wechselwirkungen verstanden [64]. Die makroskopischen Materialeigenschaften der beiden betrachteten Körper gehen als Stoffkonstante, der so genannten Hamaker-Konstante A ein. [60]. Sie liegt im Größenbereich zwischen 10^{-19} und 10^{-20} J [26]. Sie kann über die Dielektrizitätskonstante oder über das Ionisierungspotential ermittelt werden [66].

Der makroskopische Ansatz nach Lifshitz hingegen geht von den optischen Eigenschaften der wechselwirkenden Körper aus [55, 65, 67]. Beide Theorien führen zum gleichen Ergebnis für die van-der-Waals-Kraft. Zwischen der Stoffkonstante A nach Hamaker und der Lifshitz-van-der-Waals-Konstante $\hbar\varpi$ besteht folgender Zusammenhang:

$$\hbar\varpi = \frac{4}{3}\pi \cdot A \text{ [55, 68]} \qquad \text{Gleichung 2-6.}$$

Die makroskopische Theorie ist zwar physikalisch sinnvoller, aber auf reale Systeme schwierig anzuwenden, da die exakte Bestimmung der benötigten optischen Daten zu Schwierigkeiten führt [60]. Im Allgemeinen wird deshalb die mikroskopische Theorie nach Hamaker verwendet.

Die Wechselwirkungskraft für das Modell Platte/Platte (siehe Kapitel 2.2.1.2.) wurde von Lifshitz berechnet und von Krupp in Analogie zur mikroskopischen Methode auf das Modell Kugel/Platte (siehe Kapitel 2.2.1.2.) übertragen [58]. Van-der-Waals-Kräfte sind nur dann wirksam, wenn der Haftabstand klein ist und die Partikelgröße unter 100µm liegt, da sonst die Gewichtskraft überwiegt [55] (vergleiche auch Kapitel 2.2.3.). Der entscheidende Faktor für die Bestimmung der van-der-Waals-Kräfte zwischen zwei Partikeln ist deren Abstand zueinander. Techniken, die zur Abstandsvergrößerung führen, wie das Aufbringen von Oberflächenrauhigkeiten, können die Kräfte wirksam reduzieren.

2.2.1.2. Berücksichtigung der Geometrie bei der Berechnung der van-der-Waals-Kräfte

Die Stärke der van-der-Waals-Wechselwirkungen ist nicht nur vom Abstand, sondern auch von der Geometrie der beiden interagierenden Körper abhängig [69]. Einige Beispiele sind in Tabelle 2 für ideal glatte und starre Körper dargestellt. Die aufgeführten Gleichungen gelten nur für Abstände a < 100 nm aufgrund von Retardierungseffekten, die die van-der-Waals-Kraft beeinflussen [55, 68] (siehe Tabelle 2).

Diese Modellrechnungen für die Systeme Platte/Platte, Platte/Kugel, Kugel/Kugel haben jedoch nur geringe Praxisrelevanz, da starke Idealisierungen vorgenommen wurden. Wesentliche Zusammenhänge sind jedoch erkennbar. Mit steigendem Kugelradius steigt auch die Haftkraft an [70]. In Abhängigkeit von der Geometrie der interagierenden Körper, dem

Radius der Kugeln und dem Abstand der Körper zueinander, ist das Fließverhalten von Schüttgütern maßgeblich durch die allgegenwärtigen van-der-Waals-Kräfte bestimmt.

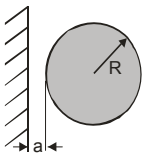
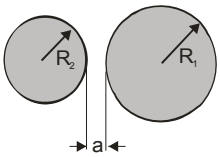
Modellkörper	**Makroskopische Theorie nach Lifshitz**	**Mikroskopische Theorie nach Hamaker**
Platte-Platte Modell	$F_{vdW} = \frac{\hbar\varpi}{8\pi^2 a^3}$ Gleichung 2-7.	$F_{vdW} = \frac{A}{6\pi a^3}$ Gleichung 2-8.
 Platte-Kugel Modell	$F_{vdW} = \frac{\hbar\varpi R}{8\pi a^2}$ Gleichung 2-9.	$F_{vdW} = \frac{AR}{6a^2}$ Gleichung 2-10
 Kugel-Kugel Modell	$F_{vdW} = \frac{\hbar\varpi R_1 R_2}{8\pi a^2 (R_1 + R_2)}$ Gleichung 2-11.	$F_{vdW} = \frac{AR_1 R_2}{6a^2 (R_1 + R_2)}$ Gleichung 2-12.

Tabelle 2 Vergleich verschiedener ideal glatter Modellsysteme zur Bestimmung der van-der-Waals-Kraft. (van-der-Waals-Kraft F_{vdW} = [N];Hamaker-Konstante A = [J]; Radius der Kugeln R_1; R_2 = [m]; Haftabstand a = [m]; Lifshitz-van-der-Waals-Konstante $\hbar\omega$ = [eV]) (aus[53])

2.2.1.3. Elektrostatische Kräfte

Elektrostatische Kräfte können zwischen gegenpolig und gleichsinnig geladenen Oberflächen auftreten. Die Kraft F, mit der zwei punktförmige Ladungen Q1 und Q2 im Abstand $d_{1,2}$ aufeinander wirken, wird durch das Coulomb-Gesetz beschrieben (Gleichung 2-13.).

$$F = \frac{1}{\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{(d_{1,2})^2} \qquad \text{Gleichung 2-13.}$$

Die Kraft ist dabei proportional dem Produkt Q_1/Q_2 der beiden Ladungen und umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstandes $d_{1,2}$ zwischen den Ladungen [27, 71] (siehe Abbildung 3).

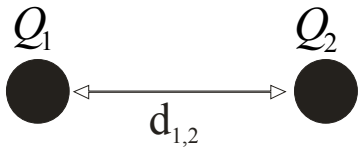


Abbildung 3: Darstellung der zwei punktförmigen Ladungen $Q_{1,2}$ in Abhängigkeit vom Abstand $d_{1,2.}$ Q: Punktladung; $d_{1,2}$: Abstände zwischen den Punktladungen.

Die Kraft wirkt in Richtung der Verbindungslinie zwischen den Ladungen. Sie ist positiv, und wirkt abstoßend, wenn Q_1 und Q_2 gleichnamig geladen sind; sie ist negativ und wirkt anziehend, wenn Q_1 und Q_2 ungleichnamig geladen sind [71]. Im Vergleich zu den van-der-Waals-Kräften handelt es sich um weit reichende Kräfte. In gasförmiger Umgebung werden die Wechselwirkungen durch den Anstieg die relative Luftfeuchtigkeit reduziert [55, 72-74]. Für Pulverpartikel kommt hauptsächlich die triboelektrische Aufladung in Frage, da es sich bei natürlichen Materialien in der Regel um elektrische Isolatoren handelt [27]. Bei dieser Art von elektrostatischer Aufladung wird die Oberfläche der beiden Materialien durch Reibungs- und Zerkleinerungsvorgänge gegeneinander bewegt, dabei kommt es zum Ladungsaustausch. Die Regel von Coehn besagt, daß sich von zwei Dielektrika derjenige Stoff, der die höhere Dielektrizitätskonstante besitzt, positiv gegenüber dem Stoff mit der niedrigeren Dielektrizitätskonstante auflädt [71, 75] (siehe auch Kapitel 4.1.2.3.).
Bei der Entwicklung von Pulverinhalatoren wird dieser Vorgang ausgenutzt. Aufgrund der gegenpoligen Ladung können gezielt Partikel im Nanometerbereich an größeren Trägerpartikeln adsorbiert werden. Sie wirken dort als Spacer und führen so zur Verringerung der van-der-Waals-Kraft [27, 55, 72, 76]. Eine Dispergierung von Partikeln kann entsprechend durch gleichnamige Ladungen erreicht werden, indem man die repulsiven Kräfte ausnutzt. Die Partikel stoßen sich gegenseitig ab, so daß Agglomerationsprozesse dadurch verhindert werden [74, 77, 78].

2.2.1.4. Festkörperbrücken

Neben den Haftmechanismen ohne stoffliche Verbindung verstärken vor allem diejenigen Haftmechanismen mit stofflicher Verbindung, wie Feststoff- oder Flüssigkeitsbrücken die Haftkraft. Festkörperbrücken können durch Sintereffekte und chemische Reaktionen entstehen [79]. In Schüttgütern kann durch Reibung und plastische Verformung an Rauhigkeitsspitzen und Kontaktpunkten örtlich sogar die Schmelztemperatur des Materials

erreicht werden. Die Kontaktstellen zwischen den Partikeln werden dadurch vergrößert und es entstehen Schmelzbrücken. [56]. Festkörperbrücken können auch durch Temperaturerhöhung entstehen. Sie fördert die Beweglichkeit von Atomen, so daß durch Diffusionsvorgänge Sinterbrücken entstehen können [69, 80]. Entsprechend ihrem Herstellungsverfahren durch Flammenhydrolyse finden sich solche Sinterbrücken und damit eine erhöhte Agglomeratfestigkeit in erheblichem Maße bei den, in dieser Arbeit diskutierten, Nanomaterialien wieder [81-83].

2.2.1.5. Kapillarkräfte und Flüssigkeitsbrücken

Durch Restfeuchte oder Adsorption von Feuchtigkeit tritt je nach Sättigungsgrad (Volumen V_H von flüssigkeitsgefülltem zu Gesamtporenvolumen V_G) eine Haftung durch Kapillarkräfte oder Flüssigkeitsbrücken auf. [63, 79, 80]. Die Kondensation des Wasserdampfes in Abhängigkeit vom Dampfdruck wird von der Kelvin-Gleichung wiedergegeben [59, 84, 85]. Bei höheren relativen Luftfeuchten kann sich bei kleinen Partikelabständen H zwischen den Kontaktpartnern ein Flüssigkeitszwickel, wie in Abbildung 4 ersichtlich, ausbilden [26, 86, 87].

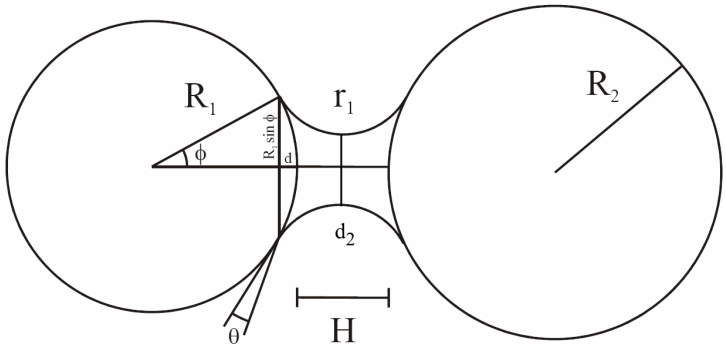


Abbildung 4: Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei sphärischen Partikeln mit Radius R_1 und R_2 und einem Krümmungsradius des Meniskus r_1; d_2 beschreibt den kleinsten Durchmesser der Flüssigkeitsbrücke (aus [88]).

Die attraktive Kapillarkraft, die sich aus der Laplace-Druckdifferenz und aus der Krümmung der beiden Menisken ergibt, kann wie folgt berechnet werden [53, 88].

$$F_K = \frac{4\pi R_1 R_2 \gamma_L \cos\theta}{(R_1 + R_2)\cdot\left(1 + \frac{H}{d}\right)}$$ Gleichung 2-14.

γ_L	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
θ	Kontaktwinkel der Flüssigkeit
d_2	Durchmesser der Flüssigkeitsbrücke
H	Kontaktabstand der Partikel zueinander

Während in trockenen Schüttgütern die van-der-Waals-Kräfte dominieren, sind ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 60% die Kapillarkräfte vorherrschend [54, 89]. Die damit einhergehende Haftkraftverstärkung wird in Agglomerationsprozessen ausgenutzt [62, 70, 79]. In der vorliegenden Arbeit werden daher ausschließlich trockene Pulver verwendet, da das Auftreten von Kapillarkräften die Messung erheblich erschweren würde.

2.2.2. Vergleich der verschiedenen Haftkräfte

Ein Vergleich der verschiedenen interpartikulären Haftkräfte in Abhängigkeit vom Partikelabstand H zeigt, daß neben der Natur der Haftkraft vor allem der Abstand zwischen den Kontaktpartnern für deren Stärke verantwortlich ist, wie das hier am Kugel-Kugel System dargestellt ist (Abbildung 5) [88].

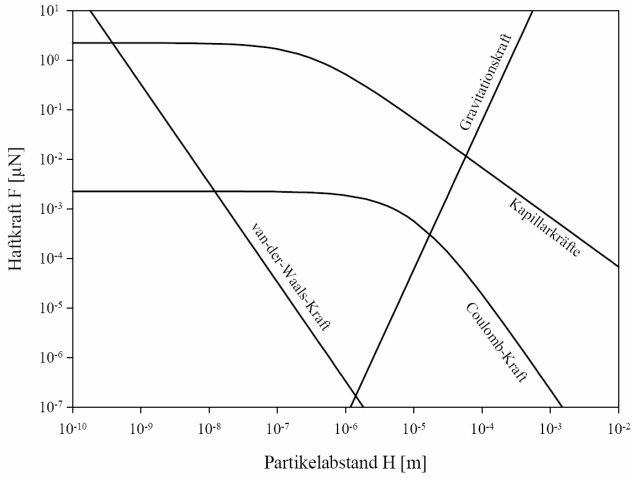


Abbildung 5: Vergleich der interpartikulären Haftkräfte in Abhängigkeit vom Partikelabstand H. Dargestellt am Kugel-Kugel System. (Kugelradius $R_1=R_2=$ 5 [µm]; Hamakerkonsatante A= $8*10^{-19}$ [J]; Oberflächenladungsdichte σ_0 = 100 [e*µ^{-2}]; spezifische Dichte ρ = 1.48 [g*cm^{-1}];Oberflächenspannung von Wasser γ = 72.0 [mJ*m^{-2}]) (aus [88])

Man sieht, daß die van-der-Waals-Kräfte bei geringen Haftabständen dominieren, mit zunehmendem Abstand jedoch rasch abfallen und bei Reichweiten über 100 nm schließlich

vernachlässigbar sind. Im Gegensatz dazu sind die elektrostatischen Kräfte in der Lage, über weit reichendere Strecken bis zu 1mm zu wirken. Ihr Betrag liegt etwa 2 Größenordnungen unter den van-der-Waals-Kräften. Elektrostatische Kräfte wirken sich auch positiv auf Anlagerungsvorgänge aus, sind aber bei engen Partikelkontakten nicht von Bedeutung [53, 68]. In feuchten Schüttgütern bilden sich Flüssigkeitsbrücken aus. Diese dominieren über die van-der-Waals-Kräfte und die elektrostatischen Kräfte. Da in der vorliegenden Arbeit das Fließverhalten von trockenen Schüttgütern untersucht wurde, fallen diese hier jedoch nicht ins Gewicht.

Neben dem Haftabstand werden die Haftkräfte maßgeblich durch die Größe der interagierenden Partikel bestimmt. Abbildung 6 zeigt die Abgängigkeit der Haftkraft vom Partikelradius bei gleichbleibendem Haftabstand 4nm [88].

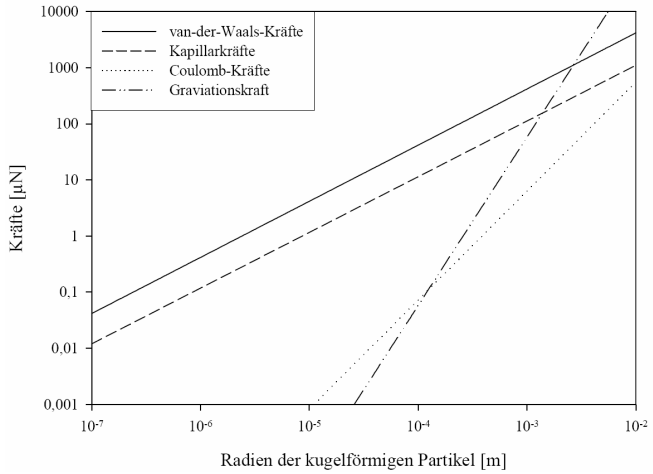


Abbildung 6: Interpartikuläre Haftkraft in Abhängigkeit vom Partikelradius der Wechselwirkungspartner bei angenommenem Mindestabstand von 0,4nm. (Kugelradius R_1=R_2= bei konstantem Haftabstand H = 4*10-10 [m];Hamaker-Konstante A = $8*10^{-19}$ [J]; Oberflächenladungsdichte σ_0 =100 [e*μ^{-2}]; spezifische Dichte ρ = 1.48 [g*cm^{-1}];Oberflächenspannung von Wasser γ = 72.0 [mJ*m^{-2}]; Kontaktwinkel gegen Wasser θ = 5 [°]; Öffnungswinkel ϕ = 20 [°]) (aus [88])

Anhand der Abbildung wird deutlich, daß die van-der-Waals-Kräfte die dominierenden Kräfte in Schüttgütern sind. Bei größeren Partikelradien übersteigt die Gewichtskraft der Partikel die Adhäsionskraft und die Schüttgüter beginnen zu fließen. Entsprechend dem angewendeten Kugel-Kugel-Modell sollte das erst bei einem Partikelradius von etwa 4mm erfolgen. Experimentelle Untersuchungen können dafür einen weitaus kleineren Partikelradius belegen [62]. Dieser Widerspruch läßt sich auf das Vorhandensein von Oberflächenrauhigkeiten zurückführen, die in realen Schüttgütern vorhanden sind und deren Rolle im Folgenden genauer untersucht wird.

2.2.3. Einfluß der Haftkraft im Vergleich zur Gewichtskraft

Der Zusammenhang zwischen der Adhäsionskraft und der Gewichtskraft soll im Folgenden am Beispiel der Partikel-Wandhaftung genauer betrachtet werden und ist in Abbildung 7 veranschaulicht [62, 88]. Beim zugrunde gelegten Modell steigen die entsprechenden Haftkräfte linear zum ansteigenden Kugeldurchmesser an. Das Partikelgewicht steigt mit der 3. Potenz seines Durchmessers an. Der Quotient von Haftkraft zu Gewichtskraft nimmt mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser zu. Demzufolge sind zur Beurteilung des Fließverhaltens nicht alleine die Haftkraft, sondern das Verhältnis von Haftkraft zu Gewichtskraft von Bedeutung [11, 26, 90].

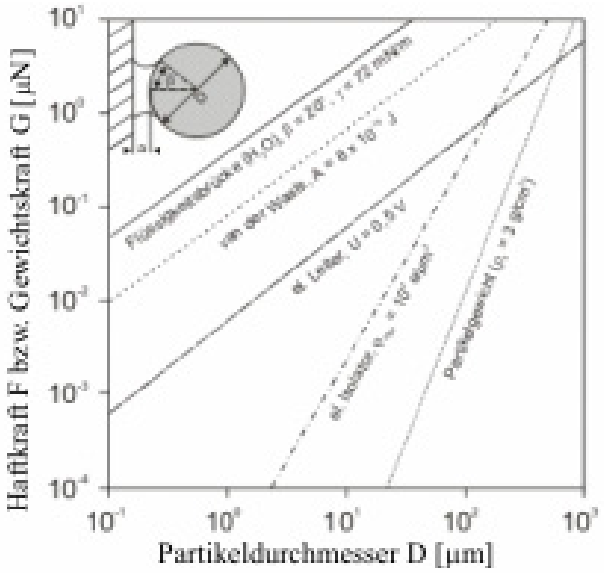


Abbildung 7: Das Verhältnis von Haftkräfte zu Gewichtskraft als Funktion des Kugeldurchmessers D. Dargestellt für das Kugel/Platte-Modell (Gewichtskraft G = [µN]; Kugeldurchmesser D = [µm]; Haftabstand a = [m]; Brückenwinkel β = [°];Oberflächenspannung γ = [mN/m]; Oberflächenladungsdichte σ_0 = [e/µm^2]; Kontaktpotential U = [V]; Hamakerkonstante A = [J]) (aus [62])

Unter idealen Bedingungen müßte jede glatte Kugel unter 1mm Durchmesser an einer glatten Wand haften. Die Adhäsionskräfte wirken sich dabei um so stärker aus, je kleiner der Partikeldurchmesser ausfällt. Bereits bei Partikeldurchmessern unter 100µm dürfte die Gewichtskraft keinen Einfluß mehr auf die Adhäsionskraft ausüben [54].

In pharmazeutischen Herstellungsprozessen werden meist feinkörnige, kohäsive Schüttgüter verarbeitet, die ein gutes Fließverhalten aufweisen müssen. Eine genaue Kenntnis des Einflusses von Oberflächenrauhigkeiten auf die Fließeigenschaften von Partikeln ist daher von großem Interesse.

2.3. Modelle zur Bestimmung von Oberflächenrauhigkeiten

Viele Modelle zur Berechnung der Haftkraft zwischen Partikeln gehen von glatten Oberflächen und kugeligen Körpern aus. In der Realität sind die Haftkräfte jedoch wesentlich kleiner als die theoretisch bestimmten. Diese Diskrepanz wurde von Rumpf auf das Vorhandensein von Oberflächenrauhigkeiten zurückgeführt, die aus unregelmäßigen Oberflächen oder auf einen erhöhten Feinanteil im Schüttgütern zurückzuführen sind [54, 62, 69]. Untersuchungen zeigten, daß eine Vergrößerung des Kontaktabstandes von 0,4nm auf 50 nm durch aufbringen von Oberflächenrauhigkeiten in Form von Nanopartikeln eine deutliche Abnahme der van-der-Waals-Kräfte zeigt [68]. Demzufolge werden die reale Haftkraft und damit das Fließverhalten von Pulvern entscheidend durch das Vorhandensein von Oberflächenrauhigkeiten beeinflußt. Zur Beschreibung des Effekts von Oberflächenrauhigkeiten auf die Fließeigenschaften von Schüttgütern stehen verschiedene Modelle zur Verfügung, von denen im Anschluß einige näher betrachtet werden sollen.

2.3.1. Modell nach Rumpf

Eines der bekanntesten Modelle zur Beschreibung der Adhäsionskraft im Bereich nanoskaliger Rauhigkeiten ist das Modell nach Rumpf [30, 62, 91]. Das Modell basiert auf der Annahme des Kontakts einer einzigen halbkugelförmigen Rauhigkeit, die sich zentriert auf einer Oberfläche und in Wechselwirkung mit einer Platte befindet (vgl. Abb. 8).

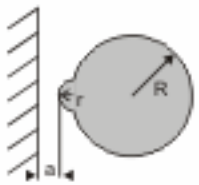


Abbildung 8: Kugel-Platte System nach Rumpf mit zentraler Rauhigkeit. (Haftabstand = a; Radius der großen Kugel = R; Radius der Rauhigkeit = r)(aus [62]).

Im Unterschied zum Ansatz nach Iida et al [92] bei deren Berechnung der Adhäsionskräfte nur die Wechselwirkungen zwischen Kugel und Rauhigkeit berücksichtigt wurden, besteht das Modell nach Rumpf aus zwei Termen, die die van-der-Waals-Kraft F_{vdW} beschreiben. Der erste Term beschreibt die Wechselwirkung zwischen der adsorbierten Rauhigkeit und der Platte (contact force), wie in folgender Gleichung beschrieben.

$$F_{vdW}(a) = \frac{A}{6} \cdot \frac{r}{a^2} \qquad \text{Gleichung 2-15. [53]}$$

wobei A die Hamakerkonstante, r den Radius der Rauhigkeit und a den Haftabstand zwischen Rauhigkeit und Platte beschreibt.
Der zweite Term repräsentiert die Wechselwirkungen zwischen dem die Rauhigkeit tragenden Partikel und der Platte, die durch den Radius r der Rauhigkeit, sowie den Kontaktabstand a getrennt werden (= non-contact force), in Gleichung 2-16. dargestellt.

$$F_{vdW}(r+a) = \frac{A}{6} \cdot \frac{R}{(a+r)^2} \qquad \text{Gleichung 2-16. [53]}$$

wobei R den Radius des großen Partikels wiedergibt.
Die wirkende Gesamt-van–der-Waals-Kraft ergibt sich aus der Summe der beiden Terme:

$$F_{vdW} = F_{vdW}(r) + F_{vdW}(r+a) \qquad \text{Gleichung 2-17a.}$$

$$F_{vdW} = \frac{A}{6} \cdot \left(\frac{r}{a^2} + \frac{R}{(a+r)^2} \right) \qquad \text{Gleichung 2-17. [93]}$$

Durch den Radius der Rauhigkeit wird der Abstand zwischen Kugel und Platte vergrößert. Abbildung 9 zeigt die Abhängigkeit der Haftkraft F_{vdW} für dieses Modell zum Radius der Rauhigkeit r und dem Radius R der großen Kugel.
Mit zunehmendem Rauhigkeitsradius nehmen die Wechselwirkungen zwischen Kugel und Platte ab, bis sich bei Erreichen des kritischen Rauhigkeitsradius im Minimum der Wechselwirkungskurve ein Gleichgewicht zwischen den Wechselwirkungen Kugel-Platte und Rauhigkeit-Platte einstellt. Nach durchlaufenem Minimum kommen die Wechselwirkungen zwischen Rauhigkeit und Platte zum Tragen und die Haftkräfte nehmen wieder zu. Entscheidend für den Größenbereich, in dem sich der Wechselwirkungsverlauf abspielt ist der Radius der großen Kugel. Mit Zunahme des Kugelradius wächst auch die Haftkraft (siehe auch Kapitel 2.2.3.).

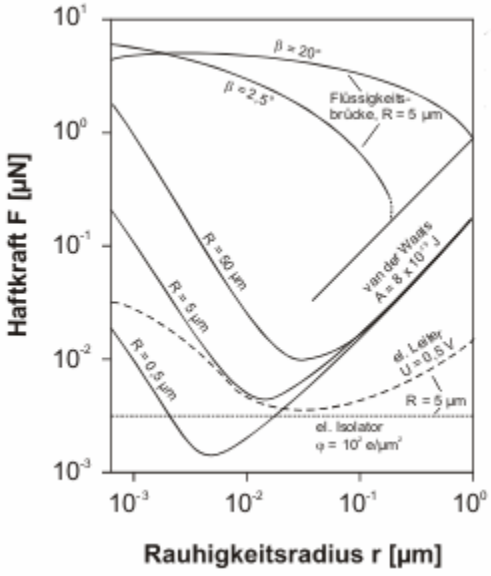


Abbildung 9: Rauhigkeitsradius als Funktion der Haftkraft nach dem Kugel-Platte-Modell nach Rumpf In Abhängigkeit vom Rauhigkeitsradius nehmen die Wechselwirkungen zwischen Kugel und Platte ab, bis ein Minimum erreicht ist. Nach dem Minimum nehmen die Haftkräfte mit wachsenden Wechselwirkungen zwischen Rauhigkeit und Platte wieder zu. (Haftkraft = F; Haftabstand = a; Radius der großen Kugel = R; Radius der Rauhigkeit = r; Hamaker-Konstante = A= $8*10^{-19}$ [J]) (aus [62])

2.3.2. Sandwich- Modell

Um die Reduktion der Haftkraft durch Oberflächenrauhigkeiten in Schüttgütern zu erklären, wird ein realitätsbezogeneres Modell herangezogen. Ein ideal runder Schüttgutpartikel mit Oberflächenrauhigkeiten kann als eine große Kugel mit mehreren kleinen Kugeln auf der Oberfläche beschrieben werden [11, 13, 68, 88]. Zwei sich berührende Kugeln stehen über ihre Oberflächenrauhigkeiten in Kontakt. Die Oberflächenrauhigkeiten fungieren somit als Abstandshalter und führen zur Reduktion der Kontaktfläche zwischen den Partikeln. Dieses Sandwichmodell ist in Abbildung 10 dargestellt. Das System besteht aus zwei großen Kugeln mit dem Radius $R_{1,2}$ und einer kleinen Kugel als zentrale Rauhigkeit mit dem Radius r, die sich jeweils im Abstand $a_{,i}$ zu den Primärpartikeln befindet.

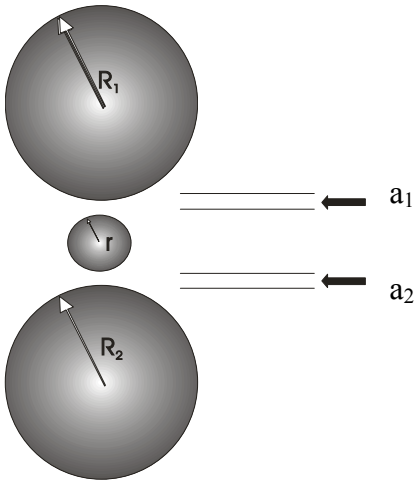


Abbildung 10: Sandwich-Modell zur Untersuchung von Rauhigkeitseffekten aus zwei großen Kugeln, denen eine zentrale kleine Kugel als Oberflächenrauhigkeit aufgelagert ist. (Radius der großen Kugel = $R_{1,2}$; Radius der sphärischen Rauhigkeit = r; Kontaktabstand = $a_{1,2}$)

Die van-der-Waals-Kraft zwischen zwei großen Partikeln kann gemäß der Tabelle 1 in Kapitel 2.2.1.2.berechnet werden. Die Gesamt-van-der-Waals-Kraft wird nach Derjaguin [94] bestimmt (vergleiche Kapitel 2.3.1.)

$$F_{vdW} = \frac{A}{6} \cdot \left[\frac{1}{a_1^{\,2}} \cdot \frac{rR_1}{(r+R_1)} + \frac{1}{a_2^{\,2}} \cdot \frac{rR_2}{r+R_2} + \frac{1}{(a_1+2r+a_2)^2} \cdot \frac{R_1 R_2}{R_1+R_2} \right] \qquad [88]$$

In Abbildung 11 ist die resultierende van-der-Waals-Kraft über dem Radius r der kleinen Kugel aufgetragen. Als Kurvenparameter dient der Radius $R_{1,2}$ der großen Kugel, wobei gilt, $R_1=R_2$. Für die Berechnung wurden ein Kontaktabstand a von 0,4nm und eine Hamakerkonstante A von $8x10^{-19}$ J angenommen.

Im Gegensatz zu Rumpfs Modell (vergleiche Kapitel 2.3.1.) steigt die van-der-Waals-Kraft nicht wieder an. Des Weiteren weist die Wechselwirkungskurve kein klares Minimum auf, sondern verfügt über ein Plateau. Aufgrund des Anteils der Haftkraft, der ab hier auf die kleine Kugel selbst zurückzuführen ist, zeigt die Größe der Rauhigkeit zwischen 7 und 100nm praktisch keinerlei Einfluß mehr auf die resultierende van-der-Waals-Kraft für Partikelradien zwischen 1 und 50µm [88, 95].

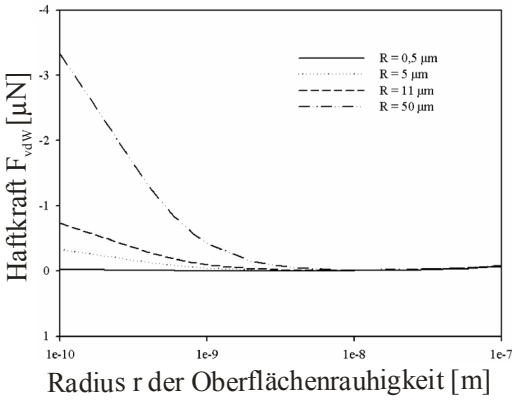
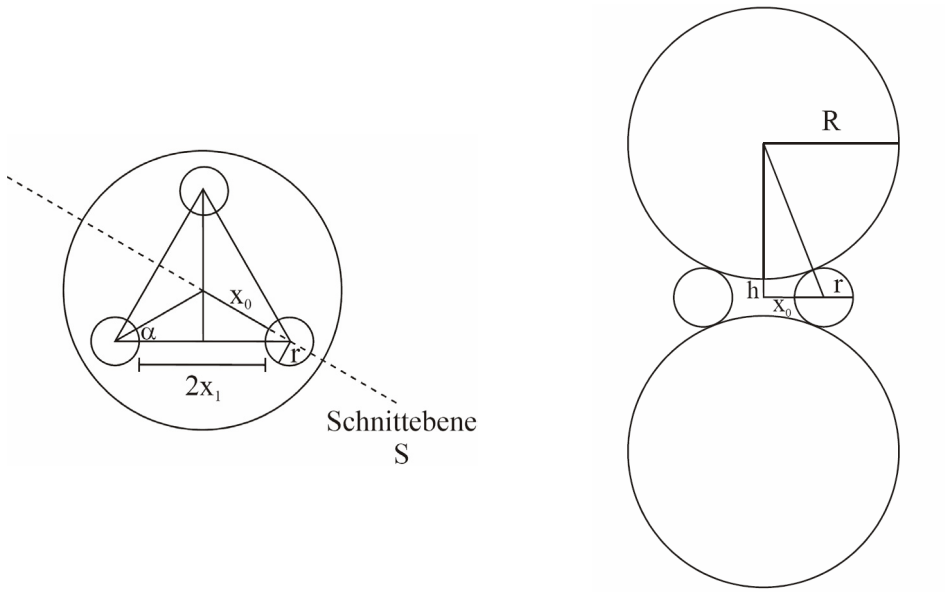


Abbildung 11: Einfluß des Radius r der sphärischen Rauhigkeit auf die van-der-Waals-Haftkraft F_{vdW} für unterschiedliche Radien von Schüttgutpartikeln.(Radius der Schüttgutpartikel R = 0.5; 5; 11; 50 [µm]; Haftkraft F_{vdw} = [µN]; Kontaktabstand a = 0.4 [nm]; Hamakerkonstante A = $8*10^{-19}$ [J]) (aus [88])

2.3.3. 3-Rauhigkeiten Modell nach Meyer

Die bisherigen Modellierungsversuche beschränkten sich auf zentrale Rauhigkeiten [13, 62, 95]. Um reale Systeme besser beschreiben zu können und die Reduktion der Haftkraft durch Oberflächenrauhigkeiten besser zu verstehen, muß dieses System erweitert werden. Zu diesem Zweck wurden von verschiedenen Autoren zahlreiche Modelle eingeführt, die die Anwesenheit mehrerer Rauhigkeiten im Kontaktbereich berücksichtigen [53, 96].

Von K. Meyer [97, 98] wurden die Auswirkung solcher Mehrfachkontakte auf die Haftkraft modellhaft dargestellt. Als Oberflächenrauhigkeiten fungieren adsorbierte Fließregulierungsmittel-Teilchen. Mit wachsender Adsorbatanzahl auf der Maisstärkeoberfläche nimmt auch die Wahrscheinlichkeit mehrerer Fließregulierungsmittelteilchen in der Kontaktzone zweier Schüttgutpartikel zu. Im Gegensatz zu anderen Autoren [53, 68] beschreibt Meyer in ihrem Modell eine Kontaktzone, die mechanisch stabile Drei-Punkte-Kontakte zuläßt. Diese entstehen durch fortlaufende Adsorption von Fließregulierungsmittelteilchen. Ab einer kritischen Belegungsdichte befinden sich mindestens drei Rauhigkeiten in der Kontaktzone. Diese definieren die Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks und sind für die stabilen Kontakte zwischen zwei Schüttgutpartikeln (vergleiche Abbildung 12) verantwortlich. Der Kontaktabstand h zweier Kugeln wird so in Abhängigkeit vom Rauhigkeitsradius r und dem Abstand der Rauhigkeiten $x=2x_1$ beschrieben.



a) Aufsicht: Rauhigkeiten sind in Form eines gleichseitigen Dreiecks auf den Schüttgutpartikel aufgelagert

b) Seitenansicht: Querschnitt durch das Drei-Punkte-Modell entlang der Schnittebene S.

Abbildung.12: Geometrische Überlegung zum Drei-Punkte-Modell (aus [97])

r	Radius eines Fließregulierungsmittelteilchen [m]
R	Radius eines Schüttgutpartikels [m]
$2x_1$	Abstand zwischen zwei Fließregulierungsmittelteilchen [m]
2h	Abstand zwischen zwei Schüttgutpartikeln [m]
α	Halbierter Innenwinkel eines gleichseitigen Dreiecks [°]
$x_0 + r$	Strecke der Seitenhalbierenden bis zum Schnittpunkt aller Seitenhalbierenden[m]

Der Abstand zwischen zwei Partikeln wird durch die Distanz 2h definiert, die die Ebene des gleichseitigen Dreiecks in zwei Hälften teilt. Das rechtwinklige Dreieck mit den Seitenlängen (R+r); (r+x_0) und (R+h) steht senkrecht zu dieser Ebene. Entsprechend der Abbildung erhält man folgende Beziehungen:

$$h = \sqrt{(R+r)^2 - (r+x_0)^2} - R \qquad \text{Gleichung 2-18.}$$

$$x_0 = \frac{x_1 + r}{\cos\alpha} - r \qquad \text{Gleichung 2-19.}$$

Für $\alpha = 30°$ erhält man für h:

$$h = \sqrt{(R+r)^2 - \frac{4}{3}(x_1 + r)^2} - R \qquad \text{Gleichung 2-20.}$$

und für x_1 erhält man:

$$x_1 = \frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot \sqrt{(R+r)^2 - (R+h)^2} - r \qquad \text{Gleichung 2-21.}$$

Gleichung 2-20. zeigt, daß die Distanz 2h vom Abstand $2x_1$ der Rauhigkeiten und dem Radius r der Rauhigkeiten abhängig ist.
Aus den Berechnungen von Meyer geht des Weiteren hervor, daß ab einem Abstand von x_1 kleiner $2x10^{-7}$m der Abstand zwischen zwei Partikeln praktisch unabhängig von der Anzahl der adsorbierten Partikel ist. Ab diesem Zeitpunkt übt nur noch der Radius r einen Einfluß auf den Abstand zwischen zwei Partikeln aus, nicht mehr der Belegungsgrad. [97].
Mit wachsendem Abstand $2x_1$ der Oberflächenrauhigkeiten voneinander reduziert sich der Partikelabstand 2h bis diese sich schließlich berühren. Der Berührungspunkt d_0 der Partikel ergibt sich als Nullstelle von Gleichung 2-20 und gibt den Schnittpunkt der Kurve mir der Abszisse wieder [88, 97].

$$d_0 = -r + \frac{1}{2}\sqrt{3r^2 + 6rR} \qquad \text{Gleichung 2-22}$$

Die resultierenden Haftkräfte nehmen demnach mit größer werdendem Abstand x_1 und geringerer Anzahl an Adsorbaten zu.

$$F_{vdW} = \frac{A}{6}\left[2 \cdot \frac{2}{a^2} \cdot \frac{R \cdot r}{(R+r)} + \frac{1}{(2h)^2} \cdot \frac{R}{2}\right] \qquad \text{Gleichung 2-23.}$$

Der Zusammenhang zwischen dem Radius r der Fließregulierungsmittelteilchen, dem Abstand x_1 der Teilchen zueinander und der wirksamen interpartikulären Haftkraft F_{vdW} ist in Abbildung 13 dargestellt.
Bei hoher Anzahl an Oberflächenrauhigkeiten sind deren Abstände x_1 zueinander klein. Dies geht einher mit geringen Haftkräften F_{vdW}, die über große Bereiche von x_1 konstant bleiben. Mit Vergrößerung des Abstands x_1 zwischen den Oberflächenrauhigkeiten verringern sich

auch die Abstände h zwischen den Schüttgutpartikeln und die Kräfte steigen sprunghaft wieder an. Eine Ausbildung von stabilen Drei-Punkte-Kontakte ist nicht möglich. In der Folge steigen auch die Haftkräfte wieder an. Aus Gleichung 2.23 kann abgeleitet werden, daß neben der Anzahl der Partikel, auch der Durchmesser der Adsorbate bei der Ausbildung der Kräfte eine Rolle spielt.

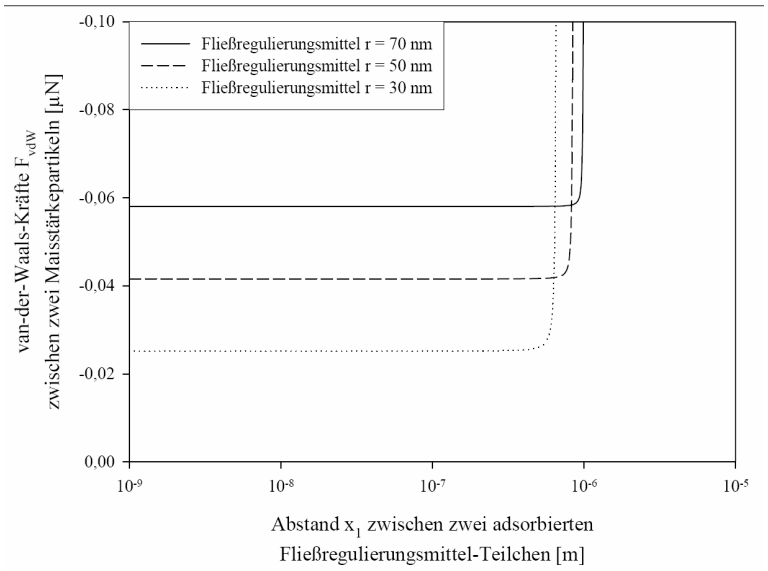


Abbildung 13: Abhängigkeit der Haftkräfte F_{vdW} zwischen zwei Schüttgutpartikeln vom Abstand x_1 zwischen zwei Fließmitteladsorbaten. Kleine Abstände x_1 zwischen den Fließregulierungsmittelteilchen gehen einher mit einer großen Anzahl an Teilchen. Die resultierenden Haftkräfte F_{vdW} sind gering und bleiben über weite Strecken konstant. Bei größeren Abständen sind keine stabilen 3-Punkte-Kontakte mehr möglich. Die Haftkräfte steigen an. (Radius der Maisstärkepartikel $R_1 = R_2$ = 11 [µm]Haftkraft F_{vdW} = [µN]; Abstand zwischen zwei Fließregulierungsmittelteilchen x_1 = [m]; Radius der Fließregulierungsmittelteilchen r = 70; 50; 30 [nm]; Hamakerkonstante $A = 8*10^{-19}$ [J] Haftabstand $a = 4*10^{-9}$ [m]) (aus [88])

Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß der Radius r der Oberflächenrauhigkeiten auf größere Schüttgutpartikel einen stärkeren Einfluß ausübt als auf kleinere Partikel [97].
Zusammenfassend folgt daraus, daß die Anzahl der Adsorbate und damit die Abstände zwischen den Partikeln den Einfluß der Rauhigkeitsradien relativieren. Somit sollte die Oberflächenbelegung eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der van-der-Waals-Kräfte spielen.
In realen Modellen müssen weitere Einflußfaktoren berücksichtigt werden, wie die Elastizität [99], oder die Geometrie der betrachteten Rauhigkeiten [63, 69, 100, 101]. Im Gegensatz zur modellhaft angenommenen Gleichverteilung der Partikel muß in realitätsnahen Modellen eine randomisierte Verteilung der Oberflächenrauhigkeiten herangezogen werden [102]. Maßgeblich bestimmend für die wahre van-der-Waals-Kraft ist die Materialhärte der

Rauhigkeiten, die bei weicheren Stoffen zu Kontaktdeformationen und höherer Wechselwirkung führen könnte. [22, 30, 59, 61, 77, 99, 103-108].

2.4. Fließregulierungsmittel

2.4.1. Wirkungsprinzip von Fließregulierungsmitteln auf partikulärer Ebene

Zahlreiche Untersuchungen haben ergeben, daß die interpartikulären Wechselwirkungen als entscheidender Faktor für das Fließverhalten von Pulvern angesehen werden können. Oberflächenrauhigkeiten sind in der Lage, die Haftkräfte zwischen Partikeln signifikant zu senken. Sie reduzieren die reale Kontaktfläche zwischen zwei Partikeln und vergrößern deren Abstand. Somit können durch die Abstandsvergrößerung die van-der-Waals-Kräfte gezielt minimiert werden [30, 63, 91, 98, 109].
Durch Zumischen von nanoskaligen Fließregulierungsmitteln zu Schüttgütern ist es möglich, auf Feststoffpartikel mit Korngrößen im Mikrometerbereich Oberflächenrauhigkeiten aufzubringen und so die Fließfähigkeit von Schüttgütern zu verbessern. [26, 27, 33, 37, 90, 110] (siehe Abbildung 14)

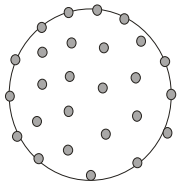


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Belegung eines Trägerpartikels mit Nanomaterial zur Verbesserung der Fließfähigkeit. Die Nanopartikel fungieren als Oberflächenrauhigkeiten und sind in der Lage die Abstände zwischen zwei Schüttgutpartikeln zu vergrößern. Das hat eine Reduktion der wirksamen van-der-Waals-Kräfte zur Folge.

Als Fließregulierungsmittel stehen verschiedene Materialien zur Verfügung, deren fließregulierende Potenz durch verschiedene Faktoren beeinflußt wird. Konzentration und Primärpartikelgröße (siehe auch Kapitel 2.2.3.) und die physikalisch-chemische Eigenschaften spielen eine Rolle [47, 97, 111]. Zur Aufklärung des genauen Wirkmechanismus liegen bisher nicht ausreichend wissenschaftliche Daten vor.

Von H. O.Kono wird die Wirkungsweise von Fließregulationsmitteln durch die Adsorption von Fließmittelteilchen auf der Oberfläche des kohäsiven Schüttgutpartikels beschrieben [112]. Die Kontaktpunkte zwischen den Schüttgutpartikeln werden durch das Fließregulationsmittel ersetzt. In diesem Fall wird das Fließmittel als Typ α bezeichnet.
Die Affinität des Fließmittels zum Trägermaterial spielt ebenfalls eine Rolle, da durch diese der Grad der Oberflächenbelegung beeinflußt werden kann [113, 114]. Eine beschleunigte Belegung kann durch gezielte gegenpolige Aufladung der Partikel mittels Elektrostatik vorgenommen werden (vergleiche Kapitel 2.2.1.3.).
Einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung der Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln liefern die Arbeiten von M. Eber und K. Meyer. So konnte beispielsweise der Zusammenhang zwischen Mischzeit einer Pulvermischung und der Effektivität des Fließmittels von Eber und Meyer aufgeklärt werden.Aufgrund ihrer geringen Größe von 7-50nm liegen sie nie als Primärpartikel vor, sondern lagern sich zu Aggregaten und Agglomeraten zusammen [115] (siehe auch Abb. 15).

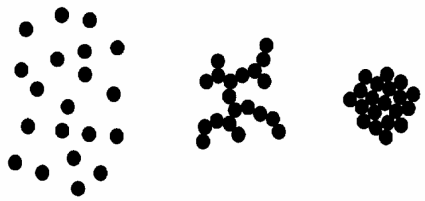
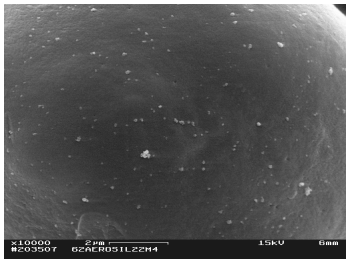


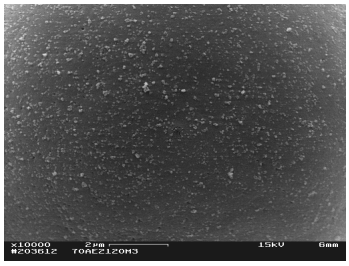
Abbildung 15: Schematische Darstellung der Nanomaterialien als Primärpartikel, Aggregat und Agglomerat vorliegend. Aufgrund der geringen Größe lagern sich die Primärpartikel zu Aggregaten und Agglomeraten zusammen.

Während des Mischvorgangs werden die Nanomaterial-Agglomerate von den wesentlich größeren Maisstärkepartikeln zerkleinert, vergleichbar dem Mahlgut in einer Kugelmühle. Im Anschluß an den Zerkleinerungsprozeß werden sie an die Oberfläche des Trägermaterials adsorbiert (Abbildung 16) [97, 98, 111].
Meyer [97] konnte zeigen, daß mit zunehmender Mischzeit die Belegung der Maisstärke mit Nanomaterial sukzessive zunimmt und die Haftkräfte reduziert werden, bis eine Plateauphase erreicht ist. Die Reduktion der Haftkräfte geht mit einer Absenkung der gemessenen Zugspannung einher. In der Plateauphase übt die voranschreitende Belegung der Maisstärkekörner zunächst keinen Einfluß mehr auf deren Haftkräfte aus. Ab einer kritischen Belegungsdichte steigen die Haftkräfte und die Zugspannung wieder an. Das Fließverhalten erreicht bei einer für das jeweilige Nanomaterial charakteristischen Mischdauer ein Optimum und verschlechtert sich wieder durch weiteres Mischen. Die Abstandshalterfunktion der

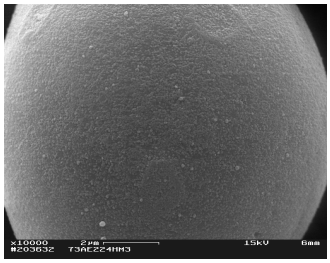
Nanomaterialien ist aufgehoben. Es bildet sich ein geschlossener Film aus Nanomaterial aus. Abbildung 17 zeigt den typischen Verlauf einer Zugspannungskurve in Abhängigkeit von der Mischzeit t [111].



a) Maisstärke Cerestar® mit adsorbierten Aerosil® 200 –Agglomeraten nach einer Mischzeit von 2 min.



b) Maisstärke Cerestar® mit adsorbierten Aerosil® 200 – Agglomeraten nach einer Mischzeit von 120 min.



c) Maisstärke Cerestar® mit adsorbierten Aerosil® 200 – Agglomeraten nach einer Mischzeit von 720 min.

Abbildung 16: Belegung der Maisstärke mit Nanomaterial (Aerosil® 200) (aus [97]).

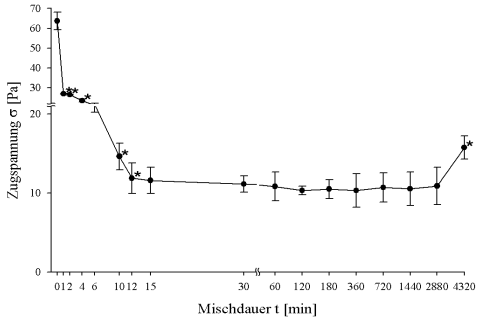


Abbildung 17: Typischer Zugspannungsverlauf einer binären Mischung aus Maisstärke und 0.2% Aerosil® 200 in Abhängigkeit von der Mischzeit t. Mit zunehmender Mischzeit fällt die Zugspannung deutlich ab, bis eine Plateauphase erreicht ist. Dieser folgt ein Wiederanstieg der Zugspannung [111].

Ein Vergleich der Zugspannungsverläufe bei Verwendung von verschiedenen Nanomaterialien zeigt jedoch deutliche Unterschiede in der maximal erreichten Absenkung der Zugspannung (Wirksamkeit) und der dafür benötigten Mischzeit (Leistungsfähigkeit). Um weiteren Aufschluß über den genauen Wirkmechanismus der Nanomaterialien zu erhalten wurden deshalb im Rahmen dieser Arbeit gezielt Experimente durchgeführt, die zur Aufklärung dieses Sachverhaltes beitragen (siehe Kapitel 5 und 6).

2.4.2. Einfluß der Umgebungsfeuchte auf die fließregulierende Wirkung

Schlechtes Fließverhalten von Schüttgütern kann auch durch Umgebungsbedingungen entstehen. Mit zunehmender Feuchte nimmt die Fließfähigkeit von Schüttgütern ab [89]. Durch Adsorption von Flüssigkeit auf der Oberfläche von Schüttgütern kommt es zur Ausbildung von Flüssigkeitsmenisken zwischen den Partikeln, so daß sich die wirksamen Haftkräfte aus den van-der-Waals-Kräften und den Kapillarkräften zusammensetzen [84]. Eine direkte Messung dieser Wasserfilmschichtdicke kann mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops durchgeführt werden [111]. Bei höheren Feuchtigkeiten kommt es zur Ausbildung von Flüssigkeitsbrücken, die die vorhandenen van-der-Waals-Kräfte um ein Vielfaches übersteigen.

Eber konnte durch die Untersuchungen des Einflusses der relativen Feuchte auf die Haftkräfte zwischen Maisstärkepartikeln mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops eine kritische Feuchte rH_{krit} zu 38,8 % bestimmen. Die kritische Feuchte rH_{krit} ist als diejenige relative Feuchte definiert, ab der die Kapillarkräfte zwischen den Maisstärkepartikeln einsetzen und die van-der-Waals-Kräfte und elektrostatischen Kräfte überragen. Nicht nur die Schüttgutpartikel unterliegen diesen Umgebungsbedingungen, sondern auch die zugesetzten Nanomaterialien [89].

Bei erhöhter Luftfeuchtigkeit sind die adsorbierten hydrophilen Nanomaterialien nicht in der Lage die interpartikulären Haftkräfte zu verringern (siehe Abbildung 18).

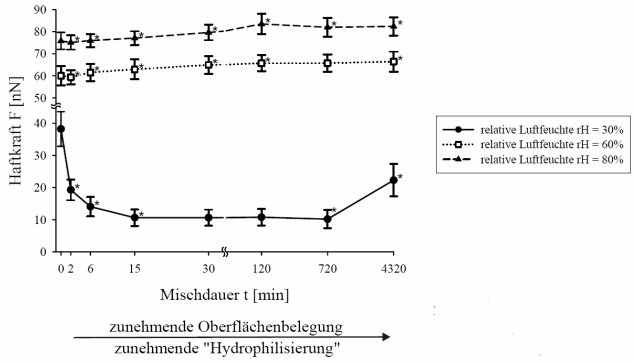


Abbildung 18: Abhängigkeit der Haftkraft zwischen zwei Schüttgutpartikeln von der Mischzeit t. Mit zunehmender Mischzeit nimmt die Oberflächenbelegung durch hydrophiles Nanomaterial zu, gemessen bei verschiedenen relativen Luftfeuchten rH (Haftkraft F = [nN]; relative Feuchtigkeit rH [%]) (aus [111])

Die zunehmende Hydrophilisierung der Maisstärkeoberfläche spiegelt sich in einem kleineren Kontaktwinkel wider (Maisstärke:24,05°/Aerosil® 300:16,30°/Printex 95:116,48°).
Gemäß Gleichung 2-24. führt das zu erhöhten maximalen Kapillarkräften [116].

$$F_{\max} = \frac{4\pi \cdot R_1 \cdot R_2 \cdot \gamma_L \cdot \cos\theta}{R_1 + R_2}$$ Gleichung 2-24. [111]

Bei Einsatz von hydrophoben Nanomaterialien kann bei Überschreiten der kritischen Feuchte zunächst ein Anstieg der Haftkräfte verzeichnet werden. Dieser ergibt sich aus der Summe von van-der-Waals-Kraft und Kapillarkraft. Nach wenigen Minuten Mischzeit kann eine Verringerung dieser Haftkräfte festgestellt werden, die nach langer Plateauphase bei sehr hohen Mischzeiten weiter reduziert wird (siehe Abbildung 19).

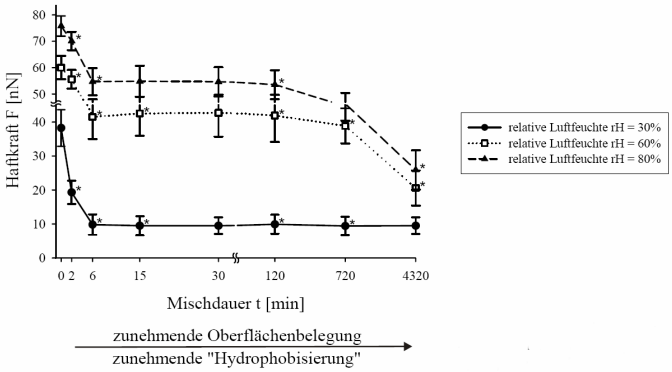


Abbildung 19: Abhängigkeit der Haftkraft zwischen zwei Schüttgutpartikeln bei einer Oberflächenbelegung durch hydrophobe Nanomaterialien von der Mischzeit t, gemessen bei verschiedenen relativen Luftfeuchten rH. (Haftkraft =F [nN]; relative Feuchtigkeit rH [%]) (aus [111])

Mit wachsender Oberflächenbelegung durch hydrophobes Nanomaterial werden Partikel zunehmend hydrophobisiert, was sich auch in einem größeren Kontaktwinkel niederschlägt. Die daraus resultierenden verringerten Kapillarkräfte führen zu einer Reduktion der Haftkraft. Für Kontaktwinkel größer als 90° lassen sich aus der Gleichung 2-24 sogar repulsive Kräfte bestimmen. Dadurch kann der weitere Abfall der Haftkräfte bei Mischzeiten von 720 min begründet werden.Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Umgebungsbedingungen einen erheblichen Einfluß auf die Haftkräfte ausüben. Aufgrund dessen wurden die Mechanismen von Fließregulationsmitteln anhand trockener Pulver untersucht. Die Experimente der vorliegenden Arbeit zur Untersuchung des Wirkmechanismus von nanoskaligen Fließregulationsmitteln wurden bei konstanten Umgebungsbedingungen von 30-35% rel. Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20° bis 22° C durchgeführt.

3. Arbeitshypothese

Nanopartikel, wie Aerosile®, Metalloxide® und Printex®-Ruße, können prinzipiell alle zur Verbesserung der Fließfähigkeit von kohäsiven Schüttgütern herangezogen werden [97, 111]. Eber konnte durch Untersuchung verschiedener Gruppen von Nanomaterialien zeigen, daß die fließregulierende Potenz, definiert durch Leistungsfähigkeit und Wirksamkeit, zwischen den einzelnen Materialien sehr unterschiedlich ausfällt. Die Leistungsfähigkeit ist dabei als diejenige Mischzeit bezeichnet, die notwendig ist, um die minimale Zugspannung des Schüttgutes zu erreichen. Die Wirksamkeit gibt die maximale Absenkung der Zugspannung wieder (siehe auch Kapitel 6.1.4.).

Ausgehend von diesen Erkenntnissen stellt sich die Frage, welche Faktoren die Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit der Nanomaterialien bestimmen.

Die als Fließregulierungsmittel eingesetzten Nanomaterialien liegen stets als Agglomerate vor, weshalb die Primärpartikelgröße eine untergeordnete Rolle spielt. Während des Mahl- und Mischvorganges im Turbula-Mischer werden diese Agglomerate zerstört und anschließend am Trägermaterial adsorbiert [97, 111]. Diese Adsorbate bestimmen, in Abhängigkeit von der Mischzeit, das Ausmaß der Oberflächenbelegung und somit die Oberflächenrauhigkeit. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Belegung sollte durch das Vorhandensein adsorbierfähiger Agglomerate bestimmt werden. Diese entstehen durch Zerteilung während des Mahl- und Mischvorgangs im Mischzylinder. Die gebildeten Fragmente lagern sich dann an der Maisstärkeoberfläche an. Es ist zu erwarten, daß der Fragmentierungsgrad der Nanomaterial-Agglomerate von deren Größe und Stabilität abhängig ist. Die Stabilität innerhalb der Agglomerate sollte durch die vorhandenen Wechselwirkungen bestimmt werden.

Die Kräfte, die während des Mischvorgangs auf die Agglomerate einwirken, wurden variiert, indem die effektive Fallstrecke h der Agglomerate im Mischzylinder variiert wurde. Es ist zu erwarten, daß der Fragmentierungsgrad mit zunehmender Fallstrecke zunimmt, da die eingebrachte Energie mit größer werdendem Mischzylinder ansteigt. Aufgrund des größeren Energieeintrags sollten die Agglomerate schneller zerteilt werden und der Adsorptionsprozeß dadurch beschleunigt werden. Damit einhergehend sollte die Leistungsfähigkeit des Materials gesteigert werden, da die Geschwindigkeit der Oberflächenbelegung einen bestimmenden Faktor der Leistungsfähigkeit von Nanomaterialien darstellt.

Darüber hinaus läßt das Ausmaß der Fragmentierung bei entsprechendem Energieeintrag Rückschlüsse auf die Stärke der in den Agglomeraten auftretenden Wechselwirkungen zu. Bisherige Untersuchungen konnten vor allem den hydrophoben Nanomaterialien eine hohe fließregulierende Potenz zuschreiben. Um einen Zusammenhang zwischen der Leistungsfähigkeit und der Stabilität der Agglomerate herzustellen, wurde die hydrophobe Kieselsäure Aerosil® R 972 und das hydrophobe Rußprodukt Printex® G untersucht. Es ist zu erwarten, daß eine hohe Leistungsfähigkeit mit einer niedrigen Stabilität einhergeht. Eine hohe Leistungsfähigkeit wurde bei Aerosil® R 972 beobachtet, konnte jedoch für Printex® G nicht bestätigt werden. Analog ist für hydrophile Nanomaterialien, wie die untersuchte Kieselsäure Aerosil® 200 und das Metalloxid Aeroxide® Alu C, durch Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen eine höhere Agglomeratstabilität und damit verbunden, eine niedrigere Leistungsfähigkeit zu erwarten. Für Aeroxide® Alu C läßt sich das im Gegensatz zu Aerosil® 200 jedoch wiederum nicht bestätigen. Das legt den Schluß nahe, daß neben der Hydrophilie und der Hydrophobie weitere chemisch-physikalische Eigenschaften einen Einfluß auf die Leistungsfähigkeit ausüben. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden die obengenannten Repräsentanten aus vier verschiedenen Gruppen von Nanomaterialien untersucht.

Ein höherer Energieeintrag sollte nicht nur den Zerteilungsprozeß beschleunigen, sondern auch einen höheren Fragmentierungsgrad erzielen. Dies müßte einen Einfluß auf die Oberflächenrauhigkeit ausüben und sich somit in einer erhöhten fließregulierenden Potenz des Nanomaterials zeigen.

Des Weiteren ist zu erwarten, daß auch die Wechselwirkungen der Nanomaterialien selbst zum Tragen kommen. Mit zunehmender Oberflächenbelegung der Maisstärke werden die Haftkräfte zwischen den Schüttgutpartikeln verringert. Gleichzeitig sollten die Wechselwirkungen zwischen den Nanomaterialien zunehmen. Demzufolge würden die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Nanomaterialien nicht nur eine bedeutende Rolle für die Leistungsfähigkeit der Materialien spielen, sondern auch einen Einfluß auf die Wirksamkeit ausüben.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, Faktoren zu ermitteln, welche die Leistungsfähigkeit und Wirksamkeit der Nanomaterialien bestimmen, um so in der Lage zu sein, entscheidende Kriterien für die Entwicklung optimal fließregulierender Substanzen zu finden

4. Material und Methoden

4.1. Material

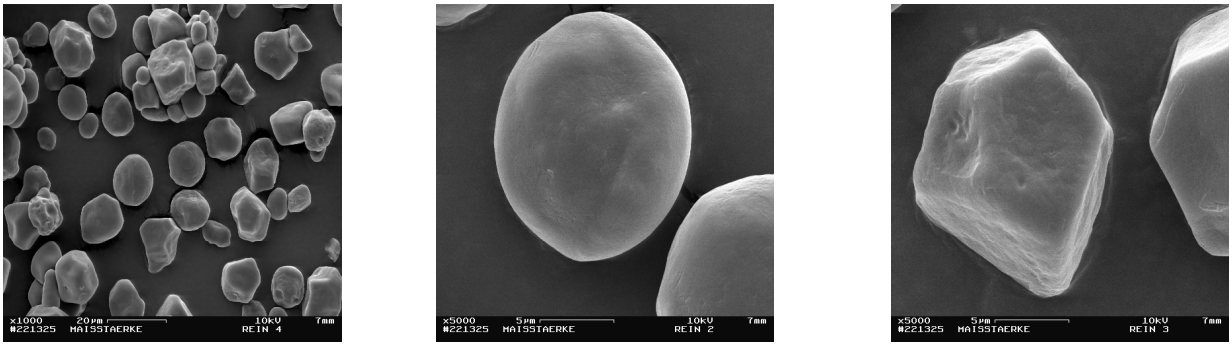
4.1.1. Trägermaterial Maisstärke Cerestar® GL 03406

Bei vielen pharmazeutischen Arzneiformen bilden Hilfsstoffe die Hauptkomponente der Zubereitung und sind damit oftmals hauptverantwortlich für das Fließverhalten der Formulierung. Pulveraerosole zum Beispiel, weisen einen sehr hohen Hilfsstoffanteil auf, der dann die Fließeigenschaften der Arzneiform bestimmt [19].

Für die folgenden Untersuchungen wurde als Modellschüttgut die Maisstärke Cerestar® GL 03406 (Cerestar® Deutschland GmbH, Krefeld) eingesetzt. Es handelt sich hierbei um einen pharmazeutisch häufig verwendetes Schüttgut (siehe Tabelle 3und Abbildung 20).

Schüttgut	**Durchmesser [µm]**	**Porosität [%]**	**Feststoffdichte [g*cm^{-3}]**	**Spezifische Oberfläche [g*cm^{-3}]**
Maisstärke Cerestar®	22	66.3	1.478	0.422

Tabelle 3: Physikalische Kenndaten des verwendeten Schüttgutes (aus [111, 117])



a): 500-fache Vergrößerung b) 5000-facher Vergrößerung c) 5000-fache Vergrößerung, kantige Strukturen

Abbildung 20: REM-Aufnahmen von Maisstärke Cerestar® GL 03406 (aus [97]).

Pharmazeutisch kommt die Maisstärke hauptsächlich als Füll- und Sprengmittel zum Einsatz. Durch die runde Form der Partikel und die glatte Beschaffenheit der Oberfläche liegt sie nahe an der Modellvorstellung der Kugelform. Selten können auch kantigere Strukturen auftreten, die aus dem Hornendosperm der Pflanze stammen [118]. Mit einer durchschnittlichen Primärpartikelgröße von 22µm handelt es sich um ein kohäsives Schüttgut, da die anziehenden Wechselwirkungen über die Haftkraft der Einzelpartikel dominieren [62]. Die Maisstärke sollte also sehr empfindlich auf die Zugabe von Nanomaterialien als Fließverbesserer reagieren.
Aus diesen Gründen wurde Maisstärke als Trägersubstanz ausgewählt. Durch Zugabe von 0.2% (m/m) eines der folgend beschriebenen Nanomaterialien zur Maisstärke wurden binäre Mischungen hergestellt, um deren fließregulierende Potenz zu untersuchen.

4.1.2. Nanomaterialien als Fließregulationsmittel

Als potentielle Fließverbesserer dienen die folgend beschriebenen Nanomaterialien (alle Degussa AG, Hanau).
Zur Untersuchung der fließverbessernden Eigenschaften wurde das jeweilige Nanomaterial in einer Konzentration von 0.2% (m/m) der Trägersubstanz zugesetzt. Diese niedrige Konzentration steht im Gegensatz zur gängigen Literaturempfehlung von 0.5 bis 1%. Sie gewährleistet eine monopartikuläre Belegung der Trägersubstanz, wenn man einen minimalen Primärpartikeldurchmesser von 7nm zugrundelegt [97, 119, 120].
Die Auswahl der Nanomaterialien erfolgte sehr überlegt um eine möglichst große Bandbreite an chemisch-physikalischen Eigenschaften abzudecken. Neben ihrer Hydrophilie und Hydrophobie unterscheiden sie sich vor allem hinsichtlich ihrer Primärpartikelgröße und spezifischen Oberfläche. Im Hinblick auf ihre Oberflächenbeschaffenheit, Struktur, Agglomerationsfähigkeit und elektrostatische Aufladbarkeit ergeben sich Unterschiede zwischen den einzelnen Nanomaterialien, die sich auf deren fließregulierende Potenz auswirken [114]. Bezüglich ihrer Eigenschaften lassen sie sich in vier Hauptgruppen einteilen, aus denen je ein repräsentativer Vertreter ausgewählt wurde (siehe Tabelle 4).
Kieselsäuren und Metalloxide werden industriell durch Flammenhydrolyse hergestellt [81, 121-124]. Durch anschließende chemische Behandlung kann die Oberfläche so modifiziert werden, daß man das entsprechende hydrophobe Produkt erhält, welches die gleiche Primärpartikelgroße wie das hydrophile Ausgangsmaterial aufweist [81, 123, 124]. Zur Herstellung der Rußprodukte wird das Furnaceruß-Verfahren angewendet [124, 125]. Nicht

alle hier untersuchten Nanomaterialien kommen in pharmazeutischen Formulierungen zum Einsatz. Entsprechend ihrer variablen Eigenschaften, erstreckt sich ihre Anwendung auf zahlreiche weitere Industriezweige. Durch Modifikation der Prozeßparameter und der Nachbehandlungsmethoden lassen sich weiterhin für bestimmte Anwendungsgebiete maßgeschneiderte Nanomaterialien herstellen [114, 126].

Klasse	***typischer Vertreter***
Hydrophile Kieselsäuren	Aerosil® 200
Hydrophobe Kieselsäuren	Aerosil® R 972
Metalloxide	Aeroxide® Aluminium C
Rußprodukte	Printex® G

Tabelle 4 Übersicht der untersuchten Nanomaterialien. Je ein Vertreter der hydrophilen und hydrophoben Kieselsäuren, wie auch der Metalloxide und Rußprodukte wurde ausgewählt.

4.1.2.1. Hydrophile Kieselsäure: Aerosil® 200

Das hochdisperse Siliciumdioxid Aerosil® 200 ist ein, in der pharmazeutischen Industrie, häufig eingesetztes Fließregulierungsmittel. Es besitzt eine glatte und porenlose Oberfläche infolge des Herstellungsprozesses (Aerosil®-Prozeß) (siehe Tabelle 5 und Abbildung 21).

Nanomaterial	**Primärpartikel-durchmesser [nm]**	**Feststoffdichte [g*cm^{-3}]**	**Spezifische Oberfläche [m^2*g^{-1}]**
Aerosil® 200	12	2.2	200 ± 25

Tabelle 5 Stoffdaten der verwendeten hydrophilen Kieselsäure (aus [127]).

Aufgrund der geringen Primärpartikelgröße liegen die Primärpartikel nicht frei vor, sondern neigen zur Aggregation und Agglomeration, wie die TEM-Aufnahme in Abbildung 21 zeigt. Mit sinkender Primärpartikelgröße nimmt die Aggregationsneigung zu und die Dispergierbarkeit wird erschwert [81].

Ein weiteres Charakteristikum stellen funktionelle Gruppen auf der Oberfläche von Aerosil® 200 dar, die neben hydrophoben Siloxangruppen hauptsächlich aus den hydrophilen Silanolgruppen bestehen [128]. Diese sind verantwortlich für die reversible Wasseraufnahmefähigkeit der ‚nicht mit Silanen u.ä., nachbehandelten Aerosile® [81, 122, 129]. Die seltener vorkommenden Siloxangruppen zeigen dagegen ein hydrophobes

Verhalten. Aufgrund der Reaktionsfähigkeit der Silanolgruppen können sich interpartikuläre Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Diese sind weitaus stabiler als van-derWaals-Bindungen und tragen maßgeblich zur Festigkeit der Aerosil® 200-Agglomerate bei [81, 83, 122].Neben dem Einsatz als Fließregulierungsmittel wird Aerosil® 200 in hydrophobisierter Form außerdem noch bei Farben und Lacken zur Erhöhung der Korrosionsschutzwirkung eingesetzt [2, 3, 130].

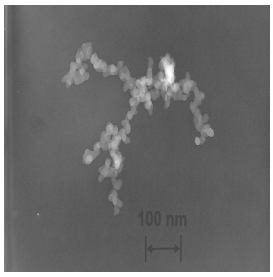


Abbildung 21: REM-Aufnahmen von Aerosil® 200 (10.000-fache Vergrößerung). Die Primärpartikel sind zu Aggregaten und Agglomeraten zusammengelagert.

4.1.2.2. Hydrophobe Kieselsäure: Aerosil® R 972

Aerosil® R 972 kommt hauptsächlich bei der Verbesserung der Hydrophobie von Offsetfarben zur Anwendung [81, 130]. Der Namenszusatz R bei steht für repellent und verweist auf seine wasserabstoßende Eigenschaft. (siehe Tabelle 6 und Abbildung 22).

Nanomaterial	Primärpartikel-durchmesser [nm]	Feststoffdichte [g*cm-3]	Spezifische Oberfläche [m2*g-1]
Aerosil® R 972	16	2.0	110 ± 20

Tabelle 6: Stoffdaten der verwendeten hydrophoben Kieselsäure [2, 3, 131].

Ausgehend von hydrophilen Aerosilen®, die durch den Aerosil®-Prozeß gewonnen werden, schließt sich bei der Herstellung hydrophober Aerosile® eine Nachbehandlung mit Silanen u.a. an [129, 132]. Aerosil® R 972 entsteht durch Umsetzung der reaktiven Silanolgruppen von Aerosil® 130 mit Dimethyldichlorsilan. Die Silanolgruppen werden in einer chemischen Reaktion durch organische Reste irreversibel ersetzt. Die so modifizierte Oberfläche besitzt hydrophoben Charakter. Intermolekulare Wechselwirkungen finden hauptsächlich über

van-der-Waals-Kräfte statt [81, 130]. Die Primärpartikelgrößen entsprechen daher immer jenen des hydrophilen Ausgangsmaterials.

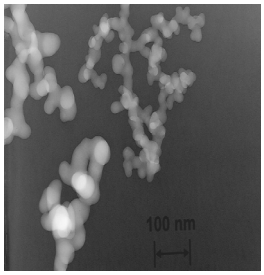


Abbildung 22: REM-Aufnahmen von Aerosil® R 972 (10.000-fache Vergrößerung). Die Aggregate und Agglomerate weisen eine kompakte Struktur und einen hohen Verzweigungsgrad auf.

Auch hier kann anhand der TEM-Aufnahme keine eindeutige Differenzierung zwischen Aggregaten und Agglomeraten vorgenommen werden. Im Vergleich zu Aerosil® 200 fallen die kompaktere Struktur und der höhere Verzweigungsgrad auf.

4.1.2.3. Metalloxid: Aeroxide® Aluminium C

Das hydrophile Metalloxid Aeroxide® Aluminium C wird, wie die Aerosile®, durch Flammenhydrolyse gewonnen. Aufgrund der hohen Dielektrizitätskonstante neigt Aeroxide® Aluminium C gemäß der Regel nach Coehn (siehe. Kapitel 2.2.1.3.) zu einer elektrostatisch positiven Aufladung [71, 133] (Tabelle 7und Abbildung 23).

Nanomaterial	Primärpartikel-durchmesser [nm]	Feststoffdichte [$g*cm^{-3}$]	Spezifische Oberfläche [m^2*g^{-1}]
Aeroxide® Aluminium C	13	2.9	100 ± 15

Tabelle 7: Stoffdaten der verwendeten Metalloxide (aus [131])

Diesen Effekt nutzt man speziell bei Kunststoffpulvern aus [75]. Diese laden sich bei Kontakt mit anderen Materialien negativ auf und zeigen eine hohe Wandhaftung. Aeroxide® Aluminium C ist in der Lage, diese Aufladung zu neutralisieren und eine für Verarbeitungsvorgänge gewünschte Fließfähigkeit zu gewährleisten [33, 75]. Neben der Verwendung als Fließregulierungsmittel in Kunststoffpulvern wird Aeroxide® Aluminium C zu diesem Zweck hauptsächlich auch Leuchtstoffmischungen zugemischt [134]. Bei Ink-Jet-

Pulverbeschichtungen und zur Erhöhung der elektrostatischen Aufladbarkeit in Pulverlacken kommt das Metalloxid ebenfalls zum Einsatz.

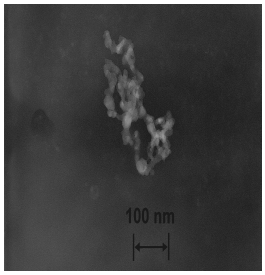


Abbildung 23: REM-Aufnahmen von Aeroxide® Aluminium C (10.000-fache Vergrößerung)

4.1.2.4. Rußprodukt: Printex® G

Bei dem hier verwendeten Printex®-Produkt handelt es sich um ein Rußprodukt, das, wie bereits erwähnt, nach dem Furnaceruß-Verfahren hergestellt wurde und hydrophoben Charakter besitzt (Tabelle 8und Abbildung 24).

Nanomaterial	Primärpartikel-durchmesser [nm]	Feststoffdichte [g*cm^{-3}]	Spezifische Oberfläche [m^2*g^{-1}]
Printex® G	51	1.8	30

Tabelle 8: Stoffdaten der verwendeten hydrophoben Printex®-Ruße (aus [111])

Es besteht, wie alle Pigment-Ruße, zum größten Teil aus Kohlenstoff (ca. 70-99%) und weist eine auffallend große Primärpartikelgröße und einen hohen Verzweigungsgrad auf, der auch als sog. „hohe Struktur“ bezeichnet wird. Demgegenüber stehen die unverzweigten Strukturen anderer Pigment-Ruße, die entsprechend als „niedrige Struktur“ gekennzeichnet werden [135].

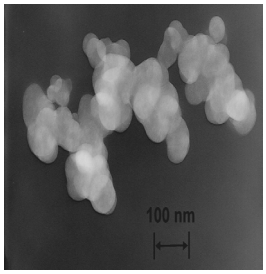


Abbildung 24: REM-Aufnahmen von Printex® G (10.000-fache Vergrößerung). Das Material weist eine hohe Verzweigung und einen großen Primärpartikeldurchmesser vom 51 nm auf.

Industriell finden Pigment-Ruße sowohl zum Abtönen von Lacken und Druckfarben Anwendung, als auch zum Schwärzen von Kunststoffprodukten [135, 136].
Gegen einen Einsatz in Pharma und Lebensmittelchemie spricht der Gehalt an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die kanzerogenes Potential zeigen.[135, 137].

4.2. Methoden

4.2.1. Vorbereitung der Proben

Zur Herstellung [137] der binären Mischungen wurden zunächst 0.2% (m/m) des Nanomaterials in vier verschieden große Mischzylinder (200ml; 250ml; 500ml und 1000ml) mit unterschiedlicher Fallhöhe vorgelegt. Anschließend wurde mit Maisstärke Cerestar® GL 03406 auf der Waage Mettler Toledo PB 3002 Delta Range® (Mettler-Toledo GmbH, Greifensee) aufgefüllt. Für alle Mischzylinder wurde ein konstanter Füllgrad von 0.3 eingehalten. Zur Bestimmung der effektiven Fallhöhe der Nanomaterial-Agglomerate während des Mischvorgangs wurde jeweils die Diagonale des jeweiligen Mischzylinders zugrundegelegt. Diese wurden mit zunehmendem Volumen zu 9.5cm, 10.5cm, 14.5cm und 20.5cm bestimmt (siehe auch Kapitel 9.4. Anhang). Um das Nanomaterial homogen auf dem Trägermaterial zu verteilen, wurde die binäre Mischung in einem Turbula-Mischer T2C (W. A. Bachofen Maschinenfabrik, Basel, Schweiz) mit einer Drehzahl von 42 Upm gemischt. Die Mischdauer variierte dabei von 1min bis 4320 min, was umgerechnet einer Mischzeit von 3 Tagen entspricht. Der Füllgrad der Pulvermischungen von 0.3 entspricht der Vorgabe dieses Mischertyps von maximal 0.8 [38, 138]. Um die Kräfte, die während des Mischvorgangs auf die Nanomaterial-Agglomerate einwirken, zu variieren, wurden verschieden große Mischzylinder mit unterschiedlicher Fallhöhe verwendet. Untersucht wurden die Fließeigenschaften der Pulver für die unterschiedlichen effektiven Fallhöhen der Zylinder. Um Schwankungen der Meßwerte zu vermeiden wurden konstante Umgebungsbedingungen eingehalten (siehe Kapitel 2.4.2.) [139, 140]. Da auch Temperaturschwankungen einen Einfluß auf die Fließeigenschaften von Pulvern ausüben, wurden die Messungen in einem konstanten Temperaturbereich von 20-22°C vorgenommen [2].

4.2.2. Turbula-Mischer

4.2.2.1. Mischprinzip und Bewegungsarten des Turbula-Mischers

Die Veränderung der Fließeigenschaft von binären Mischungen hängt neben den gewählten Mischparametern, wie beispielsweise Mischdauer und Mischfrequenz (siehe Kapitel 2.4.1.) auch vom jeweiligen Mischertyp ab [34].
Eine zur Kategorisierung verschiedener Mischertypen von Rumpf eingeführte Größe ist die Froude-Zahl Fr. Diese Größe beschreibt das Verhältnis der Zentrifugalbeschleunigung zur Erdbeschleunigung und läßt sich durch den Radius r des Mischzylinders, die Erdbeschleunigung g und die Winkelgeschwindigkeit ω wie folgt berechnen: [141].

$$Fr = \frac{r\omega^2}{g} = \frac{rn^2 4\pi^2}{g} \qquad \text{Gleichung 4-1.}$$

Bei dem für diese Arbeit verwendeten Turbula-Mischer T2C handelt es sich um einen Freifallmischer mit niedriger Froude-Zahl von Fr<1. Dieser Mischertyp zeichnet sich durch geringe Scherkräfte aus, wodurch Sinterprozesse und Agglomeration während der Mischphase vermieden werden [142-144]. Im Gegensatz zum Trommelmischer finden keine Entmischungsvorgänge statt, so daß schon nach kurzen Mischzeiten äußerst homogene Mischungen vorliegen [138, 141] (Abbildung 25).

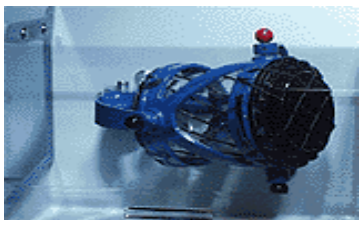


Abbildung 25: Turbula-Mischer T2C (W. A. Bachofen Maschinenfabrik, Basel, Schweiz)

Die Wirksamkeit des Mischers beruht auf der dreidimensionalen Bewegung des Mischzylindes nach dem Prinzip der Umstülptheorie von Schatz. Diese setzt sich im Wesentlichen aus Translation, Rotation und Inversion zusammen. Die Translation läßt sich aus der freien Weglänge und die Rotation aus den Drehbewegungen des Mischzylinders bestimmen [145]. Die unabhängige Bewegung der beiden Dreharme des Mischers hat eine

äußerst schwierig zu beschreibende Bahnkurve des Mischgefäßes zur Folge. Diese setzt sich aus mehreren elliptischen Bahnbewegungen zusammen, die sich erst nach einigen Rotationen wieder schließen. Translations- und Rotationsbewegung bedingen zusätzlich eine Inversionsbewegung. Die daraus resultierende komplizierte Bewegung der Teilchen kann bislang nicht mit einem theoretischen Modell beschrieben werden, um die exakten Impaktionsenergien der Teilchen zu bestimmen. Ein experimenteller Ansatz dazu ist bei Schneibel und Rösler [146] zu finden. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Berechnungen wurde als Näherung die freie Weglänge verwendet (vgl. Kapitel 5.6.2.).

4.2.3. Zugspannungstester

4.2.3.1. Aufbau der Meßapparatur und Funktionsprinzip

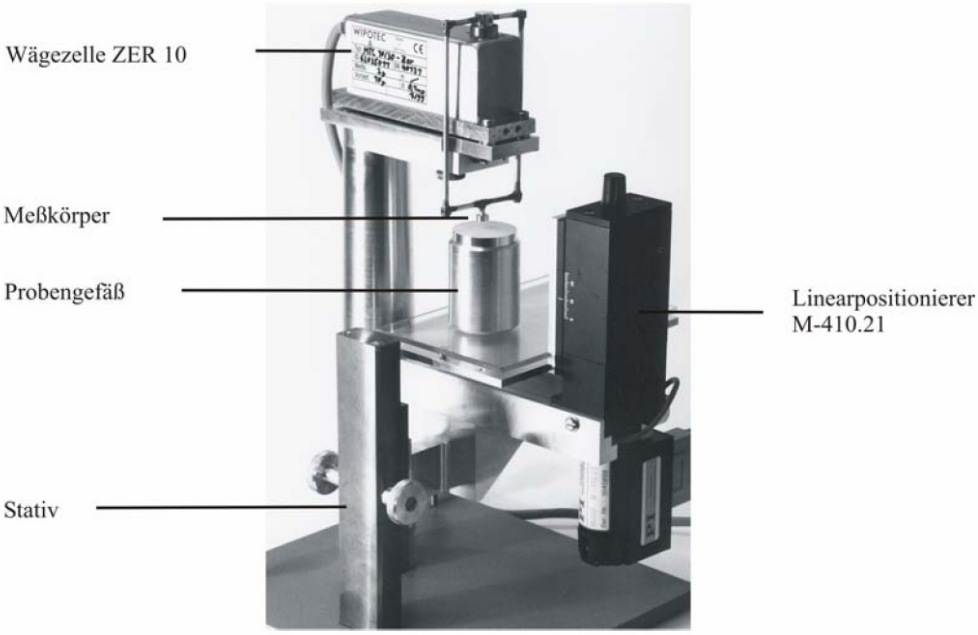


Abbildung 26: Zugspannungsapparatur nach Schweiger [46], modifiziert nach Anstett und Meyer [47, 97] zur Bestimmung der kohäsiven Haftkräfte an nahezu unverdichteten Pulvern.

Die Messung der Haftkräfte erfolgt mit einem von A. Schweiger [46, 147] entwickelten und von J. Anstett [47] optimierten Zugspannungstester (Abbildung 26). Die Apparatur ermöglicht eine Bestimmung der kohäsiven Haftkräfte an nahezu unverdichteten Pulverproben. Die Meßapparatur besteht aus drei Hauptteilen, die im Folgenden ausführlicher beschrieben werden.

Das Probengefäß steht auf einem Tisch, der an einem verstellbaren Linearpositionierer M-410.21 (Physik Instrumente GmbH & Co., Waldhorn) befestigt ist. Die Ansteuerung des Positionierers erfolgt über einen Controller C-832.00 (Physik Instrumente GmbH & Co., Waldhorn). Über die zugehörige Software ProMove® ist der Controller mit einem Computer verbunden. Auf diese Weise ist es möglich, das Probengefäß schrittweise in vertikaler Richtung zu bewegen [148]. Die Geschwindigkeiten können zwischen 0.017µm·s^{-1} und 3mm·s^{-1}variiert werden.

Als Meßkörper dient ein Zylinder aus Aluminium mit einer Auflagefläche von 0.385cm^2 und einem Durchmesser von 0.7cm. Vor der Messung wird er mit einer adhäsiven Sprühlösung aus 5% (m/m) weißer Vaseline in Petrolether besprüht. Nach Entweichen des Petrolethers dient die verbleibende Vaselineschicht als Klebemittel und sorgt für ein Anhaften der Partikel.

Mittels der Drahtkonstruktion ist dieser Meßkörper über einer Wägezelle Typ ZER 10 (Wipotec GmbH, Kaiserslautern) aufgehängt. Es handelt sich hierbei um eine Präzisionswägezelle mit einem Meßbereich von 2g und einer Auflösung von 0,1mg.

Die während der Messung am Meßkörper angreifenden Kräfte werden über die Software der Wägezelle Wipotec-Terminal 3.78 (Wipotec GmbH, Kaiserslautern) mit einer Anzahl von 3 Meßwerten pro Sekunde aufgezeichnet [149].

4.2.3.2. Meßvorgang

Die Pulverproben werden durch ein Sieb der Maschenweite 315µm (quadratisch) in das Probengefäß des Zugspannungstesters eingefüllt, um größere Agglomerate des Nanomaterials, die durch den Mischvorgang nicht zerteilt wurden, abzutrennen. Das Probengefäß besteht aus Aluminium und hat bei einem Durchmesser von 3.44cm und einer Höhe von 0.52cm ein Fassungsvermögen von 4.83cm^3. Die überstehende Pulvermasse wird mit einer scharfen Klinge druckfrei abgenommen, so daß eine glatte, unverdichtete Pulverfläche entsteht.

Das so vorbereitete Probengefäß wird zentral auf dem Linearpositionierer ausgerichtet und der mit Vaseline besprühte Meßkörper in definierter Ausgangsposition über dem Probengefäß eingehängt. Anschließend befördert der Positionierer das Probengefäß mit einer Geschwindigkeit von 3.4µm·s^{-1} nach oben bis der Meßkörper die Pulverprobe berührt und eine definierte Vorlast von -0.6g (=153Pa) erreicht ist. Die negativen Werte entstehen

dadurch, daß der Meßkörper durch die aufwärts Bewegung des Pulverbetts ebenfalls nach oben angehoben wird. Nach Erreichen der Vorlast wird der Linearpositionierer abgestoppt und eine anschließende Wartezeit von 10 Sekunden eingehalten. Diese Ausgleichszeit soll sicherstellen, daß sich ein Gleichgewicht der wirkenden Kräfte einstellen kann und so eine höchstmögliche Genauigkeit der Messung gewährleistet ist. Anschließend wird der Probentisch mit einer reduzierten Geschwindigkeit von $1.7 \mu m \cdot s^{-1}$ wieder aus der Pulverprobe herausgefahren, um die van-der-Waals-Kräfte mit sehr kurzer Reichweite erfassen zu können. Beim Herausfahren des Meßkörpers bleibt durch die Vaselineschicht die oberste Pulverschicht an diesem haften und trennt diese von der unmittelbar darunter liegenden Partikelschicht der Pulverprobe (Abbildung 27). Die zur Trennung der beiden Pulverschichten benötigte Kraft wird an der Wägezelle registriert und anschließend in die entsprechende Zugspannung umgerechnet.

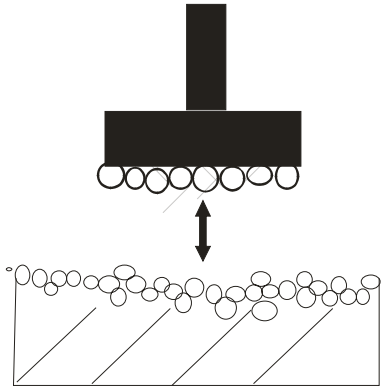


Abbildung 27: Anhaften einer monopartikulären Pulverschicht am Meßkörper (Pfeil nach oben) und Abtrennung von der darunter liegenden Partikelschicht durch die aufgesprühte Vaselineschicht (Pfeil nach unten). Die zur Trennung benötigte Kraft wird an der Wägezelle registriert. Der Pfeil gibt die Bewegungsrichtung des Linearpositionierers an.

Um eine weitere Messung vornehmen zu können, wird der Meßkörper aus seiner Aufhängung genommen und mittels fusselfreier Kimwipes®-Tücher (Kimberly-Clark) gereinigt und wieder mit Vaselinelösung präpariert. Die Positionierung erfolgt auf einer noch nicht belasteten Stelle der Pulveroberfläche. Der beschriebene Meßvorgang wird für jedes Probengefäß 10mal durchgeführt und für jede zu untersuchende binäre Mischung einmal wiederholt.

4.2.3.3. Berechnung der Zugspannung

Die über den Computer ausgegebenen Massenwerte können mit Hilfe der Gravitationskonstanten g in die Kraft umgerechnet werden. Der schematische Kraftverlauf während eines Meßvorgangs wird in Abbildung 28 wiedergegeben.

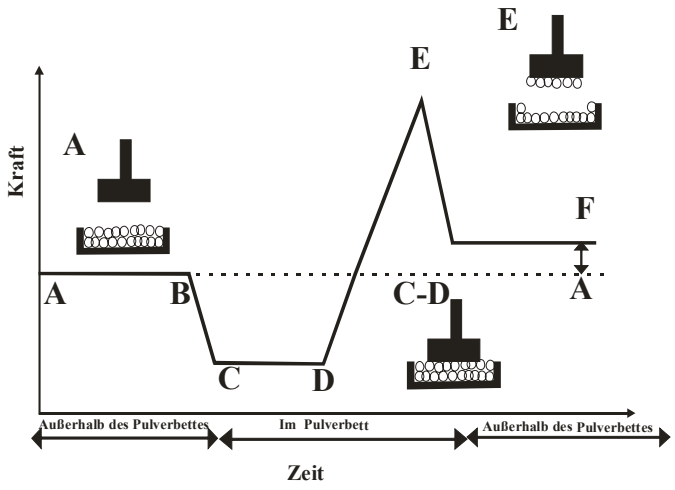


Abbildung 28: Kraftverlauf an der Zugspannungsapparatur während des Meßvorganges.
Unter (A) greift keine Kraft an, in (B) berührt der Meßkörper die Pulverschicht, im Punkt (C) ist die definierte Vorlast erreicht. Anschließend wird eine Ausgleichszeit von 10 Sekunden eingehalten (C-D), der Maximalwert (=Trennung der Pulverschichten) ist in (E) erreicht, der Punkt (F) definiert schließlich den Endwert.

Der mit Sprühlösung beschichtete Meßkörper wird in definierter Ausgangsposition auf Null tariert (A). Die mittels Linearpositionierer mit konstanter Geschwindigkeit an den Meßkörper angenäherte Pulverprobe berührt das Pulverbett (B). Die registrierte Kraft wird zunächst negativ, da der Meßkörper beim Eintauchen in das Pulverbett nach oben angehoben wird. Nach Erreichen der definierten Vorlast von -0.6g wird der Linearpositionierer abgestoppt (C) und eine anschließende Ausgleichszeit von 10 Sekunden abgewartet (C-D). Danach wird der Probentisch wieder abgesenkt und die angreifenden Kräfte gehen wieder in den positiven Bereich über (siehe Kapitel 4.2.3.2.) und streben einem Maximalwert zu (E). Dieser ist unmittelbar dann erreicht, wenn die beiden Pulverschichten getrennt werden. Nachdem der Kontakt zwischen den beiden Schichten abgerissen ist, fallen die Meßwerte ab, bis ein Endwert erreicht ist, der sich durch das Gewicht der anhaftenden Pulverschicht erklären läßt. (F). Die Kraft, die notwendig ist, um die beiden Pulverschichten zu trennen, läßt sich nun aus der Maximalkraft (F_E) abzüglich des Gewichts der anhaftenden Pulverpartikel berechnen (F_F)

Die Zugspannung ergibt sich, indem man die Kraftdifferenz auf die Auflagefläche des Meßkörpers bezieht. (siehe Gleichung. 4-2.)

$$\sigma = \frac{F_E - F_F}{A_M}$$ Gleichung 4-2.

σ	Zugspannung [Pa]
F_E	Maximalkraft im Punkt E [N]
F_F	Gewichtskraft im Punkt F [N]
A_M	Fläche des Meßkörpers [m^2]

4.2.3.4. Optimierung der Zugspannungsapparatur

Legt man die Zugspannungsverläufe früherer Arbeiten zugrunde [97, 111], beobachtet man bei Übereinstimmung des qualitativen Kurvenverlaufs deutliche Schwankungen in den gemessenen Zugspannungswerten. Diese lassen sich auf das individuelle Handling des jeweiligen Anwenders zurückführen. So konnte bisher aus Gründen der manuellen Bedienung weder das Ausmaß noch die exakte Dauer der Vorlast gewährleistet, noch diese dokumentiert werden.

Um eine verbesserte Reproduzierbarkeit des Gerätes, sowie eine Erhöhung der Richtigkeit der Meßergebnisse zu erlangen, wurde die Meßapparatur in einem weiteren Schritt optimiert.

Dazu wurde ein Turbo-Pascal-Programm entwickelt, welches die Daten der Wägezelle einlesen und die Bewegung des Linearpositionierers steuern kann. Neben einer Dokumentation der wichtigen Parameter des Meßvorgangs, kann somit vor allem die Einhaltung der Vorlast gewährleisten werden. Der Programmaufbau sowie die Beurteilung der Optimierung sind in Kapitel 5.1.2., sowie Kapitel 6.1.1. ausführlich dargestellt.

4.2.4. Rasterkraftmikroskop

4.2.4.1. Aufbau

Die Untersuchung von Struktur, Größe und Anzahl der auf dem Trägerpartikel adsorbierten Nanomaterialien, sowie die Bestimmung der wirksamen Haftkräfte wurde mit Hilfe eines

Rasterkraftmikroskops Nanoscope® MultiMode® MMAFM-2 durchgeführt [150]. Zu dessen Steuerung steht ein Nanoscope® IIIa Controller zur Verfügung (Digital Instruments GmbH, Mannheim). Zur Aufnahme und Auswertung der Meßdaten wurde die Software-Version 5.12.r5 von Digital Instruments verwendet.

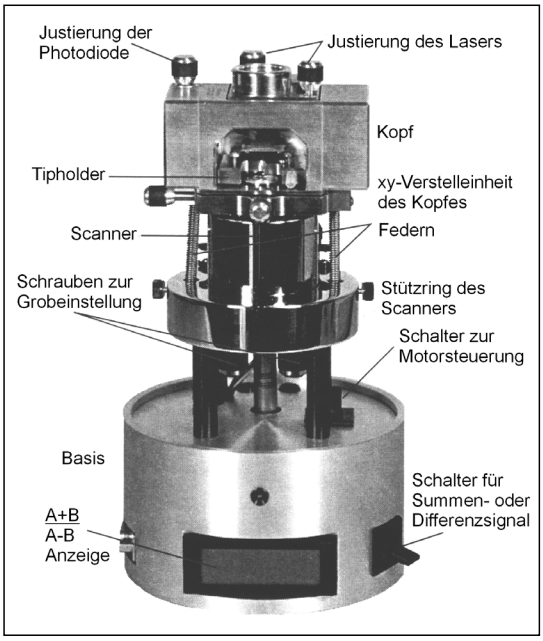


Abbildung 29: Aufbau des verwendeten Rasterkraftmikroskops Nanoscope® MultiMode® MMAFM-2. Gesteuert wird die Apparatur durch einen Nanoscope® IIIa Controller. Der Cantilever wird in den Tipholder eingespannt und in den Kopf des Gerätes eingesetzt. Die Spitze des Cantilevers tritt in Kontakt mit der Probe, die auf einem Metallplättchen fixiert vorliegt und ebenfalls in den Gerätekopf eingebracht wird. Die Auswertung der Meßdaten erfolgte mittels Software-Version 5.12.r5 von Digital Instruments. (aus [151])

Um Störeinflüsse durch Gebäudevibration und Schallwellen zu vermeiden, befindet sich das Rasterkraftmikroskop auf einer freihängenden Steinplatte, die an vier Seilen aufgehängt ist, (Durchmesser: 10mm; Pfister & Pfrang, Waldbüttelbrunn). Zudem wird eine Schaumstoffabdeckung verwendet um Störgeräusche und Luftturbulenzen zu minimieren. Durch eine 120minütige Äquilibrierung des Systems vor Meßbeginn wurden thermische Schwankungen ausgeschlossen.

Zur Untersuchung der Probenoberfläche ist das Rasterkraftmikroskop zusätzlich mit einer Sony CCD-Farbkamera und einem Nikon-Objektiv mit 10-facher Vergrößerung und einer Auflösung von 1.6µm ausgerüstet. Durch Anordnung der Kamera über dem Monokular des Rasterkraftmikroskops, mit 45facher Vergrößerung, ist somit maximal eine 450fache Vergrößerung der Probe möglich.

Das Rasterkraftmikroskop besteht aus der so genannten Basis, dem Scanner, der Cantilever-Halterung und dem Kopf (siehe Abbildung 29). Das hier verwendete Nanoscope® arbeitet

nach dem Lichtzeigerprinzip [152] (siehe Kapitel 4.2.4.3.1.). Im Inneren des Rasterkraftmikroskops befinden sich daher der Laser mit einer maximalen Leistung von 1.0mW, ein Spiegel und eine 4teilige Photodiode. Die Ausgangsspannung der Photodiode kann auf einer Anzeige an der Basis abgelesen werden (siehe Abbildung 29). Zur Messung stehen zwei Röhren-Piezoscanner mit unterschiedlichem Meßbereich zur Verfügung, die vom Hersteller vorschriftsmäßig kalibriert wurden [151] (siehe Tabelle 9)
Zur groben Annäherung an die Probe wird ein Schrittmotor verwendet, die Feineinstellung erfolgt über den Piezokristall des Scanners, wodurch eine genaue Positionierung der Probe bis auf 0.1nm erreicht wird.

Scanner-Typ	**lateraler Scanbereich**	**vertikaler Scanbereich**
Scanner E (AS-12V)	10µm x 10µm	2.5µm
Scanner J (AS-130V)	125µm x125µm	5µm

Tabelle 9: Scanbereich der verwendeten Röhrenscanner (aus [151]).

4.2.4.2. Cantilever

Der in einer speziellen Halterung (= Tipholder) fixierte Cantilever wird in den Kopf des Gerätes eingesetzt und tritt in Interaktion mit der Probe. Er stellt deshalb den wichtigsten Teil des Rasterkraftmikroskops dar, da die Qualität und Beschaffenheit der Cantileverspitze (= Tip) über die Qualität der Messungen entscheidet. Schon seit den jüngsten Tagen der Rasterkraftmikroskopie existiert deshalb eine große Auswahl an AFM-Tips für spezielle Anwendungen [153, 154] Sie bestehen im Allgemeinen aus Silizium, Siliziumnitrid oder Diamant, da sich diese harten und widerstandsfähigen Materialien gut aus einem Stück durch Mikrofabrikation fertigen lassen [155, 156]. Eine durch spezielle Überzüge erreichte Funktionalisierung der Spitzen erlaubt sowohl eine verbesserte Reflexion des Laserstrahls (siehe auch Kapitel 4.2.4.3.1.), als auch eine Detektion spezifischer Wechselwirkungen [157]. Im Allgemeinen existieren für Cantilever, an denen der Tip montiert ist, zwei grundlegende Geometrien. Die trianguläre Form (= V-shaped) minimiert laterale Scherkräfte und eignet sich daher gut zur Abbildung ebener Oberflächen [158], während die rechteckigen Cantilever sensibler auf Scherkräfte reagieren, da sie ein höheres Maß an Rotationsfreiheit besitzen. Für beide Geometrien gilt, daß mit wachsender Länge des Cantilevers die Auslenkung verringert wird und damit die Sensitivität verloren geht. Das Verhältnis zwischen der Auslenkung des

Laserstrahls θ_L und der Länge L des Cantilevers kann folgendermaßen wiedergegeben werden: [152].

$$\theta_L \propto \frac{1}{L} \qquad \text{Gleichung 4-3.}$$

Aufgrund der kleineren Winkelauslenkung eignen sich längere Cantilever besser, um rauhe Oberflächen abzubilden. Der Nachteil liegt in der damit verbundenen niedrigeren Resonanzfrequenzen, die bei ungünstiger Wahl der Scan-Bedingungen zu Störanfällen neigt. Neben dem Cantilever selbst lassen sich auch die Tips gemäß ihres Steigungs- und Öffnungswinkels in entsprechende Kategorien einteilen [159]. Im Falle rauher Oberflächen eignet sich, wie in Abbildung 30 dargestellt, eine Spitze mit großem Steigungswinkel (= high aspect ratio).

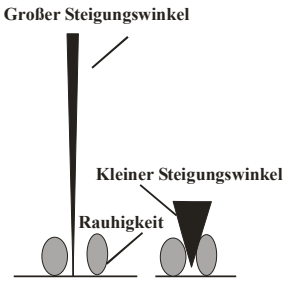


Abbildung 30: Schematische Darstellung unterschiedlicher Steigungswinkel von AFM-Spitzen. Links: Spitze mit großem Steigungswinkel (= high aspect ratio), gut für rauhe Proben geeignet; Rechts: Spitze mit niedrigem Steigungswinkel (= low aspect ratio), für glatte Proben.

Um bei rauhen Oberflächen eine gute Auflösung zu erzielen und unnötige spitzeninduzierte Artefakte zu vermeiden, sollte des Weiteren ein geringer Öffnungswinkel gewählt werden, da die Form der Spitze immer die Geometrie der abgebildeten Rauhigkeit beeinflußt (siehe Abbildung 31).

Wenn die Rauhigkeit der Probe und die Höhe der AFM-Spitze in der gleichen Größenordnung liegen oder die Rauhigkeit diese übersteigt, ist eine Abbildung der Oberfläche nicht mehr möglich, in diesem Falle wird die Spitze selbst abgebildet. Dementsprechend werden sphärische Rauhigkeiten als stumpfer Kegel abgebildet, spitze Erhebungen spiegeln die Steigung der AFM-Spitze wieder. Eine flexible hohe Auflösung bei günstiger Geometrie des Öffnungswinkels erlauben neuere Entwicklungen von Carbon-Nanotubes [152]. Umgekehrt können aus einem Oberflächenscan Rückschlüsse auf die Spitzenform gezogen werden. Zur Abschätzung des Spitzenradius wurde die Topographie der Probe Titanium

Roughness Sample TipCheck® (Aurora NanoDevices, Canada) [160, 161] herangezogen. Durch das in der Software integrierte Modul „ Auto Tip Qualification“ werden die Höhenbilder dem Algorithmus nach Villarrubia [162] unterzogen.

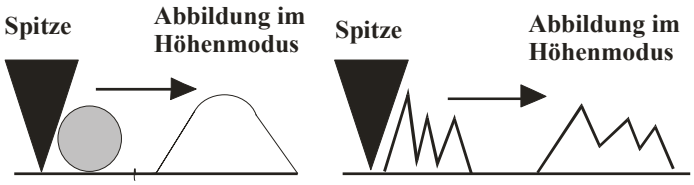


Abbildung 31: Darstellung spitzeninduzierter Meßfehler. Die Form der Spitze beeinflußt immer die Geometrie der Rauhigkeit, die Höhe hingegen wird korrekt abgebildet. Links: Abbildung einer sphärischen Rauhigkeit als stumpfer Kegel. Rechts: Spitze Erhebungen spiegeln die Steigung der AFM-Spitze wieder.

Um eine gute Auflösung der rauhen Oberflächen zu erhalten, wurden balkenförmige Cantilever mit hohem Steigungs- und geringem Öffnungswinkel gewählt (Modell: RTESP-MPP, Digital Instruments, Mannheim).

4.2.4.3. Abbilden im Image Mode

4.2.4.3.1. Funktionsprinzip

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Nanoscope® arbeitet nach dem Lichtzeigerprinzip, welches im Folgenden näher erläutert wird.

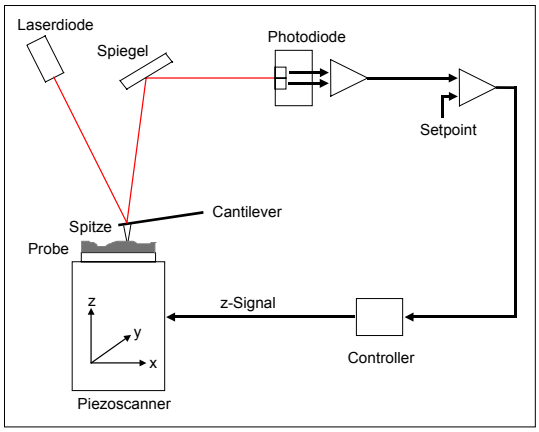


Abbildung 32: Schematische Darstellung des Lichtzeigerprinzips eines Rasterkraftmikroskops (aus [47]).

Der Cantilever, der sozusagen die Meßsonde des Systems darstellt, wird in die dafür vorgesehene Halterung eingesetzt (= Tip-Holder) und ein Laserstrahl auf seiner Rückseite positioniert. Der Strahl muß zu Beginn der Messung in die Mitte einer vierteiligen Photodiode justiert werden. Abweichungen der Laserposition während der Messung werden dann vom Detektor erfaßt und zum Controller weitergeleitet. Dieser wiederum gibt ein elektrisches Signal an den Piezokristall des Scanners weiter, der die ursprünglichen Auslenkung des Cantilevers durch Nachregulieren der z-Position über einen Rückkopplungsmechanismus wiederherstellt [163]. Die Auslenkung des Cantilevers wird von anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen mit der Oberfläche der Probe hervorgerufen. Die Größe dieser Wechselwirkungen wird durch deren Art bestimmt und läßt sich in erster Näherung mit einem Lennard-Jones Potential beschreiben [164-166].

4.2.4.3.2. Betriebsarten

Zur Messung stehen zwei Betriebsmodi zur Verfügung: Der statische Modus (= Contact Mode) und der dynamische Meßmodus (= Tapping Mode®) (siehe Abbildungen 33 und 34).

4.2.4.3.3. Contact Mode

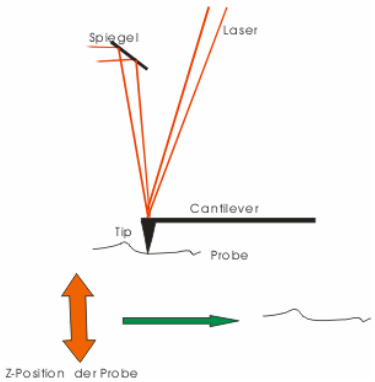


Abbildung 33: Detektionsmechanismus im statischen Modus. Die Krümmung des Cantileves, aufgrund der Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche, fungiert hier als Detektionswert. Die Spitze wird mit konstanter Kraft auf die Probenoberfläche aufgedrückt und steht in ständigem Kontakt zur Oberfläche. Über die zurückgelegte Wegstrecke des Scanners in Z-Richtung erhält man die Höheninformation der Probe.

Beim Contact Mode fungiert die Krümmung des Cantilevers infolge der Wechselwirkung mit der Oberfläche als Detektionswert. Die Spitze wird hier mit konstanter Kraft auf die Probenoberfläche aufgedrückt, so daß Spitze und Oberfläche in ständigem Kontakt sind (= constant force) [167, 168]. Man erhält eine gute vertikale Auflösung und es können hohe Meßgeschwindigkeiten erreicht werden. Jedoch ist diese Methode nur für feste Oberflächen geeignet. Ein weiterer Nachteil liegt in der permanenten Abnutzung von Probe und Meßspitze.

4.2.4.3.4. Tapping Mode®

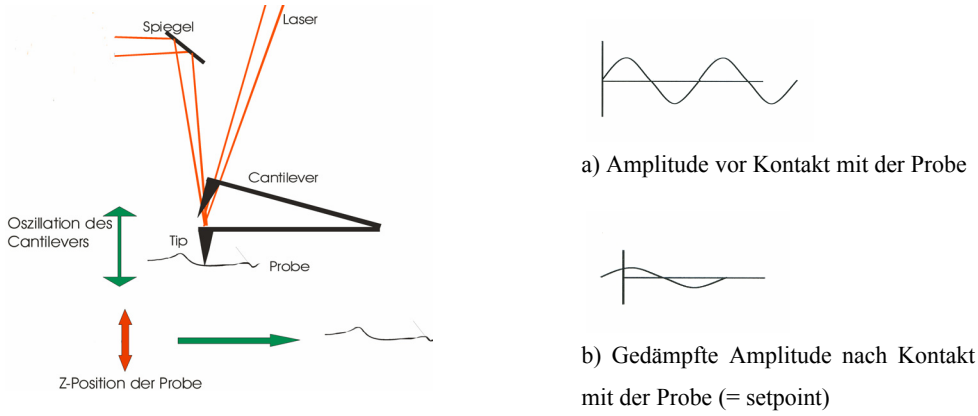


Abbildung 34: Detektionsmechanismus im Tapping Mode®. Die Schwingung des Cantilevers dient als Detektionswert. a) Schwingung vor Kontakt mit der Probe. b) Beim Kontakt mit der Probe wird die Oszillation gedämpft. Durch Auslenkung des Piezokristalls in Z-Richtung wird ein bestimmter Betrag der Dämpfung konstant gehalten (= setpoint).

Beim Tapping Mode® wird der Cantilever durch einen in der Halterung befindlichen Piezokristall in Schwingung versetzt. Geregelt wird die Amplitude der Schwingung, die durch den Kontakt mit der Probe gedämpft wird. Ein bestimmter Betrag dieser Dämpfung wird konstant gehalten (=setpoint) [167-174]. Im Höhenmodus wird das an den Scanner gesandte Höhensignal (=Sekundärsignal) aufgezeichnet. Das entsteht dadurch, daß der Rückkopplungsmechanismus die Höhenposition ständig nachreguliert um das Primärsignal (= Amplitude) konstant zu halten. Durch die zurückgelegte Wegstrecke des Scanners in z-Richtung können so direkte Rückschlüsse auf die Topographie der Oberfläche gezogen werden. Der Tapping Mode® eignet sich besonders zur Untersuchung empfindlicher Proben, da die Proben nicht berührt werden [175] und keine lateralen Scherkräfte wie beim Contact Mode auftreten [168, 176].

4.2.4.3.5. Phase Imaging

Durch ein zusätzliches elektronisches Bauteil (Extender Box EX-II, Digital Instruments GmbH, Mannheim) kann in Verbindung mit dem Tapping Mode die Phasenverschiebung der Amplitude aufgezeichnet werden. Dieser Betriebsmodus erlaubt es, zusätzliche Informationen über die Eigenschaften der Probe zu erhalten [167, 171, 173, 174, 177]. Dabei wird die Phase der Schwingung mit der der Cantilever angeregt wird (= entspricht der Schwingung des Cantilevers ohne Kontakt zur Probe) mit der Phase des mit der Probe in Wechselwirkung stehenden Cantilevers verglichen.
Es zeigt sich, daß nicht nur die Amplitude von ihrem ursprünglichen Wert auf den „setpoint" gedämpft wird, sondern, daß auch die Phase um einen bestimmten Winkel verschoben wird. Diese Verschiebung ist charakteristisch für das Material der Probe und deren viskoelastische Eigenschaften (siehe Abbildung 35).

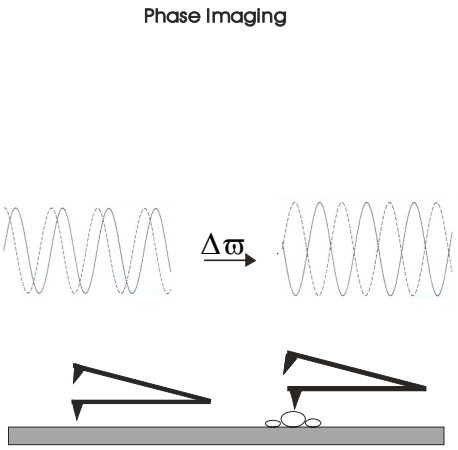


Abbildung 35: Vergleich der Amplitude und der Phase einer Schwingung eines Cantilevers ohne Kontakt zur Probe (durchgezogene Linien) mit der Phase bei Kontakt zur Probe (gestrichelte Linien)

Im Modell nach Magonov [177] ist die Resonanzfrequenz ω_0 mit der Federkonstanten k und der Masse m des Cantilevers wie folgt verknüpft:

$$k = m\omega_0 \qquad \text{Gleichung 4-4.}$$

Der Winkel der Phasenverschiebung $\Delta\varpi$ zwischen dem freien und dem wechselwirkenden Cantilever ergibt sich zu:(angegeben in rad) [177]

$$\Delta\varpi = \frac{\pi}{2} - \arctan\left(\frac{k}{Qf\sigma}\right) \approx \frac{Qf\sigma_W}{k} \qquad \text{Gleichung 4-5.}$$

$\Delta\varpi$	Winkel der Phasenverschiebung
Qf	Qualitätsfaktor des Cantilevers [175]
k	Federkonstante des Cantilevers
σ_W	Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Probe

Das Vorzeichen der Phasenverschiebung hängt von der Wechselwirkungskraft ab, wobei es einen positiven Wert annimmt, wenn repulsive Kräfte dominieren. Überwiegen adhäsive Kräfte, so verschiebt sich die Phase in den negativen Bereich [168, 171, 172].
Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Proben, wurde zur Durchführung der Bildanalyse der Tapping Mode® in Verbindung mit dem Phase Imaging verwendet. Der Phasenkontrast gewährleistet eine gute Sichtbarkeit der Adsorbate. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Softwarefunktionen „Particle Analysis“ und „Grain Size“.

4.2.4.4. Aufnahme von Kraftkurven im Force Mode

4.2.4.4.1. Modifizierte Apparatur

Um eine kontrollierte relative Feuchte während der Messungen zu erreichen wurde der Versuchsaufbau, wie in Abbildung 36 gezeigt, modifiziert.

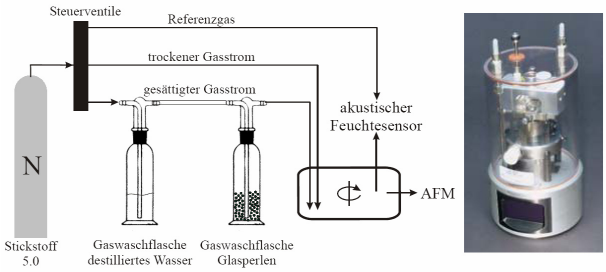


Abbildung 36: Modifizierter Versuchsaufbau zur Einstellung einer Atmosphäre definierter relativer Feuchte. Ein variierbares Gasgemisch aus trockenem und mit Wasser abgesättigtem Stickstoff wird über eine Öffnung in den AFM-Raum eingeleitet. Der Feuchtehehalt wird dabei über einen Feuchtesensor eingestellt und kontrolliert (aus [111]).

Das Rasterkraftmikroskop wird mit einer Haube abgedeckt (Atmospheric Hood MMAHCC, Veeco Instruments GmbH, Unterschleißheim) und ein variierbares Gasgemisch aus trockenem Stickstoff und mit Wasser abgesättigtem Stickstoff über eine Öffnung in der Haube zugeleitet.
Der gesättigte Gasstrom wird hergestellt indem Stickstoff in eine mit destilliertem Wasser gefüllte Gaswaschflasche eingeleitet wird. Um eventuelle Kondensationsprozesse zu vermeiden wird eine mit Glasperlen bestückte Waschflasche dazwischen geschaltet, bevor der Strom dem Rasterkraftmikroskop zugeführt wird. Zur Einstellung und Kontrolle des Feuchtegehalts dient ein akustischer Feuchtesensor, der an der Hochschule für Technik und Wirtschaft in Dresden entwickelt wurde. [178]
Das zugrundeliegende Meßprinzip beruht auf der Änderung der Schallgeschwindigkeit von Gasen in Abhängigkeit von deren Feuchtegehalt. Der Sensor arbeitet mit einer Meßgenauigkeit von 3% und kann Änderungen der Feuchte innerhalb von 0.1 Sekunden wahrnehmen [179].

4.2.4.4.2. Meßprinzip

Ein entscheidender Vorteil des Rasterkraftmikroskops besteht darin, daß nicht nur die Probentopographie mit sehr hoher Ortsauflösung erfaßt werden kann, sondern sich durch Verwendung zusätzlicher Meßmodi weitere Eigenschaften der Probe erfassen lassen. Nähert man die Meßspitze bis zum Berührungspunkt der Probenoberfläche an und zieht diese anschließend wieder bis zum Kontaktabriß zurück, so lassen sich die Kräfte zwischen Spitze und Probe bestimmen. Die auf die Nadel einwirkende Kraft wird als Funktion der z-Position des Scanners aufgezeichnet, so daß sich daraus typische Kraft-Abstandskurven (force-distance curves), wie in Abbildung 37 skizziert, ergeben [63, 152, 167, 180].
Zu Beginn der Kraftmessung befindet sich der Cantilever in Ruhelage. Es findet keine Auslenkung statt. **[Position 1]** in Abbildung 37. Die Probe wird an die Spitze angenähert. Durch die Reduktion des Abstandes wird die Spitze unter dem Einfluß attraktiver Kräfte deutlich ausgelenkt. **[Position 2].** Übersteigt bei weiterer Annäherung der Probe, die Anziehungskraft die Rückstellkraft des Cantilevers, springt die Spitze auf die Probenoberfläche auf. Dieser Zeitpunkt wird üblicherweise als „jump to contact“ bezeichnet **[Position 3].** Die Probe wird dann weiter an den Cantilever herangefahren, so daß dieser in die entgegengesetzte Richtung ausgelenkt wird. **[Position 4].** Am Umkehrpunkt, wenn der Cantilever eine definierte Kraft auf die Probe ausübt, entfernt sich die Probe wieder langsam

und der Cantilever wird aufgrund der Adhäsionskräfte wiederum nach unten ausgelenkt **[Position 5].** Aufgrund von Hystereseeffekten des Scanners [181] und Deformationen des Cantilevers sind die Annäherungs- und die Entfernungskurve nicht deckungsgleich. Im Abreißpunkt überwindet die Rückstellkraft schließlich die Adhäsionskraft der Probe **[Position 6]** und der Cantilever springt in die Ausgangsposition zurück **[Position 7 (=1)].**

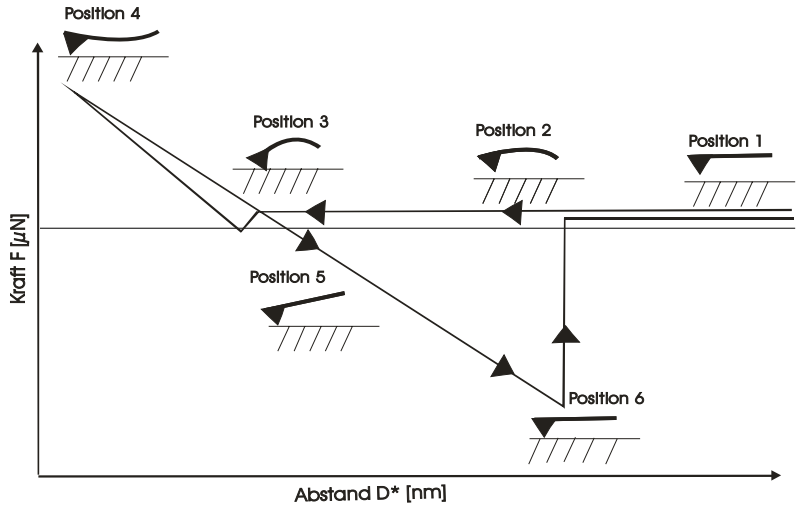


Abbildung 37: Idealisierte Darstellung einer Kraft-Abstands Kurve. In Abhängigkeit zur Distanz D* zur Probenoberfläche wird der Cantilever unter dem Einfluß attraktiver Haftkräfte F ausgelenkt. Die jeweilige Auslenkung des Cantileves in Abhängigkeit zum Abstand von der Oberfläche ist für verschiedene Positionen der Kraft-Abstandskurve illustriert.

Während der Messung wird die vom Piezokristall zurückgelegte Wegstrecke in z-Richtung aufgenommen und auf der Abszisse aufgetragen. Die Auslenkung des Cantilevers wird zunächst über die Spannungsänderung an der Photodiode registriert und auf der Ordinate aufgetragen. Der tatsächliche Abstand zwischen Spitze und Probe ist bis dahin noch unbekannt. Erst durch den Kontakt mit der Probe wird die Spannungsänderung in Abstandseinheiten umgewandelt. Dieser Abstand muß zusätzlich noch um die Auslenkung des Federhebels nach folgender Formel korrigiert werden: [61, 163, 182, 183]:

$$D^* = z - (\delta_c + \delta_p) \qquad \text{Gleichung 4-6.}$$

D^*	wahrer Abstand zwischen Cantilevers und Probe
z	Wegstrecke des Scanners in z-Richtung
δ_c	Deformation der Probe
δ_p	Auslenkung des Cantilevers

Eine modellhafte Darstellung dieses Sachverhalts ist in Abbildung 38 dargestellt

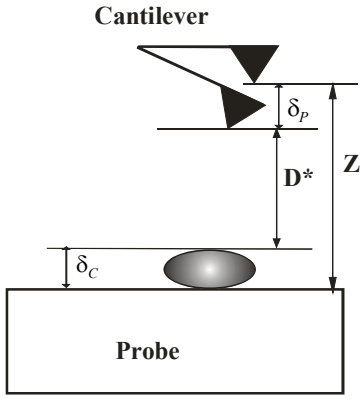


Abbildung 38: Die z-Position des Scanners z differiert vom tatsächlichen Abstand zwischen Spitze und Probe D^* um die Auslenkung des Cantilevers δ_c und die Deformation der Probe δ_p (aus [61])

Diese Transformation wird direkt beim Verarbeiten der Meßdaten durch die Software vorgenommen. Um die Auslenkung des Cantilevers in die Adhäsionskraft umzurechnen muß zunächst die Empfindlichkeit des Systems bestimmt werden. Dazu wird zur Kalibrierung eine Kraft –Abstandskurve auf einem sehr harten Material (z.B. Glas) aufgenommen. Die Auslenkung des Cantilevers entspricht hier genau der zurückgelegten Wegstrecke des Piezo-Scanners. Die Empfindlichkeit ist als angelegte Spannung pro zurückgelegter Wegstrecke definiert, und kann aus der Steigung der Kurve bestimmt werden. Sie ist abhängig vom verwendeten Cantilever und der Laserposition und muß daher nach jeder Veränderung des Systems neu bestimmt werden. Mit Hilfe des Hookeschen Gesetzes kann aus der Auslenkung des Cantilevers Δz und der Kenntnis der Federkonstanten k die Adhäsionskraft F zwischen Spitze und Probe berechnet werden:

$$F = k \cdot \Delta z \qquad \text{Gleichung 4-7.}$$

4.2.4.4.3. Bestimmung der Federkonstanten eines Cantilevers

Zur quantitativen Erfassung der Kraft muß die Federkonstante des Cantilevers bekannt sein. Es gibt mehrere Möglichkeiten die Federkonstante eines Cantilevers zu bestimmen. Diese Verfahren unterscheiden sich nicht nur in der jeweils zur Berechnung herangezogenen Größe, sondern auch in ihrer Genauigkeit [184].

Eine Möglichkeit besteht darin, die Federkonstante aus der Amplitude der thermischen Eigenschwingung zu bestimmen, die auch als thermisches Rauschen bezeichnet wird [175, 185]. Eine zweite Möglichkeit bietet die Messung der Resonanzfrequenz durch aufgelegte Massenstücke die in Form von Wolframkügelchen an der Spitze des Cantilevers angebracht werden. Das Verfahren wurde von Cleveland für einen Cantilever mit rechteckigem Querschnitt beschrieben [186].
Cleveland konnte auch zeigen, daß die Resonanzfrequenz der Federkonstanten über folgende Beziehung auch ohne aufgelegte Massenstücke bestimmt werden kann:

$$v_o = \frac{h_C}{4\pi L^2} \cdot \sqrt{\frac{E}{0.24\rho}} \qquad \text{Gleichung 4-8.}$$

v_0	Resonanzfrequenz des Cantilevers [Hz]
h_C	Dicke des Cantilevers [m]
E	Elastizitätsmodul des Cantilevers [Pa]
ρ	Dichte [g*cm^{-3}]
L	Länge des Cantilevers [m]

Bei Verwendung eines Standard-Cantilevers mit bereits bekannter Federkonstante kann diejenige eines weiteren Cantilevers durch Aufnahme einer Kraftkurve und Ermittlung der Steigung nach der Methode von Torii [187, 188] bestimmt werden.
Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung der Federkonstanten über die geometrischen Abmessungen. Man benötigt hierzu die Maße und den E-Modul des Cantilevers [155, 186, 189, 190].
Die Federkonstante ergibt sich dann zu:

$$k = \frac{E \cdot h_C^{\,3} \cdot B}{4 \cdot L^3} \qquad \text{Gleichung 4-9.}$$

B	Breite des Cantilevers [m]

Da die Dicke des Cantilevers aufgrund des Herstellungsprozesses sehr stark variiert, jedoch mit der dritten Potenz in die Gleichung eingeht, machen sich hier auch kleine Fehler schnell bemerkbar. Kann die Resonanzfrequenz des Cantilevers bestimmt werden, so läßt sich

Gleichung (4-9.) mit Hilfe von Gleichung. (4-8.) in einer linearen Gleichung (4-10.)zusammenfassen [191]:

$$h_C = \frac{v_0 \cdot L^2}{0.162} \cdot \sqrt{\frac{\rho}{E}} \qquad \text{Gleichung 4-10.}$$

Durch Einsetzen der Dicke h_c in Gleichung 4-9. kann dann die Federkonstante berechnet werden. Diese Kombination aus der Resonanzfrequenz und den materialspezifischen Eigenschaften wurde aufgrund der Zuverlässigkeit und einfachen Anwendung in der vorliegenden Arbeit verwendet.
Die Berechnung V-förmiger Cantilever erfolgt in ähnlicher Weise. Hier wird die Schenkelbreite über die doppelte Breite eines rechteckigen Cantilevers angenähert [188, 192]. Eine Unsicherheit der angewendeten Methode liegt in der Kenntnis des Elastizitätsmoduls, welches für Silizium sehr genau bestimmt werden kann, für Siliziumnitrid ist eine exakte Bestimmung jedoch schwierig [190, 193]. Um diesen Fehler zu minimieren, wurden die Kraftmessungen zwischen Siliziumnitridspitze und Probe jeweils mit dem gleichen Cantilever ausgeführt.

4.2.4.4.4. Colloidal Probe Technique

Zur Bestimmung der Adhäsionskräfte wurden neben den herkömmlichen Cantilevern auch selbst funktionalisierte verwendet (siehe Abbildung 39). Dazu wurde das Verfahren der Colloidal Probe Technique nach Louey angewendet [20, 47-49, 166, 183, 194, 195]. Bestimmt wurden der Adhäsionskräfte der Nanomaterialien zwischen einer glatten Oberfläche und der Cantileverspitze. Um den geometrischen Einfluß der als Oberflächenrauhigkeiten fungierenden Nanomaterialien zu berücksichtigen, wurde die Adhäsion zwischen zwei Partikeln gemessen. Dazu wurde die Maisstärke vollständig mit Nanomaterial eingehüllt und die so gecoateten Partikel mit Hilfe eines Wolframdrahtes [49] an der Spitze des Cantilevers befestigt. Zur Fixierung wurde ein Tropfen des UV-Kleber Norland NOA 81 (Lubrical Dr. Franke GmbH, Baldham) unter dem Stereomikroskop (Olympus B201, Olympus Optical Co GmbH, Hamburg) mit einem Wolframdraht auf die Spitze des Cantilevers aufgetragen. Der so vorbereitete Cantilever wird in die Halterung des AFMs eingesetzt. (siehe Abbildung 39). Anschließend wird der Cantilever inklusive Halterung 15 Minuten unter UV-Licht der

Wellenlänge 350nm gebracht um den Kleber auszuhärten. Dieser erreicht eine Festigkeit von 21N*mm^{-2} und besitzt ein Elastizitätsmodul von 1406N*mm^{-2} [47].

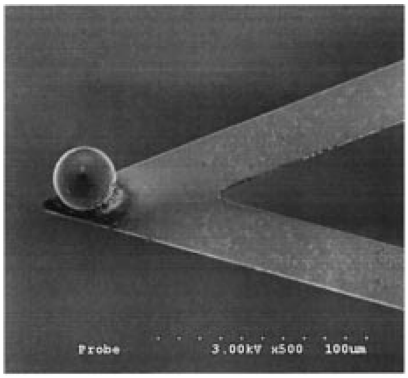


Abbildung 39: Darstellung eines präparierten Cantilevers. Der Partikel wurde mittels Colloidal Probe Technique an der Spitze fixiert. Dazu wurde ein Tropfen UV-Kleber mittels Wolframdraht unter dem Stereomikroskop auf die Spitze aufgetragen und der so präparierte Cantilever im AFM plaziert. Durch direkte Ansteuerung des Partikels mittels Schrittmotor, wird dieser soweit an die Spitze angenähert, bis er haften bleibt.

4.2.4.4.5. Durchführung und Auswertung der Kraftmessung

Die Kraftmessungen wurden mit Hilfe von so genannten Force-Volume-Scans durchgeführt. Sie bieten die Möglichkeit, Topographieabbildungen mit Kraftmessungen zu kombinieren [167, 196, 197]. Während eines Oberflächenscans wird hierfür an ausgewählten xy-Positionen eine Kraft-Abstandskurve aufgenommen, so daß man eine dreidimensionale Verteilung der Kräfte für einen bestimmten Scanbereich der Probenoberfläche erhält. Um die Messungen miteinander vergleichen zu können wird bei jeder Messung dabei vom Cantilever die gleiche maximale Kraft auf die Probe ausgeübt. Die mittlere Adhäsionskraft kann so in Abhängigkeit von der Probenoberfläche berechnet werden [61, 182]. Die Empfindlichkeit des Cantilevers wird zu Beginn durch einen Force Calibration Plot ermittelt.

4.2.5. Fragmentierungsmessungen mittels modifiziertem Niederdruckimpaktor und Rasterelektronenmikroskopie

Anhand der Fragmentierungsrate von Nanomaterial-Agglomeraten läßt sich eine Aussage über die Kräfteverhältnisse in den Nanopartikeln treffen. Dies läßt Rückschlüsse auf die Koordinationszahl und Bindungsenergie der beteiligten Partikel zu. Die Koordinationszahl

kann sowohl analytisch über die fraktale Dimension [198] oder, bis zu einem gewissen Grad, optisch über Rasterkraft- Mikroskopie bestimmt werden [199]. Informationen über die Bindungsenergie sind dabei jedoch nur schwerlich zu erhalten. Um Aufschluß über die Kraftverhältnisse in den Agglomeraten der Nanomaterialien zu gewinnen, wird deshalb als Methode die Fragmentierungsmessung herangezogen. Rajathurai [200] konnte so erstmals die Aerosolphysik mit der Gasdynamik verbinden. Eine Weiterentwicklung der Fragmentierungsmethode von Nanoagglomeraten durch Impaktion in einem Niederdruckimpaktor wird bei Fröschke et al. beschrieben [201]. Die hier präsentierten Experimente wurden gemeinsam mit dem Verfahrenstechnischen Institut in Karlsruhe geplant und durchgeführt.

4.2.5.1. Aufbau und Funktionsprinzip

Ein monodisperser Aerosolstrom, der zuvor über einen Partikelgrößengenerator (engl.: spark discharge generator) [202] hergestellt wurde, wird hierbei der Fragmentierungseinheit zugeführt. (differential mobility analyzer) [203]. Diese besteht aus einem Niederdruckimpaktor [204] mit einem speziell für diese Anwendung modifizierten Düsensystem [201]. Das Aerosol tritt durch eine kritische Düse ein (siehe Abbildung 40), die den Massenstrom festlegt. Über eine zweite Düse, die so genannte Beschleunigungsdüse, kann durch Variation des Absolutdrucks in der Impaktionskammer die Düsenaustrittsgeschwindigkeit gezielt variiert werden. Unmittelbar nach der zweiten Düse befindet sich die Impaktionsplatte, auf der für verschiedene Impaktionsgeschwindigkeiten TEM- Netze (**T**rans**e**lektronen**m**ikroskop) befestigt werden auf denen sich die Partikel direkt abscheiden. Durch TEM-Analyse (offline) und Bildauswertung läßt sich so ein Zusammenhang zwischen Impaktionsgeschwindigkeit und Fragmentierungsgrad herstellen. Als Referenz dienen unzerstörte Agglomerate, die durch Diffusionsabscheidung gewonnen werden (siehe Abbildung 40)

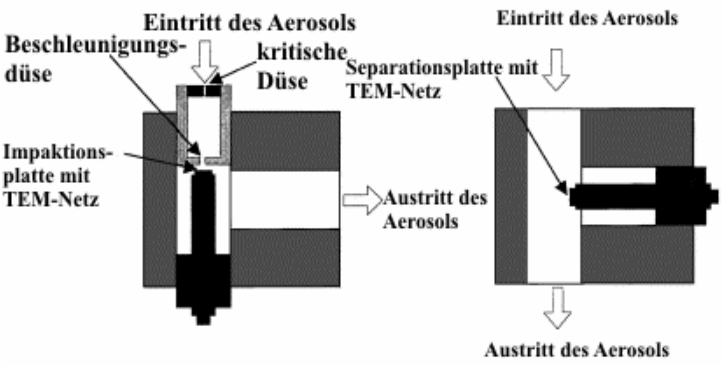


Abbildung 40: Links: Niederdruck-impaktor mit integrierter Impaktorplatte und TEM Netz ; Rechts: Umgebaute Apparatur zur Referenzmessung. Eintritt des Aerosols über die kritische Düse. Die Impaktionsgeschwindigkeit wird über die Beschleunigungsdüse variiert

4.2.5.2. Berechnung der Impaktionsgeschwindigkeit und des Fragmentierungsgrades

Die Impaktionsgeschwindigkeit $v_{s,i}$ wird über die allgemeine Gasgleichung gemäß dem Gesetz von Boyle-Mariotte hergeleitet.:[201]

$$p_i \cdot V_i = p_o \cdot V_0 = const. \qquad \text{Gleichung 4-11.}$$

p	herrschender Druck (pi wird eingestellt)
V	Volumen
index 0	vor der Düse
index i	nach der Düse

Die Volumenänderung dV des Aerosols errechnet sich wie folgt [71]:

$$\frac{dV}{dt} = V_S = v_{s,i} \cdot A_S \qquad \text{Gleichung 4-12.}$$

V_s	Volumenstrom
$v_{s,i}$	Strömungsgeschwindigkeit
A_s	Strömungsquerschnitt
t	Zeit

Nach Einsetzen in Gleichung 4-11. und Auflösen nach $v_{s,i}$ erhält man:

$$v_{s,i} = \frac{(p_0 \cdot V_0)}{A_S \cdot p_i \cdot t}$$ Gleichung 4-13.

Zur Bestimmung der Impaktionsgeschwindigkeit der Partikel wird die Methode nach Maple angewendet [205]. Demzufolge kann das Verhältnis von Austrittsgeschwindigkeit zu Impaktionsgeschwindigkeit für ein festgelegtes Design von Impaktoren als konstant angesehen werden und wird in diesem Fall mit 0.85 angegeben. Die Impaktionsgeschwindigkeit v_i ergibt sich demnach zu:

$$v_i = \frac{(p_0 \cdot V_0)}{(A_S \cdot p_i \cdot t)} \cdot 0.85$$ Gleichung 4-14.

Der Fragmentierungsgrad F_G für die entsprechende Impaktionsgeschwindigkeit wird bildanalytisch über das TEM ausgewertet. Die Projektionsfläche der Agglomerate wird dabei näherungsweise proportional zur durchschnittlichen Anzahl an Primärpartikeln im Agglomerat angesehen, so daß der Fragmentierungsgrad F_G nach folgender Gleichung bestimmt werden kann: [201]:

$$F_G = \frac{1 - \overline{A}}{A_F}$$ Gleichung 4-15.

$\overline{A}$ Durchschnittliche Projektionsfläche aller Fragmente größer als Primärpartikel

A_F Projektionsfläche aller Fragmente

4.2.6. Statistische Auswertung

Um eine Aussage über den Einfluß verschiedener Parameter wie eingesetztes Nanomaterial Mischzeit, Mischbedingungen Adsorbatgröße u. a. zu erhalten, werden die Mittelwerte der jeweiligen Meßreihen mit Hilfe der einfaktoriellen Varianzanalyse auf ihre statistische Signifikanz hin überprüft. Die Berechnungen werden mit dem Statistikprogramm Statistical Package for the Social Sciences (SPSS) Version 11.5 durchgeführt.

5. Ergebnisse

5.1. Zugspannungsergebnisse

5.1.1. Programmaufbau zur Steuerung des Zugspannungstesters

In Kapitel 4.2.3.4. wurde die Problematik der bisherigen Zugspannungsmessungen ausführlich erläutert. Der erste Schritt soll deshalb einer weiterführenden Optimierung der Methode gelten. In Folgenden soll nun die Verbesserung der bisherigen Meßtechnik beschrieben werden. Das entwickelte Programm (siehe Abbildung 41) ist in Form eines vereinfachten Flußdiagramms aufgezeigt und soll im Folgenden kurz erläutert werden.
Vor Programmstart wird der mit Vaseline präparierte Meßkörper in die Ausgangsposition gebracht. Mit dem Start des Programms wird der Linearpositionierer (=Tisch) solange auf die Probe zu bewegt bis die Bedingung (Vorlast = -0.6) erfüllt ist. Dies ist dann der Fall, wenn der in die Probe eintauchende Meßkörper (= Auflage) der vorgegebenen Vorlast von -0.6 entspricht. Das aktuell anliegende Vorlast wird angezeigt und in einer Textdatei gespeichert. Nach Erfüllung dieser Bedingung (Auflage ≤ Vorlast) wird die Bewegung gestoppt und ein Timer zugeschaltet, der eine 10 sekündige Gleichgewichtseinstellung zuläßt. Nach Ablauf dieser 10 Sekunden wird der Tisch abgesenkt. Die Tischbewegung wird solange ausgeführt bis der vorherige Wert den aktuell registrierten übersteigt. Der vorherige Meßwert wird dabei in einen temporären Speicher überführt und kann so mit dem aktuell registrierten Meßwert verglichen werden. Dabei nimmt man an, daß das Auflagegewicht bei Start der Abwärtsbewegung -0.6 beträgt. Die Meßwerte streben einem Maximalwert zu, der unmittelbar vor der Trennung der Pulverschichten erreicht ist. Die registrierten Meßwerte fallen nun wieder ab. Die Bedingung (Zugspannung aktuell < Zugspannung vorher) ist erfüllt und der Maximalwert wird angezeigt und registriert. Danach wird die Messung gestoppt, der Tisch abgesenkt und der Meßablauf beendet.

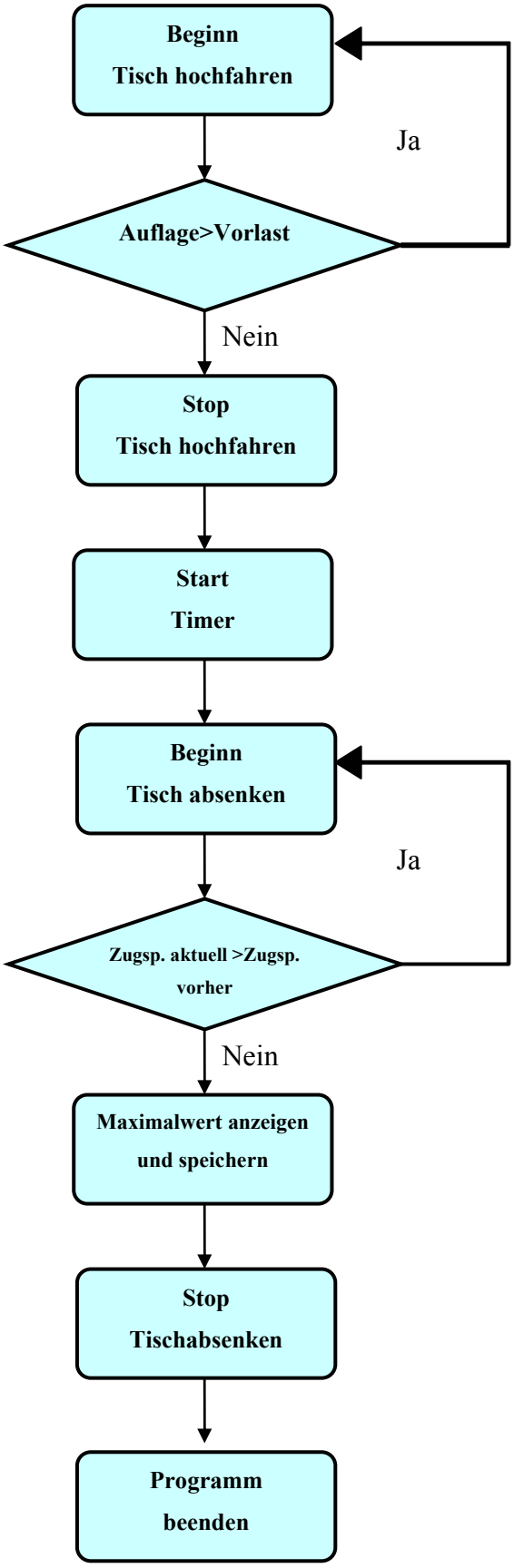


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Software zur Ansteuerung des Zugspannungstesters als Flußdiagramm.

5.1.2. Ergebnis der Optimierung

Zur Überprüfung der Optimierung wurde der Zugspannungsverlauf einer binären Mischung aus 0.2% (m/m) Aerosil® 200 und Maisstärke Cerestar® in Abhängigkeit von der Mischzeit t vermessen. Dabei wurde die eine Zugspannungskurve mit der bisherigen, manuellen Meßtechnik erstellt und mit den Zugspannungsergebnissen der softwaregesteuerten Anlage verglichen. Die erhaltenen Meßwerte sind in Abbildung 42 graphisch dargestellt.

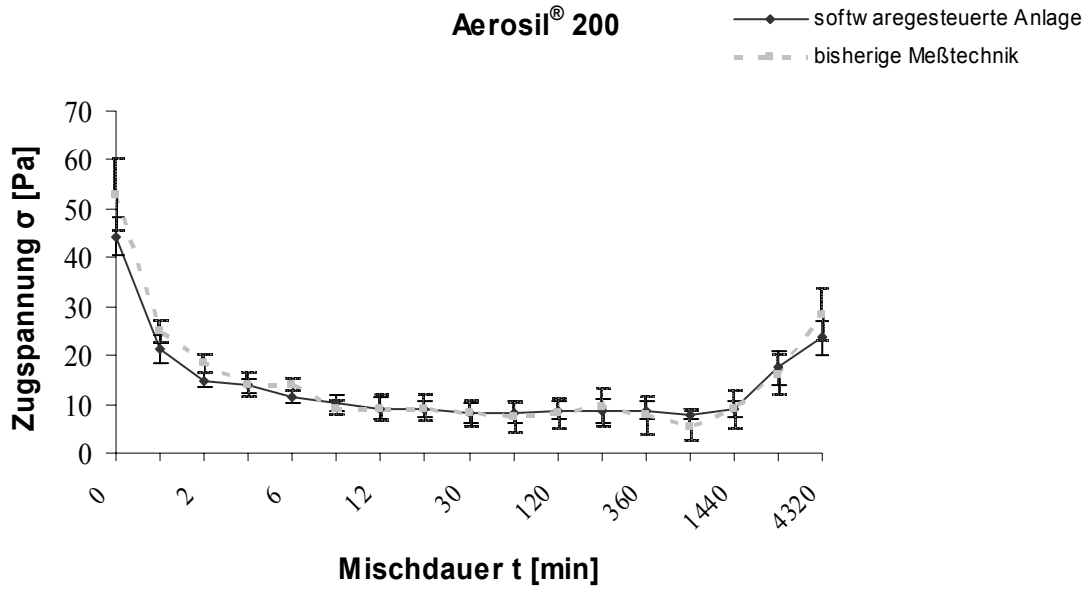


Abbildung 42: Zugspannungsverlauf σ einer binären Mischung aus 0.2% (m/m) Aerosil® 200 und Maisstärke. Cerestar® in Abhängigkeit von der Mischzeit t. Darstellung der erhaltenen Zugspannungswerte mit der bisherigen, manuellen Meßtechnik im Vergleich zu den Meßwerten bei Verwendung der softwaregesteuerten Anlage. Bei gleichem Verlauf der Zugspannung, ergeben sich Unterschiede zwischen den Meßwerten der angewendeten Meßtechniken.

Im Hinblick auf den Verlauf der Zugspannungskurve ergeben sich keine Unterschiede zwischen der manuellen Methode und der softwaregesteuerten Apparatur. In beiden Fällen wird die Zugspannung mit zunehmender Mischzeit reduziert, geht in eine Plateauphase über und steigt schließlich nach einer Mischzeit von 2880min wieder an.

Deutliche Unterschiede zwischen den beiden Methoden ergeben sich jedoch beim Vergleich der gemessenen Zugspannungswerte. Bei Verwendung der bisherigen, manuellen Meßtechnik sind die erhaltenen Werte vor allem im Anfangs- und im Endbereich von 0 bis 2min und 4320min signifikant größer als die Zugspannungswerte, die man durch die softwaregesteuerte Apparatur erhält. So betragen die Zugspannungswerte nach einer Mischzeit von 1min für die bisherige Meßtechnik 24.8Pa, während der Wert der softwaregesteuerten Anlage bei 21.3Pa

liegt. Nach einer Mischdauer von 3 Tagen wurde manuell eine Zugspannung von 28.2Pa gemessen, mit Hilfe der automatischen Steuerung 23.6Pa. In der Plateauphase von 12 bis 360min sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Meßwerten zu erkennen (zugehörige Daten siehe Anhang 9.1.).

Der deutliche Zugspannungsunterschied zwischen den Methoden zeigt sich vor allem in den Standardabweichungen der Meßwerte. Diese sind bei manueller Meßtechnik im Anfangs- und Endbereich der Zugspannungskurve deutlich größer als bei der softwaregesteuerten Anlage (siehe Abbildung 42) (die zugehörigen Daten sind dem Anhang 9.1. zu entnehmen).

Durch die Dokumentation des Meßvorgangs wird neben dem Maximalwert auch die aktuell aufliegende Vorlast angezeigt. Die Programmschleife ist dabei so gesteuert, daß das der Meßkörper soweit in die Pulverprobe eintaucht bis das aktuelle Gewicht mindestens der Vorgabe von -0.6g entspricht. Die Abweichungen der aktuell aufliegenden Vorlast vom festgelegten Wert sind in Abbildung 43 graphisch dargestellt. Aufgetragen wurde jeweils der Mittelwert aus 20 Einzelmessungen.

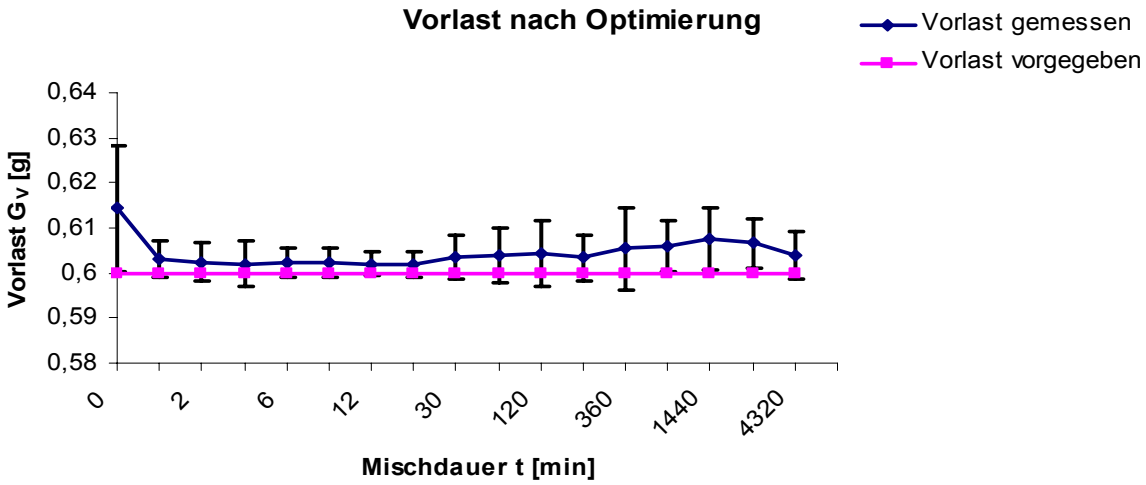
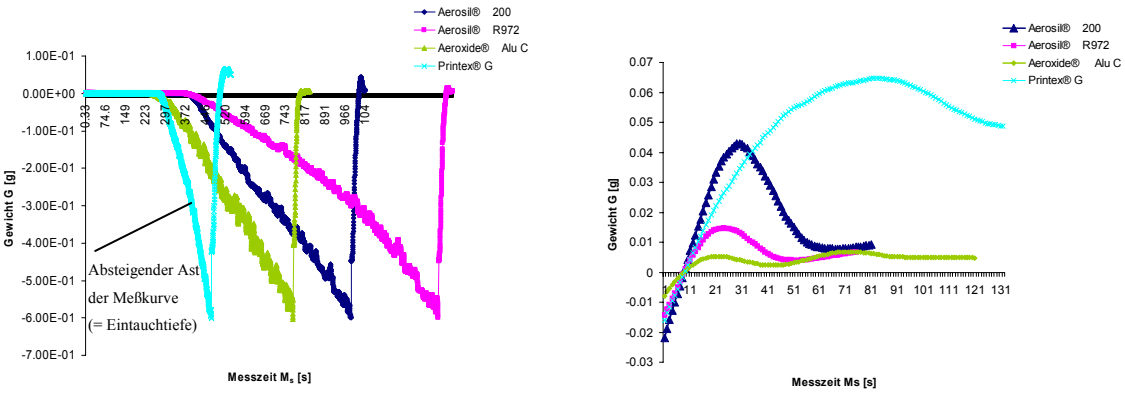


Abbildung 43: Abweichung der dokumentierten Vorlast G_V des softwaregesteuerten Zugspannungstesters von der vorgegebenen Vorlast von G_V -0.6g

Die Abweichung gemessenen der Vorlast von der vorgegeben Vorgabe von -0.6g wurde über den kompletten Mischbereich verfolgt. Die größte Abweichung zeigt sich beim Vermessen der Reinsubstanz zu 2.3 %. Insgesamt ist im Anfangs- und Endbereich des Zugspannungsverlaufes eine größere Abweichung des Meßwertes vom vorgegeben Wert zu beobachten.

5.1.3. Verlauf der experimentellen Meßkurve bei Verwendung verschiedener Nanomaterialien

Wie in Kapitel 4.2.3. beschrieben galt das bisherige Interesse nur dem Maximalwert der Zugspannungsmessung, der unmittelbar vor dem Abriß der Pulverschichten erreicht ist. Dieser Meßwert der Meßkurve kann als Maß für die Fließfähigkeit herangezogen. Die restlichen Daten der Meßkurve konnten bisher nicht erfaßt werden. Die Ansteuerung des Zugspannungstesters mittels Software läßt erstmals auch die Charakterisierung des gesamten Zugspannungsverlaufs zu. In folgender Graphik (siehe Abbildung 44 a) ist der Meßkurvenverlauf der binären Mischungen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Mischungen aus 0.2% des entsprechenden Nanomaterials und Maisstärke Cerestar® wurden zuvor alle einer 30 minütigen Mischdauer t unterworfen.



a) Darstellung der Gewichtsänderung während der vollständigen Zugspannungsmessung

b) Vergrößerung des Kurvenabschnittes bei Erreichen des Maximalwertes kurz vor Abriss der Pulverschichten.

Abbildung 44: Zugspannungsverlauf der der binären Mischungen aus 0.2% der untersuchten Nanomaterialien und Maisstärke Cerestar®. Dargestellt für eine Mischzeit von 30 Minuten. Die am Pulverbett angreifende Kraft ist entsprechend gegen die Meßzeit t aufgetragen.

Der absteigende Ast der Meßkurven der Kurve bezeichnet jeweils den Weg, den der Meßkörper in das Pulverbett nimmt, bis eine Vorlast von -0.6g erreicht ist. Der Graphik kann man entnehmen, daß dieser Verlauf für alle vier untersuchten Nanomaterialien unterschiedlich ist. Printex® G weist die größte Steigung von -0.0011 im absteigenden Teil der Meßkurve (= Eintauchtiefe) auf. Aeroxide® Alu C mit einer Steigung von -0.0004 und Aerosil® 200 mit einer Steigung von -0.0002 weisen einen nahezu identischen Verlauf. Aerosil® R 972 zeigt

einen nahezu exponentiellen Verlauf des Kurvenastes. Im Gegensatz zu den drei anderen Nanomaterialien ist hier keine konstante Steigung mehr vorhanden.
Bei Aerosil® R 972 und Aeroxide® Alu C lassen sich deutliche Schwankungen im Meßkurvenverlauf ausmachen. Parallel dazu fließt das Pulver während des Eintauchens des Meßkörpers nach unten weg, wodurch es zur Ausbildung eines Trichters um den Meßkörper herum kommt. Dieser ist während des Meßvorgangs bei zunehmender Verdichtung mit bloßem Auge zu erkennen.
Zur Berechnung der Zugspannung ist der Maximalwert entscheidend. Der entsprechende Abschnitt ist deshalb in Abbildung 44 b vergrößert dargestellt.
Die Meßkurve von Aerosil® 200 kann als idealtypische Form angesehen werden, da sie sich stark an den modellhaften Kurvenverlauf (siehe Kapitel 4.2.3.3.) annähert. Printex® G zeigt einen weitgeschwungenen Bogen, während Aerosil® R 972 und Aeroxide® Alu C eine unregelmäßige, wellenartige Form aufweisen.

5.1.4. Zugspannungsverlauf binärer Mischungen unter modifizierten Mischbedingungen

Im Folgenden sind die Zugspannungsverläufe der binären Mischungen aus Maisstärke Cerestar® und 0.2% des jeweiligen Nanomaterials in Abhängigkeit von der Mischdauer t zusammengefaßt dargestellt. Entsprechend der Einteilung der Nanomaterialien in vier Hauptgruppen wurde aus jeder Gruppe ein repräsentativer Vertreter ausgewählt (Kapitel 4.1.2.). Die binären Mischungen wurden unterschiedlichen Mischzeiten unterzogen und jede Mischreihe mit 4 verschiedenen Mischzylindern durchgeführt (zur genauen Probenvorbereitung siehe Kapitel 4.2.1.)

5.1.4.1. Hydrophile Kieselsäure: Aerosil® 200

Aerosil® 200 als Vertreter der Gruppe der hydrophilen Aerosile erreicht nach Abfall der Zugspannung das Zugspannungsminimum σ_{min} nach der dafür erforderlichen Mischdauer t_{min} (Daten zu σ_{min} und t_{min} siehe Tabelle 10). Dies ist der Zeitpunkt der maximal erreichbaren Fließfähigkeitsverbesserung. Die sich daran anschließende charakteristische Plateauphase wird für alle Zugspannungskurven durch einen überraschenden Wiederanstieg der Zugspannung σ zum Zeitpunkt t_W aufgehoben (Daten siehe Tabelle 10). Die erreichbaren

Zugspannungsminima unterscheiden sich signifikant für die unterschiedlichen Fallstrecken h der eingesetzten Mischzylinder (siehe Abbildung 45 und Tabelle 10) (die Zugspannungsdaten sind dem Anhang 9.1.zu entnehmen).

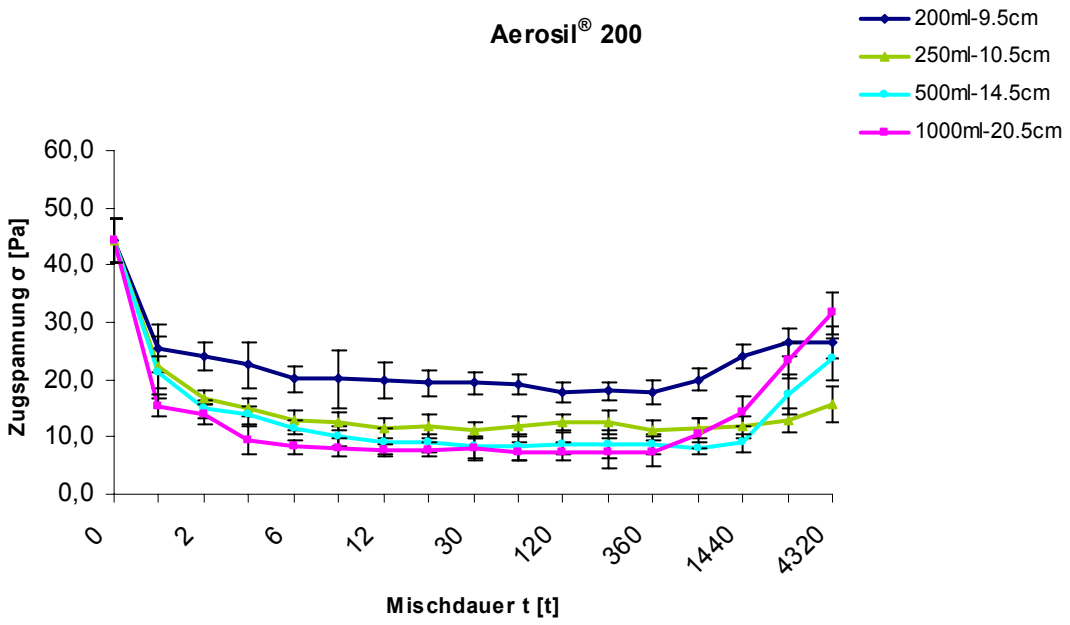


Abbildung 45: Zugspannungsverläufe der binären Mischung aus Maisstärke und 0.2% (m/m) Aerosil® 200 in Abhängigkeit von der Mischdauer t, dargestellt für vier Mischzylinder unterschiedlicher Fallstrecke h. Mit zunehmender Fallstrecke h verringert sich das Zugspannungsminimum σ_{min} und die dafür notwendige Mischdauer t_{min}.

Fallstrecke h [cm]	**Zugspannungs-minimum σ_{min} [Pa]**	**notwendige Mischdauer t_{min} [min]**	**Zeitpunkt des Wiederanstiegs t_W [min]**	**Endwert der Zugspannungskurve E_z [Pa]**
20.5	8.2 ±1.2	6	720	31.6 ±3.6
14.5	10.2 ±1.7	10	720	23.6 ±3.6
10.5	12.7 ±1.5	10	4320	15.7 ±3.2
9.5	17.8 ±1.9	120	720	26.5 ±2.7

Tabelle 10: Zusammenfassung der charakteristischen Punkte der Zugspannungsverläufe für das Nanomaterial **Aerosil® 200**. Tabelliert sind jeweils die Zugspannungsminima σ_{min}, die zugehörigen Mischzeiten t_{min}, die Zeitpunkte des Wiederanstiegs t_W und die Zugspannungsendwerte E_z für die Fallstrecken h der verschiedenen Mischzylinder.

Mit zunehmender Fallstrecke h von 9.5cm auf 20.5cm der Mischzylinder wird das erreichte Zugspannungsminimum σ_{min} um 9.6Pa verringert. Die dafür notwendige Mischdauer t_{min} wird um 114min reduziert. Das Wertepaar (σ_{min};t_{min}) wird mit zunehmender Fallstrecke h zu

kleineren Werten verschoben. Die Endwerte E_Z der Zugspannungskurven verhalten sich umgekehrt. Sie nehmen mit Zunahme der Fallstrecke von 9.5cm auf 20.5cm um 5.1 Pa zu. Eine Ausnahme bildet die Kurve der kleinsten Fallstrecke h von 9.5cm. Der Wiederanstieg der Zugspannungskurven geht mit einer makroskopisch feststellbaren Verschlechterung des Fließverhaltens einher

5.1.4.2. Hydrophobe Kieselsäure: Aerosil® R 972

Die hydrophobe Kieselsäure Aerosil® R 972 zeigt einen ähnlichen Kurvenverlauf wie das hydrophile Pendant. Auch hier ist nach Erreichen der Zugspannungsminima σ_{min} eine ausgeprägte Plateauphase angeschlossen (siehe Abbildung 46 und Tabelle 11) (die Zugspannungsdaten sind dem Anhang 9.1. zu entnehmen).

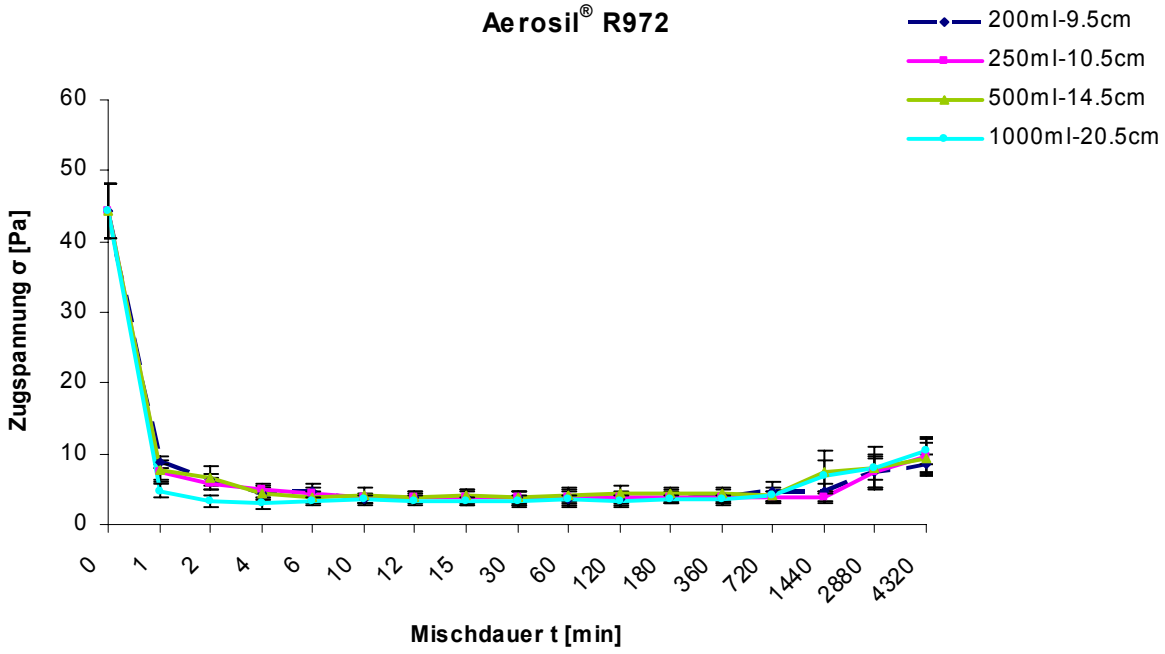


Abbildung 46: Zugspannungsverläufe der binären Mischung aus Maisstärke und 0.2% (m/m) Aerosil® R 972 in Abhängigkeit von der Mischdauer t, dargestellt für vier Mischzylinder unterschiedlicher Fallstrecke h. Mit zunehmender Fallstrecke h werden das Zugspannungsminimum σ_{min}, die dazu notwendige Mischzeit t_{min} und der Zeitpunkt des Wiederanstiegs t_W reduziert. Der Endwert der Zugspannung E_z steigt an.

Mit dem Anstieg der Fallhöhe h von 9.5cm auf 20.5cm wird die benötigte Mischzeit t_{min} bis zum Erreichen des Zugspannungsminimums σ_{min} um 6min verkürzt. Bei der Fallhöhe h von 20.5cm beträgt die benötigte Mischdauer t_{min} mit 2min nur ein Drittel derjenigen, die für Aerosil® 200 benötigt wird. Im Gegensatz zu Aerosil® 200 besteht zwischen den

Zugspannungswerten im Minimum kein signifikanter Unterschied. Die Zugspannungsminima sind mindestens 45% kleiner als diejenigen der hydrophilen Kieselsäure. Der Zeitpunkt des Wiederanstiegs t_W ist hier mit wachsender Fallstrecke h von 2880min zu 720min verschoben. Im Vergleich zu Aerosil® 200 ist der Wiederanstieg t_W nur schwach ausgeprägt und erreicht seinen Endpunkt bei allen Zugspannungskurven dieses Typs zwischen 9 bis 10 Pa. Die Endpunkte liegen somit in jedem Fall mindestens 48% unter denen des hydrophilen Aerosil® 200.

Fallstrecke h [cm]	**Zugspannungs-minimum σ_{min} [Pa]**	**notwendige Mischdauer t_{min} [min]**	**Zeitpunkt des Wiederanstiegs t_W [min]**	**Endwert der Zugspannungskurve Ez [Pa]**
20.5	3.3 ±0.8	2	720	10.4±2.0
14.5	4.5 ±1.3	4	1440	9.4±2.3
10.5	3.7 ±0.6	10	2880	9.6±2.6
9.5	3.7 ±0.6	10	2880	8.7±1.1

Tabelle 11: Zusammenfassung der charakteristischen Punkte der Zugspannungsverläufe für das Nanomaterial **Aerosil® R 972**. Tabelliert sind jeweils die Zugspannungsminima σ_{min}, die zugehörigen Mischzeiten t_{min}, die Zeitpunkte des Wiederanstiegs t_W und die Zugspannungsendwerte E_z für die Fallstrecken h der verschiedenen Mischzylinder.

5.1.4.3. Metalloxid: Aeroxide® Aluminium C

Das hydrophile Metalloxid Aeroxide® Alu C zeigt für alle vier Fallstrecken h eine sehr effektive Absenkung der Zugspannung. Diese erreicht ab einer Fallhöhe h von 10.5cm ein Minimum σ_{min} von ca. 2.4Pa. Im Vergleich zu den Kieselsäuren sind die Zugspannungsminima jedoch erst nach langen Mischzeiten erreicht. Beim Vergleich der größten Fallstrecke h ist sie mit 12min doppelt so groß wie diejenige Mischzeit t_{min}, die für Aerosil® 200 benötigt wird. Die anschließend durchlaufene Plateauphase zeigt einen eher unregelmäßigen Verlauf. Der bisweilen auftretende Wiederanstieg t_W ist auch hier mit maximal 4.5Pa nur sehr schwach ausgeprägt (siehe Abbildung 47 und Tabelle 12) (die Zugspannungsdaten sind dem Anhang 9.1.zu entnehmen).

Mit Ausnahme der kleinsten Fallstrecke von 9.5cm weisen die übrigen Zugspannungsminima keinen signifikanten Unterschied in der Zugspannung auf. Sie befinden sich bei Fallsrecken ab 10.5cm auf sehr geringem Niveau von 2.4Pa. Die Zugspannung der binären Mischung

unterschreitet damit sogar die Minima σ_{min} der Pulvermischungen mit Aerosil® R 972 um mindestens 27%. Ein Wiederanstieg der Zugspannung ist insgesamt erst bei sehr langen Mischzeiten zu beobachten, bei kleinster Fallstrecke fehlt dieser sogar vollständig. Die Endwerte der Zugspannungskurven E_z bei einer maximalen Mischzeit von 4320min liegen im Bereich von 4.5 bis 3.5Pa und liegen damit ebenfalls deutlich unter denen der Aerosile®.

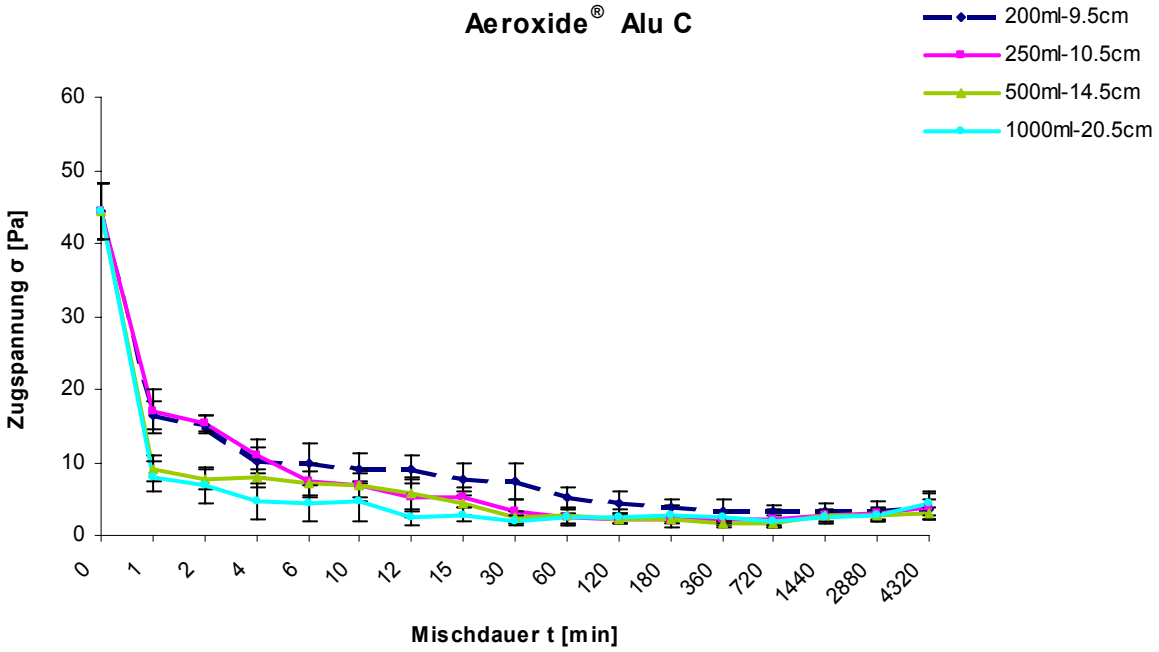


Abbildung 47: Zugspannungsverläufe der binären Mischung aus Maisstärke und 0.2% (m/m) Aeroxide® Alu C in Abhängigkeit von der Mischdauer t, dargestellt für vier Mischzylinder unterschiedlicher Fallstrecke h. Mit zunehmender Fallstrecke h werden das Zugspannungsminimum σ_{min}, die dazu notwendige Mischzeit t_{min} und der Zeitpunkt des Wiederanstiegs t_W reduziert. Der Endwert der Zugspannung E_z steigt an.

Fallstrecke h [cm]	**Zugspannungs-minimum σ_{min} [Pa]**	**notwendige Mischdauer t_{min} [min]**	**Zeitpunkt des Wiederanstiegs t_W [min]**	**Endwert der Zugspannungskurve E_z [Pa]**
20.5	2.4 ±0.9	12	1440	4.5±1.6
14.5	2.4 ±0.9	30	1440	3.0±0.8
10.5	2.3 ±0.8	60	4320	3.9±1.7
9.5	4.5 ±1.7	120	-	3.5±1.4

Tabelle 12: Zusammenfassung der charakteristischen Punkte der Zugspannungsverläufe für das Nanomaterial **Aeroxide® Alu C**. Tabelliert sind jeweils die Zugspannungsminima σ_{min}, die zugehörigen Mischzeiten t_{min}, die Zeitpunkte des Wiederanstiegs t_W und die Zugspannungsendwerte E_z für die Fallstrecken h der verschiedenen Mischzylinder.

5.1.4.4. Rußprodukt: Printex® G

Das hydrophobe Printex® G aus der Gruppe der Rußprodukte zeigt ein ganz anderes Bild als die vorhergehenden Materialien. Auch hier ist, wie bei den übrigen Nanomaterialien, ein umgekehrt proportionales Verhältnis der Zugspannungsminima σ_{min} zur Fallstrecke h zu verzeichnen. Printex® G liegt mit einer minimalen Zugspannung σ_{min} von 7.7Pa bei einer Fallstrecke h von 20.5cm in der Größenordnung von Aerosil® 200. Jedoch zeigt das Nanomaterial eine weitaus geringere Leistungsfähigkeit als Aerosil® 200, da die dazu notwendige Mischzeit t_{min} erst nach extrem langen Mischzeiten von 12 Stunden bis 3 Tagen erreicht wird. Ein entsprechender Wiederanstieg t_w ist für keine der vier Fallstrecken h zu beobachten (siehe Abbildung 48 und Tabelle 13) (die Zugspannungsdaten sind dem Anhang 9.1. zu entnehmen).

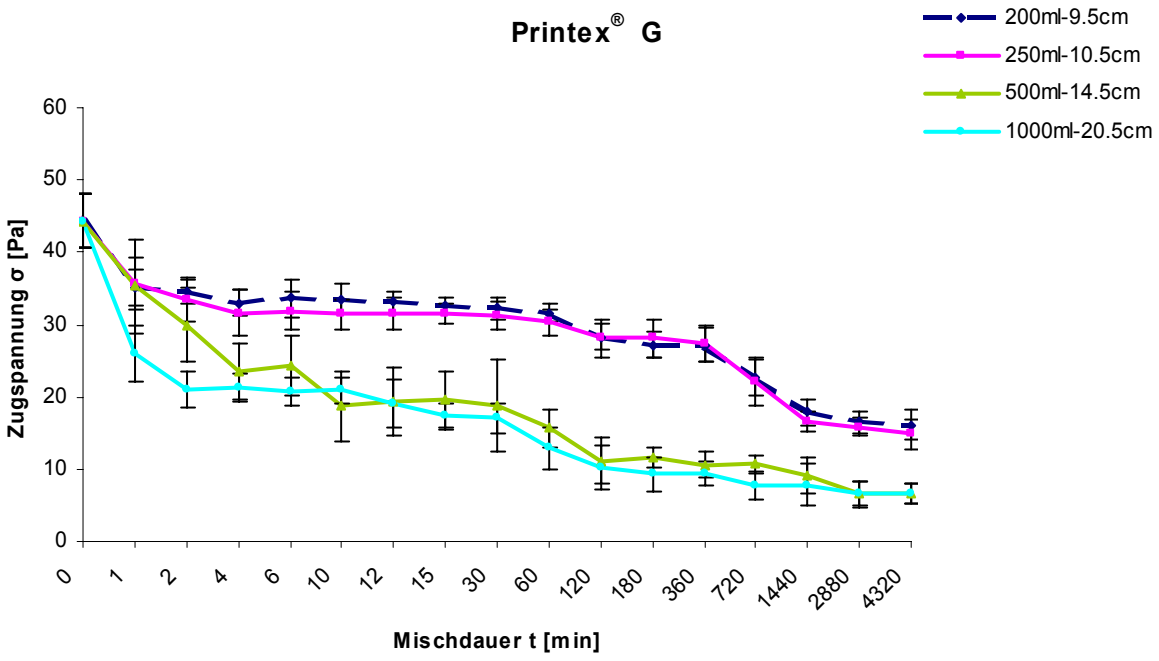


Abbildung 48: Zugspannungsverläufe der binären Mischung aus Maisstärke und 0.2% (m/m) Printex® G in Abhängigkeit von der Mischdauer t, dargestellt für vier Mischzylinder unterschiedlicher Fallstrecke h. Mit zunehmender Fallstrecke h nehmen die minimalen Zugspannungen σ_{min} und die Endwerte der Zugspannung E_z ab.

Der Graphik kann man eine deutliche Zweiteilung der Zugspannungsverläufe entnehmen. Die beiden kleinsten Fallstrecken mit 9.5cm und 10.5cm lassen sich zu einer Gruppe zusammenfassen, die beiden größten Fallstrecken bilden die andere Gruppe. Die erreichten Zugspannungsminima σ_{min}, als auch die Endwerte E_z unterschieden sich um mehr als 50%. Mit zunehmender Fallstrecke h nehmen die erreichten Endwerte um 9.5Pa ab. Das steht im

Gegensatz zu den drei anderen Nanomaterialien. Mit zunehmender Fallhöhe h steigen auch die erreichten Endwerte an.

Fallstrecke h [cm]	Zugspannungsminimum σ_{min} [Pa]	notwendige Mischdauer t_{min} [min]	Zeitpunkt des Wiederanstiegs t_W [min]	Endwert der Zugspannungskurve E_z [Pa]
20.5	7.7±1.9	720	-	6.6±1.3
14.5	6.7±1.6	2880	-	6.7±1.4
10.5	16.7±1.4	1440	-	14.8±2.1
9.5	16.5±1.6	2880	-	16.1±2.1

Tabelle 13: Zusammenfassung der charakteristischen Punkte der Zugspannungsverläufe für das Nanomaterial **Printex® G**. Tabelliert sind jeweils die Zugspannungsminima σ_{min}, die zugehörigen Mischzeiten t_{min}, die Zeitpunkte des Wiederanstiegs t_W und die Zugspannungsendwerte E_z für die Fallstrecken h der verschiedenen Mischzylinder.

5.2. Fragmentierungsgrad der Nanomaterialien

Die Bestimmung des Fragmentierungsgrades F_G (vergleiche Kapitel 4.2.5. bis 4.2.5.2.) der Nanomaterialien erlaubt eine differenzierte Charakterisierung der Bindungseigenschaften der Nanopartikel-Agglomerate. Sie gibt Aufschluß über die aufzuwendende Impaktionsgeschwindigkeit, die notwendig ist, um die Agglomerate aufzubrechen (siehe Abbildung 49 und Tabelle 14). Der Zusammenhang zwischen der Impaktionsgeschwindigkeit und dem Fragmentierungsgrad F_G ist im Folgenden für das hydrophile Aerosil® 200 (siehe Kapitel 4.1.2.1.)und das hydrophobe Aerosil® R 972 (siehe Kapitel 4.1.2.2.) in Abbildung 49 dargestellt.(siehe auch Tabelle 14).

Für beide Materialien kann eine beginnende Fragmentierung F_G ab einer Geschwindigkeit von 54 m/s beobachtet werden. Dem Diagramm kann man entnehmen, daß das hydrophobe Material einen maximalen Fragmentierungsgrad von 60% erreicht, während der des hydrophilen Materials nur bei maximal 30% liegt. Weiterhin sieht man, daß Aerosil® R 972 schon ab einer Impaktionsgeschwindigkeit von 60 m/s einen deutlich höheren Fragmentierungsgrad aufweist. Eine Zerkleinerung bis hin zu Primärpartikelgröße ist bei beiden Materialien nicht zu beobachten.

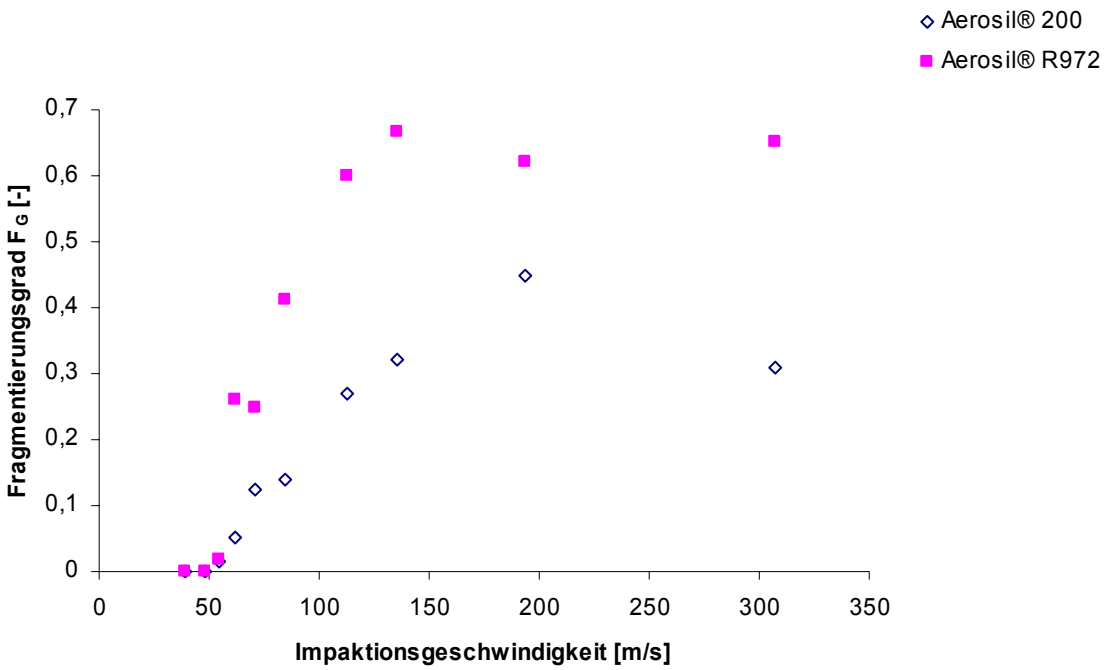


Abbildung 49: Zusammenhang zwischen der Impaktionsgeschwindigkeit und dem Fragmentierungsgrad F_G für das hydrophile Aerosil® 200 und das hydrophobe Aerosil® R 972.

Aerosil® 200		**Aerosil® R 972**	
Fragmentierungsgrad F_G	**Impaktions-geschwindigkeit [m/s]**	**Fragmentierungsgrad** F_G	**Impaktions-geschwindigkeit [m/s]**
0	38.672	0.0008	38.672
0	48.339	0	48.339
0.015	54.14	0.019	54.14
0.053	61.523	0.26	61.523
0.125	71.237	0.249	71.237
0.138	84.594	0.4111	84.594
0.27	112.792	0.6	112.792
0.32	135.35	0.666	135.35
0.45	193.358	0.62	193.358
0.31	307.614	0.653	307.614

Tabelle 14: Fragmentierungsgrade F_G des hydrophilen Aerosil® 200 und des hydrophoben Aerosil® R972 in Abhängigkeit von der Impaktionsgeschwindigkeit. Zur Berechnung der Größen siehe Kapitel 4.2.5.2.

5.3. Agglomeratgröße der Nanomaterialien in Abhängigkeit von der Fallhöhe

Die binären Mischungen aus Maisstärke Cerestar® und 0.2% dem jeweiligen Nanomaterial wurden für jede der vier Fallstrecken rasterkraftmikroskopisch untersucht. Durch Oberflächenabbildung (siehe auch Kapitel 4.2.4.3.) der Pulverproben (auf einer Scanfläche von 2 x 2µm) gelingt es, eine präzise Aussage über Anzahl und Geometrie der Adsorbate auf der Maisstärkeoberfläche zu erhalten. In den nachfolgenden Abschnitten 5.3.1.bis 5.3.5 sind die rasterkraftmikroskopische Charakterisierung der stets als Agglomerate vorliegenden Adsorbate und deren berechnete Fragmentierungskinetik in Abhängigkeit von der Fallstrecke h entsprechend ihrer Gruppenzugehörigkeit dargestellt. Um Anzahl und Geometrie der Adsorbate für die verschiedenen Fallhöhen h vergleichen zu können, wurde jeweils eine Mischzeit von 2min herausgegriffen. In den folgenden Diagrammen ist für die Auswertung jeweils der Standardfehler (Berechnung siehe Anhang 9.5.) der Parameter angegeben, die entsprechenden Standardabweichungen ergeben sich aus den zugehörigen Wertetabellen. (Die Daten weiterer Mischzeiten sind dem Anhang Kapitel 9.3. zu entnehmen)

5.3.1. Hydrophile Kieselsäure: Aerosil®200

Der Graphik kann man entnehmen, daß für eine Mischzeit von 2 min mit steigender Fallstrecke h die Durchmesser d der Adsorbate von 162nm auf 106nm abnehmen. Gleichzeitig nimmt die Anzahl A der Adsorbate pro Scanfläche von 2 auf 38 zu (siehe Abbildung 50 und Tabelle 15.

Fallhöhe h [cm]	Durchmesser d [nm]	Standardfehler Durchmesser	Anzahl A	Standardfehler Anzahl
9.5	162 ± 40	± 8	2 ± 1	± 0.3
10.5	122 ± 34	± 7	8 ± 4	± 1
14.5	111 ± 29	± 7	14 ± 7	± 2
20.5	106 ± 25	± 6	38 ± 12	± 3

Tabelle 15: Zusammenfassung der mittleren Durchmesser d und Anzahl A der Aerosil® 200-Adsorbate für die verschiedenen Fallstrecken h, bezogen auf eine Mischzeit von 2min und eine Scanfläche von 4µm^2.

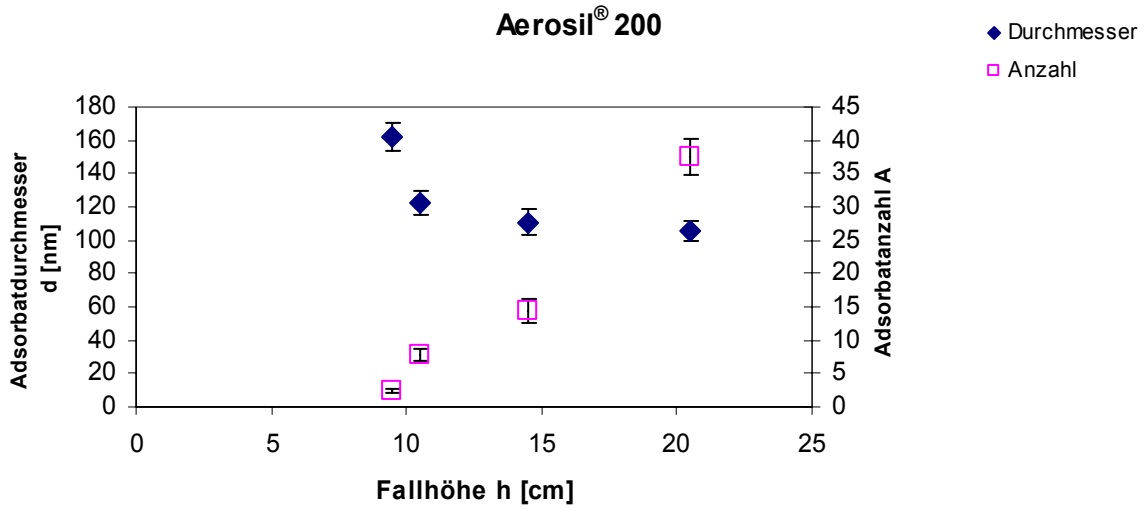


Abbildung 50: Abhängigkeit des Durchmesser d und der Anzahl A der Aerosil® 200-Agglomerate von der Fallstrecke h. Dargestellt für eine Mischzeit von 2min. Mit zunehmender Fallhöhe nimmt die Anzahl A der Adsorbate zu, während der Durchmesser d abnimmt.

5.3.2. Hydrophobe Kieselsäure: Aerosil® R 972

Das hydrophobe Nanomaterial zeigt ein ähnliches Verhalten. Mit steigender Fallhöhe h wächst ebenfalls die Anzahl A der Adsorbate pro Scanfläche von 16 auf 49 an, der Durchmesser d nimmt hingegen von 158nm auf 112nm ab (siehe Abbildung 51 und Tabelle 16).

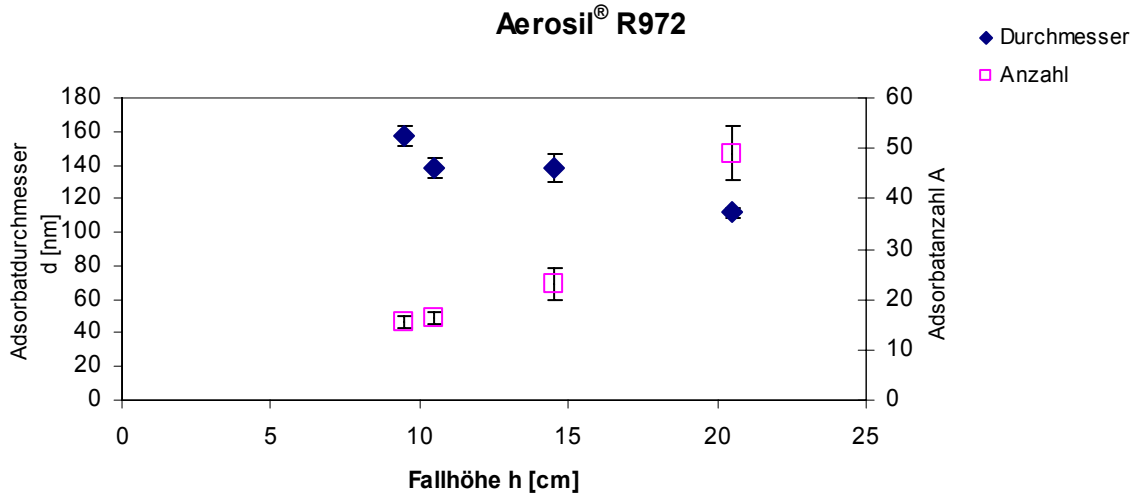


Abbildung 51: Zusammenhang von Durchmesser d, Anzahl A der Aerosil® R 972-Agglomerate und der Fallstrecke h für eine Mischzeit von 2min. Mit zunehmender Fallhöhe nimmt die Anzahl A der Adsorbate zu, während der Durchmesser d abnimmt.

Fallhöhe h [cm]	Durchmesser d [nm]	Standardfehler Durchmesser	Anzahl A	Standardfehler Anzahl
9.5	158 ± 28	± 6	16 ±5	± 1
10.5	138 ± 28	± 6	16 ±5	± 1
14.5	139 ± 38	± 8	23 ±14	± 3
20.5	112 ± 15	± 3	49 ±24	± 6

Tabelle 16: Darstellung der mittleren Durchmesser d und Anzahl A der Aerosil® R 972-Adsorbate für die untersuchten Fallstrecken h nach 2minütiger Mischdauer und für eine Scanfläche von 4µm^2.

Beim Vergleich der beiden Kieselsäuren liegen die Durchmesser d etwa in der gleichen Größenordnung. Ein Unterschied ergibt sich in der Anzahl der Adsorbate, die beim hydrophoben Nanomaterial vor allen bei Fallhöhen im Bereich von 9.5 bis 14.5 cm zwischen 87 und 39% größer ausfallen. Das steht im Einklang mit dem in Kapitel 5.2. bestimmten, höheren Fragmentierungsgrad hydrophoben Materials.

5.3.3. Metalloxid: Aeroxide® Aluminium C

Aeroxide® Alu C zeigt in Abhängigkeit von der Fallhöhe h einen deutlich geringeren Adsorbatdurchmesser d und eine höhere Adsorbatanzahl A, als die Aerosile®. Vergleicht man jeweils die kleinsten Fallstrecken h miteinander, so weisen die Aerosil®-Adsorbate einen Durchmesser von über 150nm auf, während der von Aeroxide® Alu C 189 nm beträgt.

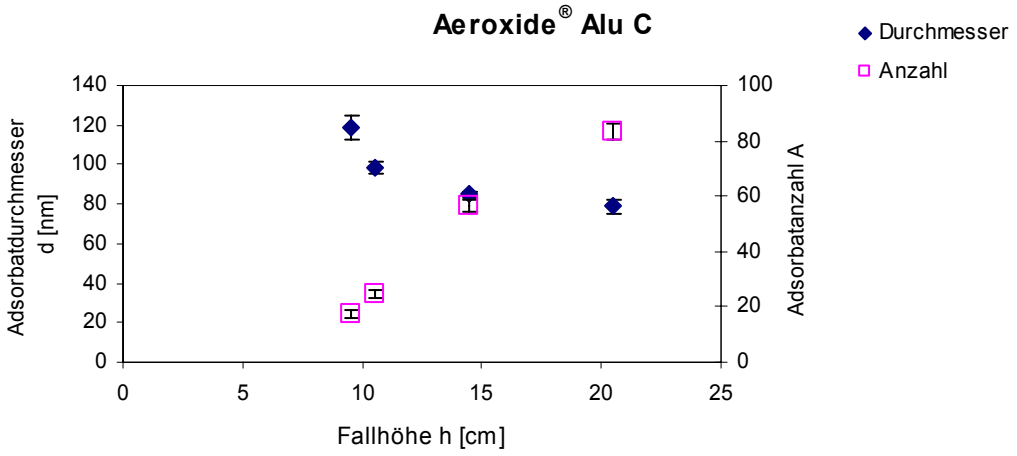


Abbildung 52: Abhängigkeit des Durchmesser d und der Anzahl A der Aeroxide® Alu C-Agglomerate pro Scanfläche von der Fallstrecke h. Dargestellt für eine Mischzeit von 2min. Mit zunehmender Fallhöhe nimmt die Anzahl A der Adsorbate zu, während der Durchmesser d abnimmt.

Die Anzahl der Adsorbate A übersteigt im Bereich der beiden größten Fallstrecken h die Adsorbatanzahl A des hydrophoben Aerosil® R 972 sogar um bis zu 60% (siehe Abbildung 52 und Tabelle 17).

Fallhöhe h [cm]	Durchmesser d [nm]	Standardfehler Durchmesser	Anzahl A	Standardfehler Anzahl
9.5	119 ±39	± 7	17 ± 7	± 1
10.5	99 ± 18	± 3	25 ± 10	± 2
14.5	84 ± 9	± 2	57 ± 13	± 2
20.5	79 ± 21	± 4	84 ± 17	± 3

Tabelle 17: Darstellung der mittleren Durchmesser d und Anzahl A der Aeroxide® Alu C-Adsorbate für die untersuchten Fallstrecken h nach 2minütiger Mischdauer und für eine Scanfläche von 4µm^2.

5.3.4. Rußprodukt: Printex® G

Das Rußprodukt Printex® G zeigt mit 232nm bei 20.5cm Fallstrecke insgesamt die größten Durchmesser aller untersuchten Nanomaterialien. Im Gegensatz zu den übrigen Fließregulierungsmitteln fällt auf, daß die Durchmesser d der Agglomerate hier keinem Endwert entgegenstreben, sondern mit zunehmender Fallstrecke h stetig kleiner werden. Das untypische Verhalten des Rußprodukts zeigt sich auch in der auffallend geringen Adsorbatanzahl A pro Scanfläche, die sich im Bereich von 2 bis 4 Agglomeraten bewegt. Erst ab der größten Fallstrecke h von 20.5 cm steigt die Anzahl A auf nahezu das Doppelte an (siehe Abbildung 53 und Tabelle 18).

Fallhöhe h [cm]	Durchmesser d [nm]	Standardfehler Durchmesser	Anzahl A	Standardfehler Anzahl
9.5	381 ± 2	±16	2 ± 1	± 0.3
10.5	332 ± 73	±15	3 ± 2	± 0.4
14.5	260 ± 74	±15	4 ± 2	± 0.4
20.5	232 ± 40	± 8	7 ± 3	± 1

Tabelle 18: Zusammenfassung der mittleren Durchmesser d und Anzahl A der Printex® G-Adsorbate für die verschiedene Fallstrecken h, bezogen auf eine Mischzeit von 2min und eine Scanfläche von 4µm^2.

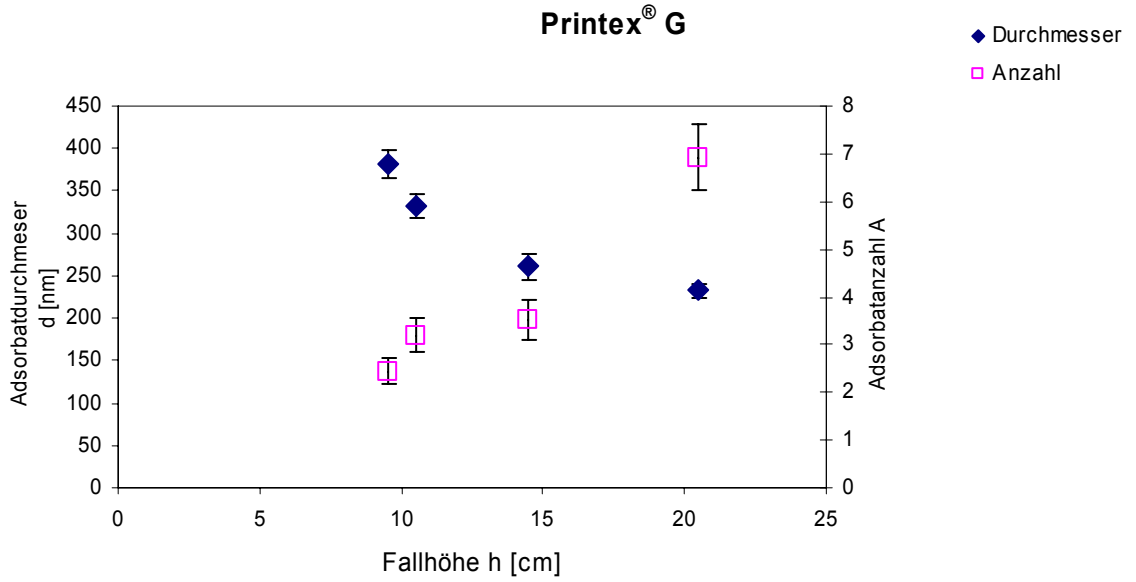


Abbildung 53: Zusammenhang von Durchmesser d, Anzahl A der Printex® G-Agglomerate und der Fallstrecke h für eine Mischzeit von 2min. Mit zunehmender Fallhöhe nimmt die Anzahl A der Adsorbate zu, während der Durchmesser d abnimmt.

5.3.5. Fragmentierungsprozeß

Es ist zu beobachten, daß die in Kapitel 5.3.1. bis 5.3.4. bestimmten Adsorbatdurchmesser exponentiell mit der Fallhöhe, und damit mit dem entsprechenden Energieeintrag, abnehmen. Um die Fragmentierung der Nanomaterialien miteinander vergleichen zu können wird eine Exponentialfunktion erster Ordnung als Modell zugrunde gelegt und daraus eine Fragmentierungskonstante F_k berechnet. Die Adsorbatdurchmesser der Nanomaterialien werden logarithmisch gegen die Fallhöhe aufgetragen. Die sich hieraus ergebende Fragmentierungskonstante F_k (=Regressionskonstante), sowie die jeweiligen Korrelationskoeffizienten sind tabellarisch wiedergegeben. (Tabelle 19 und Abbildung 54)
Beim Vergleich der so berechneten Fragmentierungskonstanten F_k der Nanomaterialien ergibt sich die kleinste Konstante mit -0.0265 $*10^{-7}$ für Aerosil® R 972, gefolgt von Aerosil® 200 mit -0.0298 $*10^{-7}$. Die größte Fragmentierungskonstante weist das Rußprodukt Printex® G mit -0.0426 $*10^{-7}$ auf. Im Vergleich zu Aerosil® R 972 ist sie fast doppelt so groß. Den Berechnungen wurde jeweils eine Mischzeit von 2min zugrunde gelegt (Tabelle 19 und Abbildung 54).

Nanomaterial	Aerosil® 200	Aerosil® R 972	Aeroxide ® Alu C	Printex® G
Fragmentierungs-konstante $F_k *10^7$	- 0.0298	- 0.0265	-0.0325	-0.0426
Korrelationskoeffizient R_k	0.78	0.93	0.88	0.94

Tabelle 19: Fragmentierungskonstanten F_k (Regressionskonstante) der Nanomaterialien und der zugehörigen Korrelationskoeffizienten R_k für eine Mischzeit von 2min.

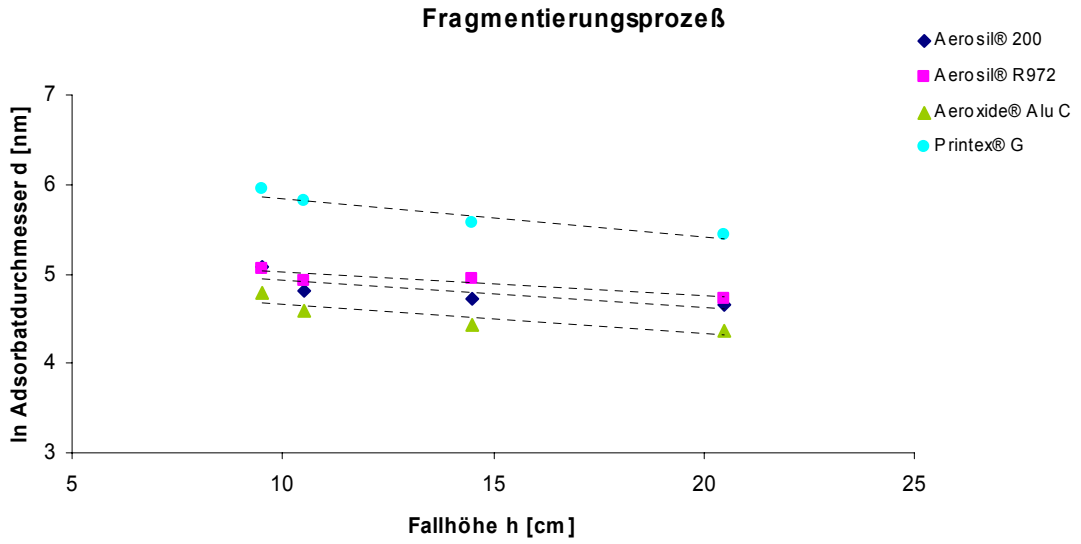


Abbildung 54: Den experimentell ermittelten Adsorbatdurchmessern wurde als Modell eine Exponentialfunktion erster Ordnung zugrunde gelegt. Die sich daraus ergebenden Fragmentierungskonstanten F_k der Nanomaterialien nehmen mit zunehmender Leistungsfähigkeit der Materialien ab (bezogen jeweils auf eine Mischzeit von 2min.).

Im Gegensatz zum exponentiellen Abfall der Adsorbatdurchmesser in Abhängigkeit von der Fallhöhe beobachtet man parallel dazu, für eine Mischzeit von 2min, einen linearen Anstieg der Agglomeratanzahl. Um die Zunahme der Adsorbate mit steigender Fallhöhe für die verschiedenen Materialien vergleichen zu können, wird als Parameter der Adsorbatzunahme die Anlagerungskonstante k_A (= Regressionskonstante) der Adsorbate zugrundegelegt (siehe Abbildung 55 und Tabelle 20).

Bezogen auf eine Mischdauer von 2min. ist die höchste Anzahl an Adsorbaten für alle untersuchten Fallhöhen bei Aeroxide® Alu C zu beobachten. Das Rußprodukt Printex® G weist dagegen die geringste Anzahl auf. Vergleicht man jedoch die Zunahme der Adsorbatanzahl mit ansteigenden Fallhöhen (~Energiezunahme), so ist der größte Anstieg der Adsorbatanzahl bei Aeroxide® Alu C mit einer Steigung 6.1 [cm^{-1}] von und Aerosil® 200 mit

einer Steigung von 3.1 [cm^{-1}] zu beobachten. Den geringsten Zuwachs zeigt auch hier Printex® G mit einer Anlagerungskonstante k_A von nur 0.43[cm^{-1}].

Nanomaterial	Aerosil® 200	Aerosil® R 972	Aeroxide® Alu C	Printex® G
Anlagerungskonstante k_A [cm^{-1}]	3.1104	3.0502	6.1037	0.4281
Korrelations-koeffizient R_k	0.98	0.97	0.99	0.99

Tabelle 20: Zusammenfassung der Anlagerungskonstanten k_A (=Parameter der Adsorbatzunahme) und der zugehörigen Korrelationskoeffizienten R_k für die untersuchten Nanomaterialien bezogen auf eine Mischzeit von 2min.

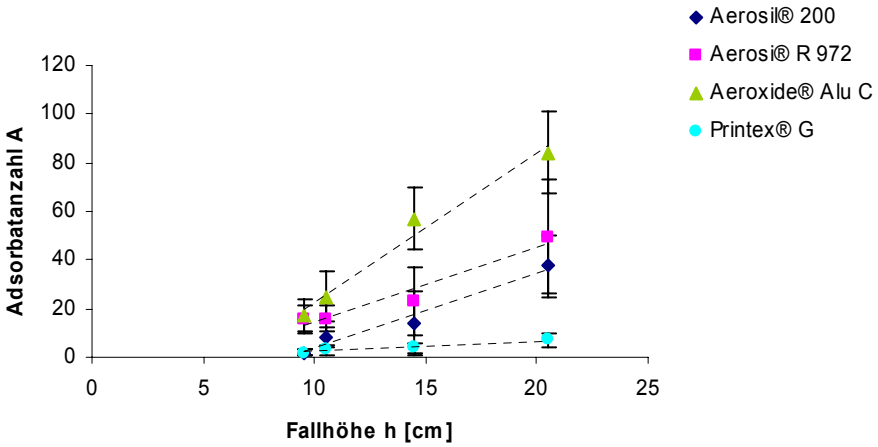


Abbildung 55: Für eine Mischzeit von 2min steigt die Anzahl der Agglomerate in Abhängigkeit von der Fallhöhe und damit des entsprechenden Energieeintrages linear an. Die größte Zunahme an Adsorbaten ist bei Aeroxide® Alu C zu beobachten, während Printex® G den geringsten Anstieg der Adsorbatanzahl aufweist.

5.4. Oberflächenbelegung durch Nanomaterialien

Wie bereits im theoretischen Teil der Arbeit erwähnt (siehe Kapitel 2.3.3), stellt die Oberflächenbelegung eine determinierende Größe der interpartikulären Haftkräfte dar. Die aus den Oberflächenscans gewonnenen Daten über die Anzahl A und den Durchmesser d der Nanomaterialien werden deshalb zur relativen Oberflächenbelegung Θ_{rel} zusammengefaßt. Dazu wird die Fläche, die die Nanomaterial-Adsorbate einnehmen, auf die jeweilige Gesamtscanfläche von 4 μm^2 bezogen. In den folgenden Kapiteln 5.4.1. bis 5.4.4. ist die relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} der untersuchten Nanomaterialien in Abhängigkeit von der

Fallhöhe h dargestellt. Die relative Belegung Θ_{rel} wird jeweils für drei ausgewählte Mischzeiten im kurzen (2min), mittleren (30min) und langen Mischbereich (120min) bestimmt.

5.4.1. Hydrophile Kieselsäure: Aerosil®200

Die relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} der Maisstärkepartikel mit Aerosil® 200 wurde für die jeweiligen Fallstrecken h in Abhängigkeit von der Mischdauer t untersucht (siehe Abbildung 56 und Tabelle 21).

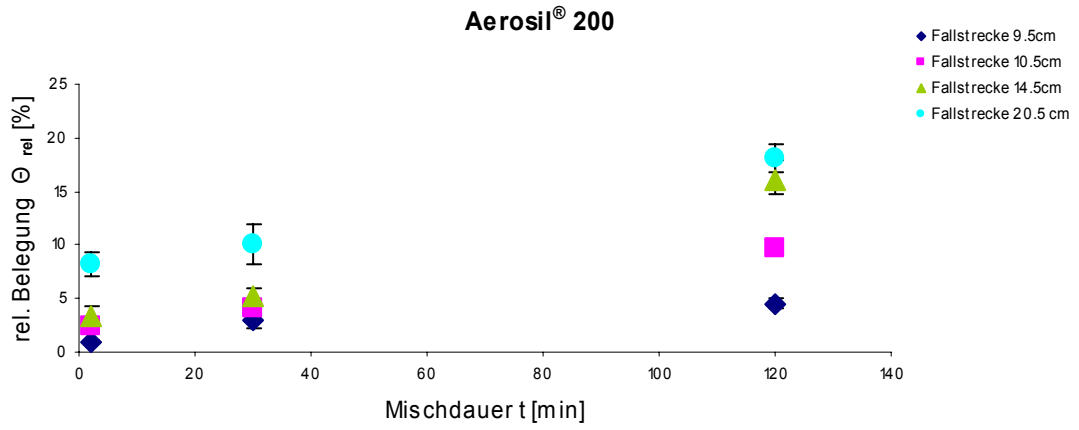


Abbildung 56 Relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} von Aerosil® 200 in Abhängigkeit zur Mischdauer t und der Fallstrecke h. Mit zunehmender Mischdauer t steigt auch die relative Belegung Θ_{rel} mit Nanomaterial an.

Fallhöhe h	**Relative Belegung Θ_{rel} [%] mit Aerosil® 200 zu unterschiedlichen Mischzeiten t**		
	2min	**30min**	**120min**
9.5cm	1.02 ± 0.18	2.96 ± 0.68	4.55 ± 0.52
10.5cm	2.34 ± 0.40	4.08 ± 0.43	9.73 ± 0.63
14.5cm	3.39 ± 0.87	5.20 ± 0.85	15.99 ± 1.86
20.5cm	8.23 ± 1.14	10.04 ± 1.83	18.16 ± 1.33

Tabelle 21: Relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} von Aerosil 200 für die untersuchten Fallstrecken h in Abhängigkeit von der Mischdauer t.

Es konnte gezeigt werden, daß insgesamt mit zunehmender Mischdauer t auch die relative Belegung Θ_{rel} mit Nanomaterial ansteigt. So nimmt für ein Mischgefäß von 500ml, dies entspricht einer effektiven Fallhöhe von 14.5cm, die relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} zwischen 2min und 120min von 3.4% auf 16% zu. Des Weiteren ist ein Anstieg der relativen Oberflächenbelegung Θ_{rel} mit zunehmender effektiver Fallhöhe h zu beobachten. So ist

bereits nach 2min. eine Änderung zwischen minimaler und maximaler Fallhöhe von 88% zu beobachten (siehe Abbildung 56 und Tabelle 21).

5.4.2. Hydrophobe Kieselsäure: Aerosil® R 972

Im Wesentlichen zeigt sich auch hier eine fortschreitende relative Belegungsdichte Θ_{rel} mit zunehmender Mischdauer t und ansteigender Fallstrecke h (siehe Abb. 57 und Tabelle 22).

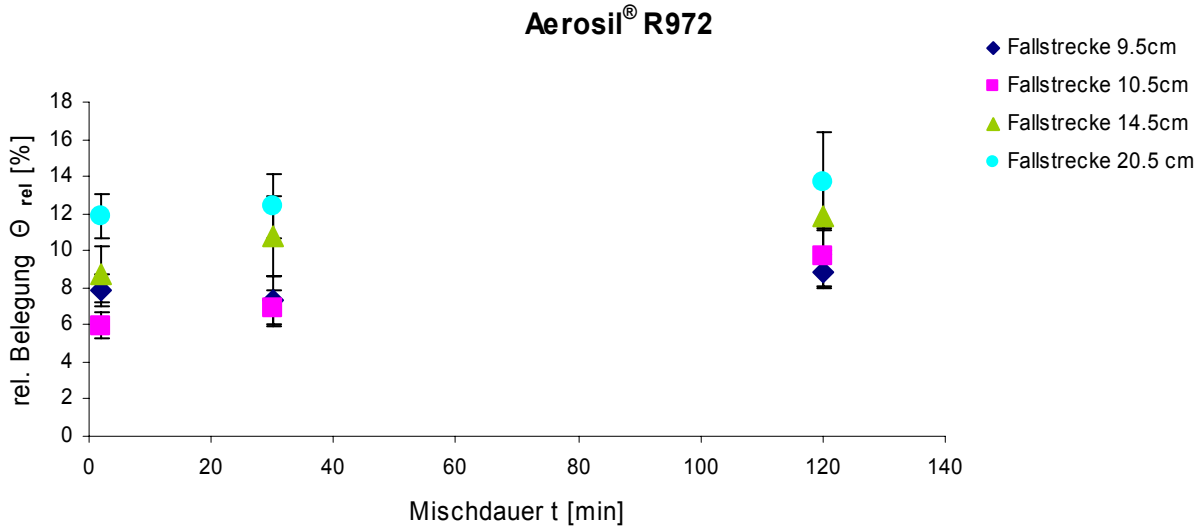


Abbildung 57: Relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} von Aerosil® R 972 in Abhängigkeit zur Mischdauer t und der Fallstrecke h. Mit Vergrößerung der Fallstrecke h und mit Zunahme der Mischzeit t ist ein Anstieg der relativen Oberflächenbelegung Θ_{rel} zu beobachten.

Fallhöhe h	**Relative Belegung Θ_{rel} [%] mit Aerosil® R 972 zu unterschiedlichen Mischzeiten t**		
	2min	**30min**	**120min**
9.5cm	7.84 ± 0.85	7.34 ± 1.28	8.89 ± 0.92
10.5cm	5.98 ± 0.71	6.91 ± 1.00	9.66 ± 1.57
14.5cm	8.73 ± 1.52	10.78 ± 2.19	11.85 ± 1.79
20.5cm	11.85 ± 1.16	12.36 ± 1.72	13.74 ± 2.67

Tabelle 22: Relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} von Aerosil® R 972 für die untersuchten Fallstrecken h in Abhängigkeit von der Mischdauer t.

Die Unterschiede zwischen den Belegungsdichten bei den einzelnen Fallstrecken h, fallen für das hydrophobe Aerosil® R 972 jedoch wesentlich geringer als für das hydrophile Material.

So nimmt die Belegung bei einer Mischzeit von 2 Minuten von minimaler zu maximaler Fallstrecke beim hydrophoben Material nur um 34% zu, beim hydrophilen jedoch um 88%. Des Weiteren konnte gezeigt werden, daß Aerosil® R 972 schon bei geringster Mischzeit von 2min und kleinster Fallstrecke, eine deutlich höhere Belegungsdichte von 7.9% aufweist als das hydrophile Material mit 1%.

5.4.3. Metalloxid: Aeroxide® Aluminium C

Insgesamt ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei der hydrophoben Kieselsäure (siehe Abbildung 58 und Tabelle 23).

Fallhöhe h	**Relative Belegung Θ_{rel} [%] mit Aeroxide® Alu C zu unterschiedlichen Mischzeiten t**		
	2min	**30min**	**120min**
9.5cm	4.73 ± 0.69	5.19 ± 0.92	8.55 ± 1.25
10.5cm	4.81 ± 0.48	6.72 ± 0.96	19.15 ± 2.43
14.5cm	8.09 ± 0.57	9.25 ± 1.59	14.86 ± 2.68
20.5cm	10.29 ± 1.15	11.69 ± 2.52	20.11 ± 3.07

Tabelle 23: Relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} von Aeroxide® Alu C für die untersuchten Fallstrecken h in Abhängigkeit von der Mischdauer t.

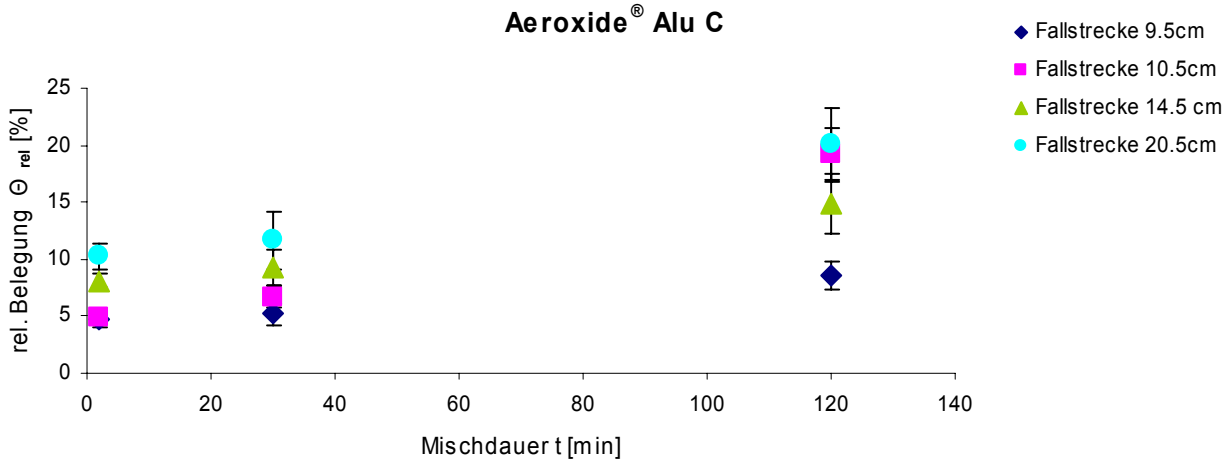


Abbildung 58: Relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} von Aeroxide® Alu C in Abhängigkeit von der Mischdauer t und der Fallstrecke h. Ein Anstieg der relativen Oberflächenbelegung Θ_{rel} ist mit Vergrößerung der Fallstrecke h und mit Zunahme der Mischzeit t zu beobachten.

Im Gegensatz zu Aerosil® R 972 vergrößern sich die Unterschiede in der relativen Belegungsdichte mit fortschreitender Mischdauer. Für eine effektive Fallhöhe h von 14.5cm nimmt die relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} zwischen 2min und 120min von 8.1% auf 14.8% zu. Bei Aerosil® R 972 von 7.9% auf 11.9%. Auch bei diesem Nanomaterial zeigt sich schon bei einer Mischzeit von 2 Minuten und geringster Fallstrecke h eine um 79% höhere Belegungsdichte Θ_{rel} als bei Aerosil® 200.

5.4.4. Rußprodukt: Printex® G

Wie auch schon in Kaptitel 5.1.4.4. dargelegt wurde, unterscheidet sich das Rußprodukt Printex® G auch in der relativen Oberflächenbelegung Θ_{rel} von den übrigen Nanomaterialien (siehe Abbildung 59 und Tabelle 24).

Eine Abhängigkeit der Belegungsdichte Θ_{rel} von der Fallstrecke h ist hier nicht zu erkennen. Besonders auffällig ist, im Gegensatz zu den anderen Nanomaterialien, die Abnahme der relativen Belegungsdichte bei hoher Mischzeit. Bei einer effektiven Fallhöhe von 20.5cm nimmt die relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} zwischen 30min und 120min von 8.7% wieder auf 7.3% ab.

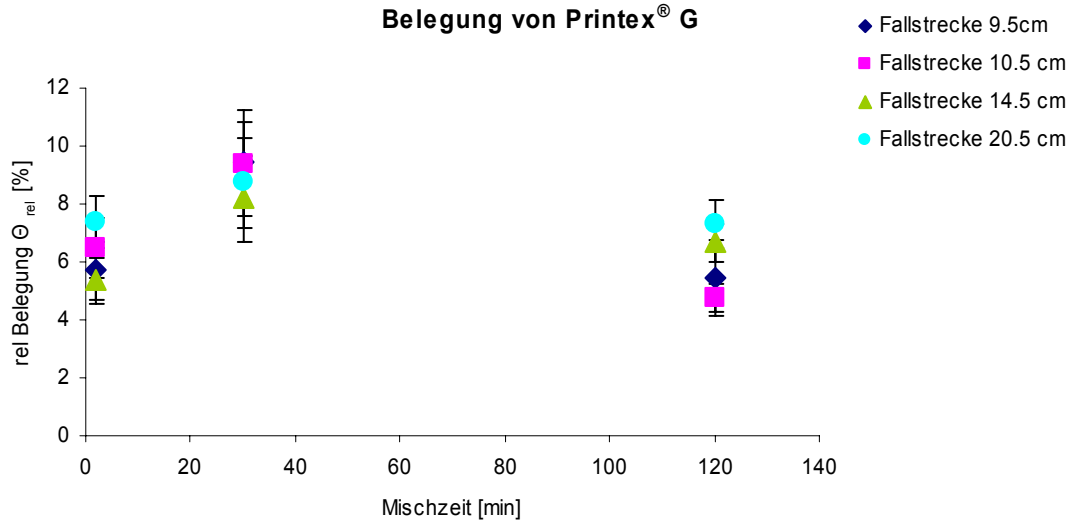


Abbildung 59: Relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} von Printex® G in Abhängigkeit von der Mischdauer t und der Fallstrecke h. Die relative Oberflächenbelegung steigt zunächst mit zunehmender Mischzeit t und Fallstrecke h an, nimmt dann aber bei höheren Mischzeiten t wieder ab.

Fallhöhe h	Relative Belegung Θ_{rel} [%] mit Printex® G zu unterschiedlichen Mischzeiten t		
	2min	**30min**	**120min**
9.5cm	5.70 ± 0.98	9.44 ± 1.83	5.47 ± 1.30
10.5cm	6.49 ± 1.05	9.37 ± 1.47	4.75 ± 0.50
14.5cm	5.35 ± 0.82	8.18 ± 1.50	6.77 ± 0.67
20.5cm	7.40 ± 0.90	8.73 ± 1.58	7.33 ± 0.83

Tabelle 24: Relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} von Printex® G für die untersuchten Fallstrecken h in Abhängigkeit von der Mischdauer t.

5.4.5. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Oberflächenbelegung von Aerosil® 200 zu verschiedenen Mischzeiten in Abhängigkeit von der Fallhöhe

Im Folgenden sind die für Aerosil® 200 mit dem Rasterkraftmikroskop erstellten Oberflächenabbildungen dargestellt (siehe auch Kapitel 4.2.4.3. bis 4.2.4.3.5.). Die einzelnen Partikel lassen sich klar als helle Abgrenzungen auf der Maisstärkeoberfläche erkennen. Die Bildanalyse erlaubt es, neben der Bestimmung von Anzahl A und Durchmesser d der Partikel (siehe auch Kapitel 5.3.1.und 5.4.1.), auch eine optische Charakterisierung des Nanomaterials vorzunehmen. Die Oberflächenbelegung von Aerosil® 200 wird in Abhängigkeit von der Mischzeit t für die untersuchten Fallstrecken h abgebildet. Jeder Bildausschnitt, mit einer Scanfläche von 2 x 2µm^2, wird mit 450facher Vergrößerung aufgenommen (siehe Kapitel 4.2.4.3.).Die Abbildungen zeigen deutlich, daß es sich bei den adsorbierten Partikeln um Agglomerate beziehungsweise um Aggregate des Nanomaterials handelt. Bei einer geringen Mischzeit von 2min sind noch sehr große Agglomerate sichtbar, die mit zunehmender Fallstrecke h signifikant verkleinert werden (Ia bis Id in Abbildung 60). Betrachtet man die Partikeladsorption bei höheren Mischdauern fällt hauptsächlich die wachsende Partikeladsorption in Abhängigkeit von Mischdauer t und Fallstrecke h ins Auge (IIa bis IIId in Abbildung 58). Eine Reduktion des Partikeldurchmessers ist mit bloßem Auge nicht mehr zu erkennen. Die zunehmende Oberflächenbelegung nehmen auch die gemessenen Zugspannung ab (vergleiche Kapitel 5.1.4.für Aerosil® 200). Das geht einher mit einer beobachteten, makroskopischen Verbesserung der Fließfähigkeit.

Mischzeit von 2min:

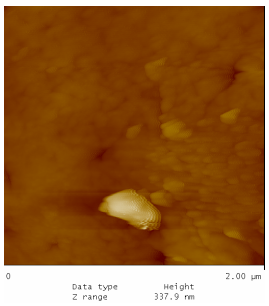


Abbildung Ia:
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Fallhöhe 9.5 cm

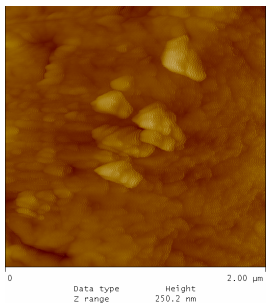


Abbildung Ib:
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Fallhöhe 10.5 cm

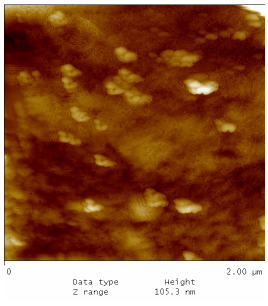


Abbildung Ic:
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Fallhöhe 14.5 cm

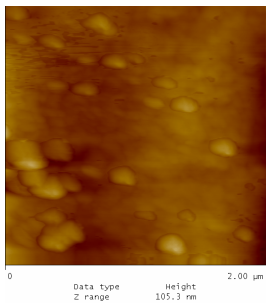


Abbildung Id:
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Fallhöhe 20.5 cm

Mischzeit von 30min:

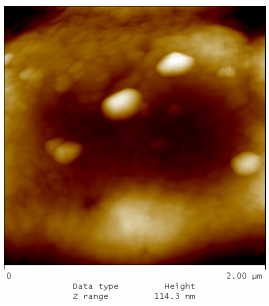


Abbildung IIa:
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Fallhöhe 9.5 cm

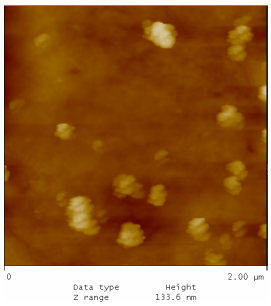


Abbildung IIb:
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Fallhöhe 10.5 cm

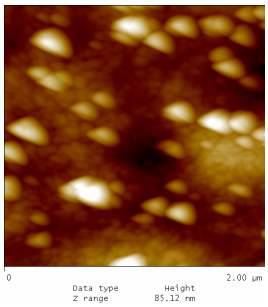


Abbildung IIc:
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Fallhöhe 14.5 cm

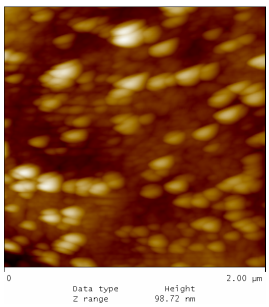


Abbildung IId:
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Fallhöhe 20.5 cm

Mischzeit von 120min:

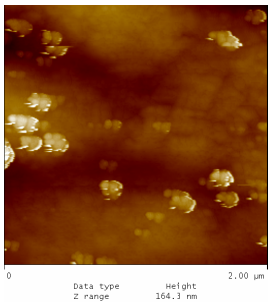


Abbildung IIIa:
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Fallhöhe 9.5 cm

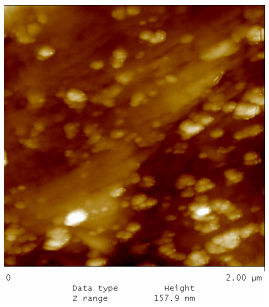


Abbildung IIIb:
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Fallhöhe 10.5 cm

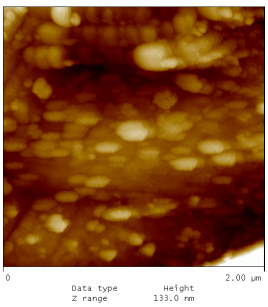


Abbildung IIIc:
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Fallhöhe 14.5 cm

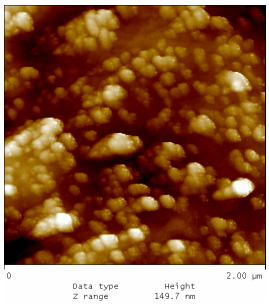


Abbildung IIId
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Fallhöhe 20.5 cm

Abbildung 60: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Oberflächenbelegung von Maisstärke mit Aerosil® 200 zu verschiedenen Mischzeiten t und für unterschiedliche Fallstrecken h. Sowohl mit zunehmender Fallstrecke, als auch mit zunehmender Mischzeit nimmt die Oberflächenbelegung zu.

5.5. Bestimmung der interpartikulären Haftkräfte des Nanomaterials

In den Kapiteln 2.3. und 2.4.1. der theoretischen Einleitung wurden die Zusammenhänge zwischen der Oberflächenrauhigkeit und der daraus resultierenden Haftkraftverminderung ausführlich dargelegt. Aus Kapitel 5.1.4.der Zugspannungsergebnisse der untersuchten Nanomaterialien- wird ersichtlich, daß die maximal erreichbare Fließfähigkeitsverbesserung für verschiedene Nanomaterialien unterschiedlich ausfällt. Aus diesem Grund soll in den folgenden Kapiteln 5.5.2. bis 5.5.3. der Beitrag der Haftkraft dargestellt werden, der auf die Nanomaterialien selbst entfällt. Dazu werden die Maisstärkepartikel vollständig mit dem entsprechenden Nanomaterial umhüllt (siehe Abbildung 61 Kapitel 5.5.1.). Die wirksamen Haftkräfte der mit Nanomaterial überzogenen Maisstärke werden sowohl am Zugspannungstester (siehe Kapitel 5.5.2.) als auch rasterkraftmikroskopisch bestimmt (siehe Kapitel 5.5.3.).

5.5.1. Abbildungen der mit Nanomaterial überzogenen Maisstärke

Abbildung 61 zeigt die mit dem entsprechenden Nanomaterial umhüllte Maisstärke

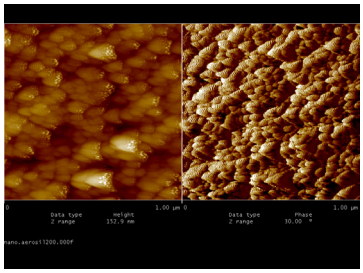


Abbildung a)
Aerosil® 200

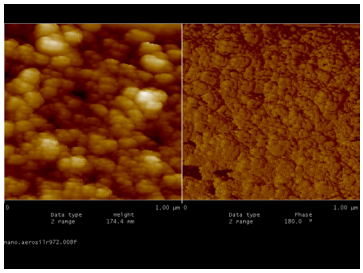


Abbildung b)
Aeroxide® Alu C

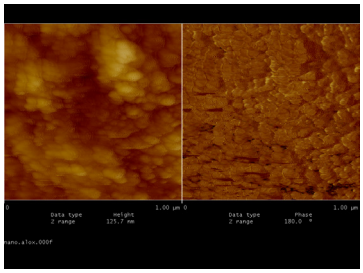


Abbildung c)
Aerosil® R 972

Abbildung 61: AFM-Aufnahme der mit Nanomaterial umhüllten Maisstärke. Im Höhenbild (links) und im Phasenbild (rechts). Die Maisstärke ist vollständig mit Nanomaterial belegt, so daß eine vollständig neue Oberfläche entstanden ist. Die Scanfläche beträgt jeweils 4µm^2.

Man kann erkennen, daß die Maisstärkekörner vollständig mit Nanomaterial umhüllt sind. Printex® G konnte aufgrund der außerordentlich großen Oberflächenrauhigkeiten nicht mehr

abgebildet werden, da der spitzeninduzierte Meßfehler zu groß ist (siehe auch Kapitel 4.2.4.2.).

5.5.2. Bestimmung der Haftkräfte mittels Zugspannungstester

In Abbildung 62 sind die Zugspannungen der mit Nanomaterial umhüllten Maisstärkepartikel dargestellt (siehe auch Tabelle 25).

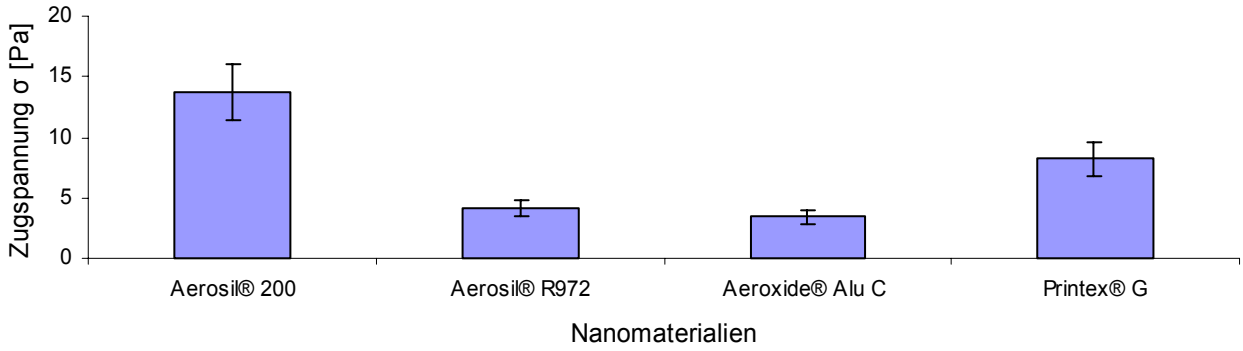


Abbildung 62: Zugspannungen σ der vollständig mit Nanomaterial überzogenen Maisstärke angegeben in [Pa]. Als Fehler wurde die Standardabweichung aufgetragen. Die höchsten Zugspannungen wurden von Aerosil® 200, gefolgt von Printex® G erreicht. Aerosil® R 972 und Aeroxide® Alu C zeigen vergleichbar geringe Zugspannungen.

Nanomaterial	**Zugspannung σ ± Standardabweichung**	**Standardfehler**
Aerosil® 200	13.7 ±5.2	2.3
Aerosil® R 972	4.1 ±1.6	0.7
Aeroxide® Aluminium C	3.4 ±1.4	0.6
Printex® G	8.2 ±3.0	1.4

Tabelle 25: Zugspannungswerte der einzelnen Nanomaterialien in [Pa] mit Standardabweichung und zugehörigem Standardfehler.

Insgesamt weisen die überzogenen Materialien im Vergleich zur reinen Maisstärke überraschend geringe Zugspannungen auf. Dennoch lassen sich signifikante Unterschiede zwischen Aerosil® R 972/ Aeroxide® Alu C; Printex® G und Aerosil® 200 ausmachen. Aerosil® R 972 und Aeroxide® Alu C zeigen vergleichbare Zugspannungen von etwa 4Pa.

Das Verhältnis der Zugspannung der Nanomaterialien bei vollständiger Belegung der Maisstärke entspricht in etwa dem Verhältnis der erreichten Zugspannungsminima σ_{min} (vergleiche Kapitel 5.1.4.1 bis 5.1.4.4.).

5.5.3. Bestimmung der Haftkräfte mittels Rasterkraftmikroskopie

Die Haftkräfte F der Nanomaterialien wurden am Rasterkraftmikroskop mittels Force Volume Scans vermessen (siehe Kapitel 4.2.4.4.5.). Gemessen wurde die Haftkraft der reinen Nanomaterialien gegen eine Cantileverspitze aus Siliziumnitrid. Um unnötige Fehlerquellen durch Unsicherheiten im Bezug auf den Elastizitätsmodul des Materials zu vermeiden, wurde jeweils dieselbe Cantileverspitze verwendet (siehe Kapitel 5.5.3.1.).Des Weiteren wird die Haftkraft zwischen zwei mit Nanomaterial umhüllten Partikeln bestimmt. Auf diese Weise soll die Beschaffenheit der Oberflächenrauhigkeiten berücksichtigt werden, welche unmittelbar die wirksamen Haftkräfte beeinflußt (siehe Kapitel 5.5.3.2.).

5.5.3.1. Haftkräfte gemessen gegen Siliziumnitridspitze

Die Abbildung 63 zeigt die wirksamen Haftkräfte F der untersuchten Nanomaterialien. Die Kraftmessungen erfolgten jeweils gegen eine Cantileverspitze aus Siliziumnitrid (siehe auch Tabelle 26).

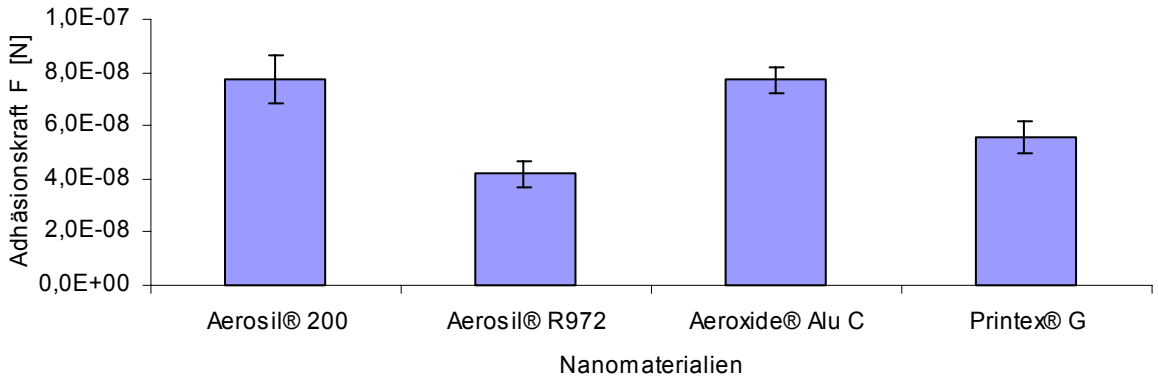


Abbildung 63: Darstellung der wirksame Adhäsionskraft F_A der verschiedenen Nanomaterialien in [N]. Die Kraftmessung erfolgte gegen eine Cantileverspitze aus Siliziumnitrid. Die größten Kräfte wirken bei den hydrophilen Materialien Aerosil® 200 und Aeroxide® Alu C. Die geringsten Kräfte zeigt das hydrophobe Aerosil® R 972. Als Fehler wurde die Standardabweichung aufgetragen.

Nanomaterial	Adhäsionskraft F [N] ± Standardabweichung	Standardfehler
Aerosil® 200	7.7*10-8 ±2.0*10^{-8}	8.9*10^{-9}
Aerosil® R 972	4.4*10-8 ±1.1*10^{-7}	4.7*10^{-9}
Aeroxide® Aluminium C	7.7*10-8 ±1.2*10^{-8}	4.9*10^{-9}
Printex® G	5.6*10-8 ±1.3*10^{-8}	6.0*10^{-9}

Tabelle 26: Adhäsionskräfte F der verschiedenen Nanomaterialien in [N] mit Standardabweichung und zugehörigem Standardfehler.

Die Haftkräfte der einzelnen Nanomaterialien zeigen deutliche Unterschiede auf. Insgesamt zeichnet sich hier ein ähnliches Verhältnis der Kräfte zueinander ab, wie es auch schon bei den Zugspannungsmessungen zu beobachten war (siehe Kapitel 5.1.4.). Eine Ausnahme bildet Aeroxide® Alu C. Im Gegensatz zu den Zugspannungsmessungen weist es mit 7.7 *10^{-8} Pa die gleiche Adhäsionskraft F auf wie Aerosil® 200.

5.5.3.2. Haftkräfte zwischen zwei Partikeln

Ein mit Nanomaterial umhüllter Maisstärkepartikel wird mittels „Colloidal Probe Technique“ (siehe Kapitel 4.2.4.4.4.) am Cantilever fixiert. Die Wechselwirkungskräfte werden zwischen diesem und einem zweiten, vollständig belegten Partikel vermessen. Im Vergleich zur Cantileverspitze besitzt der angeklebte Partikel eine größere Oberfläche. Dadurch kommt es insgesamt zu einem Anstieg der Adhäsionskräfte um den Faktor 10. Auch hier sind deutliche Unterschiede zwischen den Haftkräften der einzelnen Nanomaterialien zu erkennen vgl. Abbildung 64 und Tabelle 27.

Im Hinblick auf die spätere Diskussion ist an dieser Stelle die verhältnismäßige Übereinstimmung zwischen Zugspannungsmessung und Kraftmessung hervorzuheben. Im Vergleich zu den Wechselwirkungskräften gegen die Cantileverspitze sind die Unterschiede zwischen Aerosil® 200 und Aerosil® R972 stärker ausgeprägt. Auch zeigt sich ein signifikanter Unterschied zwischen Aerosil® R972 und Aeroxide® Alu C. Printex® G zeigt keine erkennbare Veränderung.

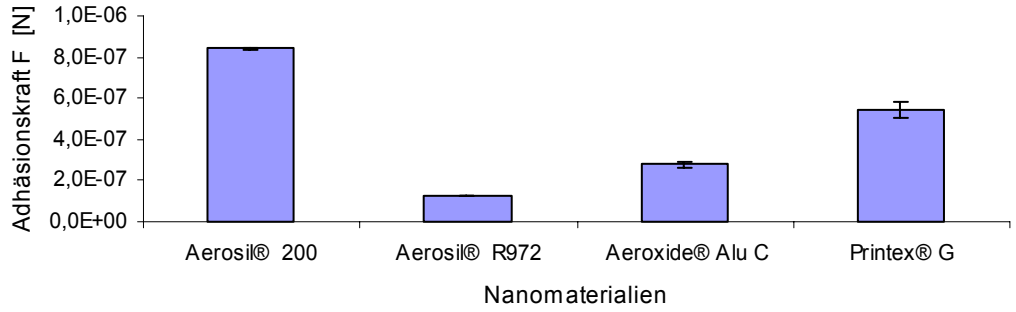


Abbildung 64: Darstellung der Adhäsionskraft F in [N] für verschiedene Nanomaterialien, die zwischen zwei mit Nanomaterial belegten Partikeln gemessen wurden. Als Fehler wurde die Standardabweichung aufgetragen. Die größte Adhäsionskraft F zeigen Aerosil® 200 und Printex® G. Die geringste Adhäsion weist das hydrophobe Aerosil® R 972 auf.

Nanomaterial	**Adhäsionskraft F [N] ± Standardabweichung**	**Standardfehler**
Aerosil® 200	$8.4*10^{-7} \pm 1.5*10^{-8}$	$4.6*10^{-9}$
Aerosil® R 972	$1.2*10^{-7} \pm 8.0*10^{-9}$	$2.5*10^{-9}$
Aeroxide® Aluminium C	$2.8*10^{-7} \pm 4.1*10^{-8}$	$1.3*10^{-8}$
Printex® G	$5.5*10^{-7} \pm 1.3*10^{-8}$	$3.8*10^{-8}$

Tabelle 27: Haftkräfte F in [N] zwischen zwei Partikel für verschiedenen Nanomaterialien.

5.6. Modellrechnung zum Energieeintrag eines T2C Mischers

Wie bereits im experimentellen Teil in Kapitel 5.3.dargestellt, weisen die Nanomaterialien in Abhängigkeit von der Größe der Fallstrecke einen fortschreitenden Zerkleinerungsgrad auf. Das kann auch anhand der Oberflächenabbildungen von Aerosil® 200 bestätigt werden (siehe Kapitel 5.4.5.). Um diese experimentellen Beobachtungen durch theoretische Überlegungen unterstützen zu können, wird im Folgenden eine Modellrechnung zum Energieeintrag des verwendeten Turbula-Mischers T2C durchgeführt. In Kapitel 5.6.2. bis 5.6.2.2. werden die Berechnungen zur Translationsbewegung dargelegt. Da für eine vollständige Fragmentierung der Nanomaterial-Agglomerate der Energieeintrag des Mischers die gesamte Bindungsenergie der Agglomerate übersteigen muß, werden diese näherungsweise bestimmt, wie in Kapitel 5.6.3 beschrieben. Der Einfluß der Fallstrecke h auf den maximal übertragbaren Impuls p einer Partikeleinheit ist im Kapitel 5.6.4. beschrieben. Schließlich wird in Kapitel 5.6.5. der Einfluß des Füllgrades der Mischzylinder auf den Energieeintrag bestimmt und ein

Zusammenhang zum experimentell ermittelten Fragmentierungsgrad hergestellt. Auf diese Weise soll eine Aussage zur Festigkeit der Nanomaterial-Aggregate erhalten werden.

5.6.1. Randbedingungen der Betrachtung

Zunächst werden einige konstante Randbedingungen festgelegt, um eine modellhafte Betrachtung zu ermöglichen. Zugrunde gelegt werden für alle folgenden Berechnungen eine konstante Drehgeschwindigkeit des Turbula-Mischers von 42 Upm, sowie konstante Materialeigenschaften und Füllgrade der eingesetzten binären Mischungen.
Es werden kugelförmige Schüttgutpartikel vorausgesetzt, die während des Mischprozesses nicht zerstört werden. Des Weiteren werden nur zentrale Stöße der Partikel berücksichtigt. Es wird außerdem angenommen, daß die Einzelpartikel keine Drallbewegung ausführen, Wandreibung oder plastische Formänderungsverluste durch die Mischbewegung werden vernachlässigt. Zur Berechnung der Translationsbewegung wird die maximale Geschwindigkeit einer Partikeleinheit gleich der maximalen Geschwindigkeit der Zylinderwandung gesetzt. Bei der Berechnung werden Reibungskräfte vernachlässigt.

5.6.2. Berechnung der kinetischen Energie einer Partikeleinheit in Abhängigkeit von der Fallhöhe

Im Folgenden soll die kinetische Energie der Translationsbewegung $E_{kin,Trans}$, die vom Turbula-Mischer in Abhängigkeit von der Fallhöhe h auf eine Partikeleinheit übertragen wird, berechnet werden (siehe Abbildung 65b). Für alle hier dargestellten Berechnungen gehen die in 5.6.1. aufgeführten Randbedingungen ein.

5.6.2.1. Translationsbewegung

Bei der Betrachtung der reinen Translationsbewegung von Körpern, die gleichförmig beschleunigt werden, gilt folgender Zusammenhang für Beschleunigung, Zeit und Weg:

$$s = s_0 + v_0 \cdot t + \frac{1}{2} a_0 \cdot t^2 \qquad \text{Gleichung 5-1.}$$

Der vom Körper auf der Bahnkurve zurückgelegte Weg *s* nimmt bei der gleichförmig beschleunigten Bewegung quadratisch mit der Zeit *t* zu. Die Geschwindigkeit, die ein Körper infolge der Beschleunigung *a* nach der Zeit *t* besitzt, steigt linear mit der Zeit an.
Durch Differenzierung nach der Zeit erhält man (für $v_0 = 0$):

$$v = \frac{ds}{dt} = a \cdot t \qquad \text{Gleichung 5-2.}$$

Auf einen Körper im freien Fall wirkt die Erdbeschleunigung *g* ein.
In der Annahme, daß keine weitere Kraft wirkt, wird in Gleichungen (5-1.) und (5-2.) die Beschleunigung $a = g$ gesetzt.

Eine bestimmte Fallhöhe $s = h$ wird dabei in der Zeit $t = \sqrt{\frac{2 \cdot h}{g}}$ (aus Gleichung 5-1.)

durchlaufen und der Körper erfährt dabei, die für die Translationsbewegung maximal erreichbare Endgeschwindigkeit v_{Trans} (aus Gleichung 5-1. und 15-2.):

$$v_{Trans} = \sqrt{2 \cdot g \cdot h} \qquad \text{Gleichung 5-3.}$$

Aufgrund der dreidimensionalen Mischbewegung des Turbula-Mischers wird für die maximale Fallhöhe *h* die Diagonale d_0 des Mischzylinders in Gleichung (5-3.) eingesetzt (vergleiche Abbildung 65a). Hierbei sei ein Füllgrad von 0,3 vorausgesetzt.

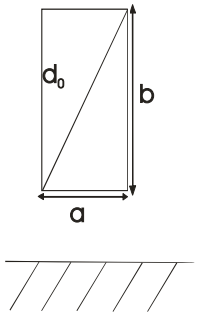


Abbildung a) Geometrie des Mischzylinders zur Berechnung der Fallstrecke. Aufgrund der dreidimensionalen Mischbewegung wird als maximale Fallstrecke die Diagonale d_0 des entsprechenden Mischzylinders eingesetzt.

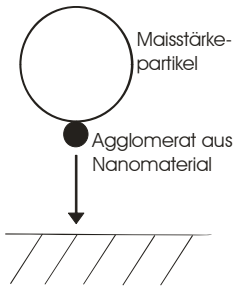


Abbildung b) Modell zur Beschreibung eines zentralen Stoßes in Form einer Partikeleinheit aus Maisstärke und Nanomaterial. Diese Einheit wird der Berechnung der kinetischen Energie zugrundegelegt.

Abbildung 65: Modellvorstellungen zur Berechnungen der kinetischen Energie einer Partikeleinheit in Abhängigkeit von der Fallhöhe.

Für die Partikeleinheit $m_{Partikel}$ (vergleiche Abbildung 65b) wird die Masse eines durchschnittlichen Maisstärkepartikels von $8.24*10^{-12}$kg eingesetzt. Die kinetische Translationsenergie der Partikeleinheit bestimmt sich mit Hilfe der in Gleichung (5-3.) gewonnenen Geschwindigkeit zu:

$$E_{kin,Trans} = \frac{1}{2} \cdot m_{Partikel} \cdot v_{Trans}{}^{2}; \qquad \text{Gleichung 5-4.}$$

In Tabelle 28 sind die Geschwindigkeiten v_{Trans} und die kinetische Energie $E_{kin,Trans}$ der Partikel für die untersuchten Fallstrecken h dargestellt.

Fallstrecke h [m]	**Geschwindigkeit v_{Trans} [m/s]**	**kin. Energie $E_{kin,Trans}$ [J]**
$20.5 \cdot 10^{-2}$	2.01	$1.66 \cdot 10^{-11}$
$14.5 \cdot 10^{-2}$	1.69	$1.17 \cdot 10^{-11}$
$10.5 \cdot 10^{-2}$	1.44	$8.54 \cdot 10^{-12}$
$9.5 \cdot 10^{-2}$	1.37	$7.73 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 28: Darstellung der berechneten Geschwindigkeiten v_{Trans} und der zugehörigen kinetischen Energien $E_{kin,Trans}$ der Partikel für die entsprechenden Fallstrecken h.

Die Geschwindigkeit und damit auch die kinetische Energie der betrachteten Partikel nimmt mit zunehmender Fallstrecke h zu. Bei den betrachteten Energien handelt es sich jeweils um die maximal übertragbare Energie pro Stoß.

5.6.2.2. Erweiterung der Translationsbewegung um Eigenrotation

Da die Teilchen durch die dreidimensionale Mischbewegung des Zylinders zusätzlich eine Eigenrotation erfahren, muß, bei exakter Berechnung, die Energie um diesen Term erweitert werden. Die dabei theoretisch erhaltene maximale Energie setzt sich aus folgenden Termen zusammen:

$$E_{kin,Trans} = \frac{1}{2} m_{Partikel} \cdot v_{Trans}{}^{2} + \frac{1}{2} \cdot J_S \cdot \varpi_{Partikel}{}^{2} \qquad \text{Gleichung 5-5.}$$

wobei $J_S = \frac{4}{10} \cdot m_{Partikel} \cdot r_{Partikel}^{\ 2}$ das Massenträgheitsmoment, berechnet für eine Achse durch den Schwerpunkt einer Partikelkugel (Maisstärkepartikel), darstellt. $\varpi_{Partikel} = 2 \cdot \pi \cdot f_{Zylinder}$ ist die Winkelgeschwindigkeit des Partikels, welche durch aufgeprägte Rotation zustande kommt. Für den betrachteten Partikel errechnet sich bei einer Frequenz $f = 0.7 s^{-1}$ des Turbula-Mischers das Massenträgheitsmoment zu:

$$J_S = 3.63 \cdot 10^{-17}\, kg \cdot m^2$$

und die Winkelgeschwindigkeit zu:

$$\varpi_{Partikel} = \sqrt{19.34 \frac{1}{s^2}}\ .$$

Da der Anteil der Eigenrotation an der kinetische Energie in Abhängigkeit von der jeweils erreichten Geschwindigkeit nur zwischen 0,002% und 0,005% liegt, kann sie für die vorliegende Betrachtung vernachlässigt werden.
Da bei der modellhaften Berechnung der Bewegung nur die Translationsbewegung betrachtet wird und die existierende Rotationsbewegung vernachlässigt wurde, liegt der wahre Wert und damit die tatsächliche Energie der betrachteten Partikeleinheit unter dem theoretisch berechneten. Zusammenfassend sind in Abbildung 66 die berechneten kinetischen Energien für die verschiedenen Fallhöhen dargestellt.

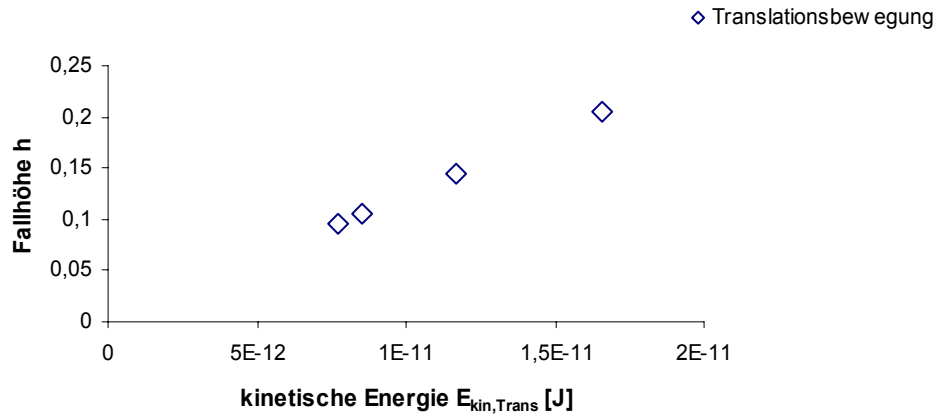


Abbildung 66: Die kinetische Energie $E_{kin,Trans}$ in [J] wird für unterschiedliche Fallhöhen h in [m] dargestellt. Die berechnete Energie für die Translationsbewegung im Turbula-Mischer bezieht sich jeweils auf einen zentralen Stoß. Da die reale Mischbewegung eine Überlagerung von Translation und Rotation ist, liegt die reale Bewegungsenergie im Bereich unter der hier berechneten Energie.

Die kinetische Energie $E_{kin,Trans}$ ist gegen die Fallhöhe h aufgetragen. Die Energie ist hier nur für jeweils einen Stoß dargestellt und weist in Abhängigkeit von der Fallhöhe einen linearen Verlauf auf.

Im nächsten Schritt wird die theoretisch berechnete Energie für verschiedene Fallstrecken h mit experimentell bestimmten Fragmentierungsgraden F_G für diese Fallstrecken in Zusammenhang gebracht. Dazu wird die für einen zentralen Stoß berechnete Energie mit der Gesamtanzahl an Stößen die innerhalb von 2min auf die Partikeleinheiten einwirken multipliziert. Bei einer Frequenz des Mischers von 42 Upm ergeben sich demnach 84 Stöße für diesen Zeitraum. Es wird jeweils der experimentell ermittelte Fragmentierungsgrad F_G des Nanomaterials gegen die theoretisch dafür notwendige Energie $E_{kin,Trans}$ aufgetragen. Der Fragmentierungsgrad F_G der Nanomaterialien wird dabei für vier unterschiedliche Fallhöhen h dargestellt (siehe auch Tabelle 29). Dieser Zusammenhang zwischen Fragmentierungsgrad. zu unterschiedlichen Fallhöhen h und notwendigem Energieeintrag $E_{kin,Trans}$ ist in Abbildung 67 für die untersuchten Nanomaterialien dargestellt

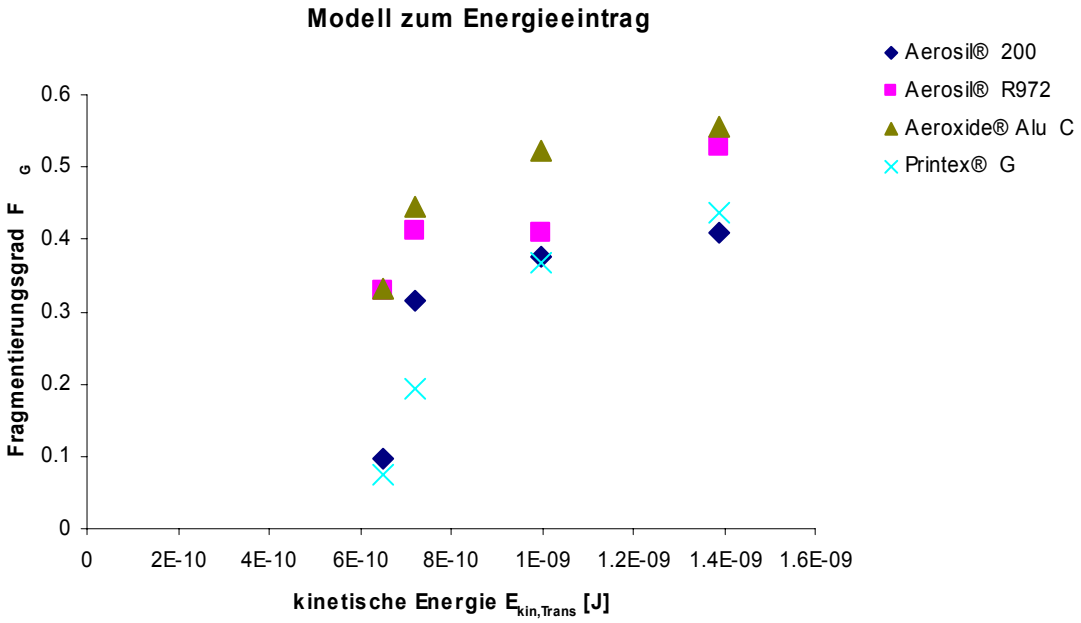


Abbildung 67: Darstellung der berechneten Energie $E_{kin,Trans}$ der Translationsbewegung gegen den experimentell ermittelten Fragmentierungsgras F_G der untersuchten Nanomaterialien für verschiedene Fallhöhen h. Den Berechnungen ist eine Mischzeit von 2 min zugrunde gelegt.

Die kinetische Energie der Translationsbewegung ist gegen den Fragmentierungsgrad F_G des jeweiligen Nanomaterials aufgetragen. Es zeigt sich, daß mit zunehmendem Energieeintrag auch der Fragmentierungsgrad der Nanomaterialien ansteigt. Die höchsten

Fragmentierungsgrade ergeben sich bei Aerosil® R 972 und Aeroxide® Aluminium C. Für beide Nanomaterialien ist schon bei geringster Fallhöhe von 9.5cm (dies entspricht dem berechneten kinetischen Energieeintrag von $7.73*10^{-12}$ J) einen Fragmentierungsgrad von 0.3 zu beobachten. Sie weisen damit einen fast 3.5mal höheren Fragmentierungsgrad auf als Aerosil® 200 und Printex® G (siehe Tabelle 29 und Tabelle 30).

Zur Bestimmung des Fragmentierungsgrades wurden rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Agglomeratdurchmesser d des Nanomaterials für verschiedene Fallhöhen h herangezogen. Der Fragmentierungsgrad F_G wird dabei wie folgt bestimmt:

$$F_G = \frac{\left|x_0 - x_{i;1}\right|}{x_0} \qquad \text{Gleichung 5-6.}$$

x_0 = Ausgangsgröße der Agglomerate

x_i = mittlere Größe der Agglomerate nach dem Mischvorgang

Fallstrecke h [m]	**F_G Aerosil® 200**	**F_G Aerosil® R 972**	**F_G Aeroxide® Aluminium C**	**F_G Printex® G**
$20.5 \cdot 10^{-2}$	0,410	0,528	0,556	0,437
$14.5 \cdot 10^{-2}$	0,376	0,409	0,522	0,367
$10.5 \cdot 10^{-2}$	0,315	0,413	0,444	0,194
$9.5 \cdot 10^{-2}$	0,100	0,328	0,331	0,075
0	178nm	235nm	178nm	412nm

Tabelle 29: Abhängigkeit des Fragmentierungsgrades F_G der Nanomaterialien von der Fallstrecke h, sowie Ausgangsgröße der Agglomerate bei h = 0

Fallstrecke h [m]	**kinetische Energie $E_{kin,Trans}$ [J]**
$20.5 \cdot 10^{-2}$	$1.39 \cdot 10^{-9}$
$14.5 \cdot 10^{-2}$	$9.79 \cdot 10^{-10}$
$10.5 \cdot 10^{-2}$	$7.20 \cdot 10^{-10}$
$9.5 \cdot 10^{-2}$	$6.49 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 30: Darstellung der berechneten kinetischen Energie der Translationsbewegung für die entsprechenden Fallstrecken h.

5.6.3. Bestimmung der Bindungsenergie eines Agglomerats

Zur Bestimmung der theoretischen van-der-Waals-Bindungsenergie $E_{i,j}$ zwischen zwei Primärpartikeln d_i und d_j eines Agglomerats wurde die Theorie von Hamaker [64] herangezogen:

$$E_{vdW} = \frac{A}{12a} \cdot \frac{d_i \cdot d_j}{d_i + d_j} \qquad \text{Gleichung 5-7.}$$

dabei wurde ein interpartikulärer Abstand a von 0.4nm und eine Hamakerkonstante A von $6.5 \cdot 10^{-20} J$ für alle Nanomaterialien angenommen, so daß bei dieser Berechnung nur der geometrische Einfluß zum Tragen kommt, nicht jedoch die materialspezifischen Eigenschaften der untersuchten Materialien.
In Tabelle 31 sind die so berechneten Bindungsenergien für die untersuchten Nanomaterialien aufgeführt.

Nanomaterialien	**Bindungsenergie $E_{i,j}$ [J]**
Aerosil® 200	$8.13 \cdot 10^{-20}$
Aerosil® R 972	$1.08 \cdot 10^{-19}$
Aeroxide® Aluminium C	$8.80 \cdot 10^{-20}$
Printex® G	$3.45 \cdot 10^{-19}$

Tabelle 31: Darstellung der berechneten theoretischen van-der-Waals-Bindungsenergie $E_{i,j}$ in [J] für die verschiedenen Nanomaterialien.

Aufgrund der unterschiedlichen Primärpartikelgröße unterscheiden sich auch die Bindungsenergien $E_{i,j}$ der einzelnen Nanomaterialien beträchtlich. Der Tabelle 31 kann man entnehmen, daß die schwächsten Bindungen bei den hydrophilen Materialien Aerosil® 200 und Aeroxide® Aluminium C vorhanden sind, gefolgt vom hydrophoben Material Aerosil® R 972. Die stärkste Bindung liegt bei Printex® G vor.
Um die theoretische van-der-Waals-Bindungsenergie eines Agglomerats zu bestimmen wurde die Anzahl an Partikeln in einem Agglomerat bestimmt und mit der Koordinationszahl multipliziert. Diese wird experimentell mittels rasterkraftmikroskopischer Aufnahmen

bestimmt. Da bei den vorliegenden Strukturen sowohl versinterte als auch unversinterte Bindungen vorliegen, gestaltet sich eine exakte experimentelle Bestimmung schwierig und kann daher nur als Näherung angesehen werden. Da jeder Partikel nur die Hälfte dieser Energie beisteuert, muß die berechnete Energie nochmals durch zwei dividiert werden.

Tabelle 32 enthält eine Approximation der Bindungsenergien $E_{i,j},ges$ für Aerosil®200-Agglomerate, deren Durchmesser d in Abhängigkeit von der Fallstrecke h variiert. Für die Berechnung wurde eine mittlere Koordinationszahl von 3 zugrunde gelegt. Die Anzahl an Bindungen für die unversinterten Strukturen lag bei 2, für die versinterten Strukturen eher bei vier Bindungen. Aus dem gleichen Grund wurde auch bei Aerosil® R 972 und Aeroxide® Aluminium C die Koordinationszahl 3 verwendet. Bei Printex® G wurde aufgrund der kompakteren Struktur eine genäherte Koordinationszahl von 6 festgelegt.

Fallstrecke h [m]	**Agglomeratdurchmesser d [nm]**	**van-der-Waals-Bindungsenergie $E_{i,j},ges$ [J]**
$9.5\cdot10^{-2}$	161	$2.95\cdot10^{-16}$
$10.5\cdot10^{-2}$	122	$1.28\cdot10^{-16}$
$14.5\cdot10^{-2}$	111	$9.64\cdot10^{-17}$
$20.5\cdot10^{-2}$	105	$8.16\cdot10^{-17}$

Tabelle 32: Theoretische Berechnung der van-der-Waals-Bindungsenergie $E_{i,j},ges$ für die Aerosil® 200-Agglomerate in Abhängigkeit von der Fallstrecke h nach einer Mischzeit von 2min.

Der Durchmesser d der adsorbierten Agglomerate nimmt mit zunehmender Fallstrecke h auf etwa 60% des Ausgangswertes ab. Gleichzeitig nimmt auch die theoretisch berechnete van-der-Waals-Energie $E_{i,j},ges$ des Agglomerats ab. Tabelle 32 zeigt den Adsorbatdurchmesser d und die zugehörige Bindungsenergie $E_{i,j},ges$ für verschiedene Fallhöhen h bei einer Mischzeit t von 2min. Ein Vergleich der theoretischen van-der-Waals-Bindungsenergie $E_{i,j},ges$ mit der kinetischen Energie der Translation ist in Abbildung 68 dargestellt.

Die theoretisch bestimmten Bindungsenergien weisen einen entgegengesetzten Verlauf zur Energie der Translationsbewegung auf, da jeweils die Gesamt-van-der-Waals-Bindungsenergie eines Agglomerats berechnet wurde. Somit wurden bei größeren Agglomeraten auch entsprechend höhere Energien berechnet. Das ist exemplarisch für

Aerosil® 200 in Abbildung 68 dargestellt. Es zeigt sich, daß die theoretisch berechnete van-der-Waals-Bindungsenergie $E_{i,j},ges$ und die theoretisch berechnete Energie für die Translationsbewegung um etwa sechs Größenordnungen auseinander liegen. Das rührt daher, daß es sich bei Translationsbewegung um eine Abschätzung nach oben handelt. Die theoretische van-der-Waals-Bindungsenergie hingegen ist eher eine Abschätzung nach unten. Bei der Berechnung werden nur van-der-Waals-Bindungen berücksichtigt. Energiereichere Wasserstoffbrückenbindungen sowie Sinterbrücken werden vernachlässigt.

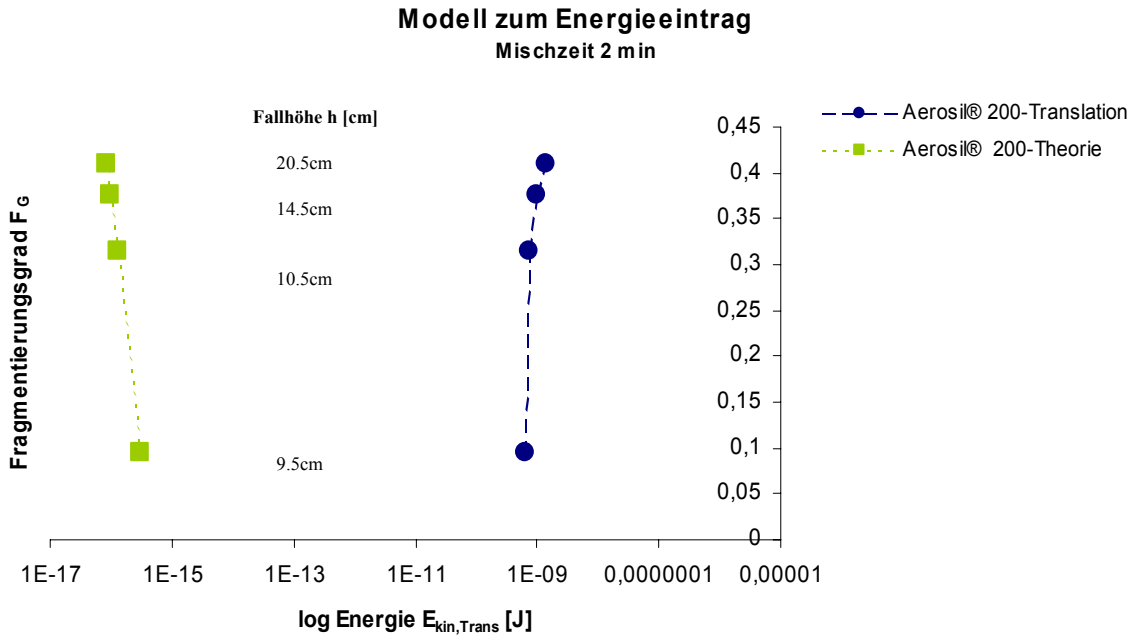


Abbildung 68: Vergleich der theoretisch berechneten Bindungsenergie nach Hamaker $E_{i,j},ges$ mit der kinetischen Energie $E_{kin,Trans}$ der Translationsbewegung. Berechnet für jeweils für eine Mischzeit von 2min, für Aerosil® 200. Die theoretisch berechnete Bewegungsenergie und die theoretischen Bindungsenergie $E_{i,j},ges$ liegen etwa sechs Größenordnungen auseinander.

5.6.4. Berechnung der maximalen Kraftübertragung

Unter der Annahme kugelförmiger Partikel und vollkommen unelastischer Stöße läßt sich der maximal übertragene Impuls $p_{Trans,\max}$ in Abhängigkeit von der Fallstrecke h wie folgt berechnen:

$$p_{Trans,\max} = m_{Partikel} \cdot v_{Trans} \qquad \text{Gleichung 5-8.}$$

Die Kraft F_{Trans} die für die Translationsbewegung bei der Änderung des Impulses $p_{Trans,\max}$ maximal übertragen wird, erhält man über die zeitliche Ableitung:

$$F_{Trans} = \frac{\Delta p_{Trans}}{\Delta t} \qquad \text{Gleichung 5-9.}$$

da der Impuls des Nanomaterials vernachlässigt wird, gilt:

$$\Delta p_{Trans} = p_{\max} - 0 \qquad \text{Gleichung 5-10.}$$

Abbildung 69 zeigt den der Berechnung zugrunde gelegten Bewegungsablauf.

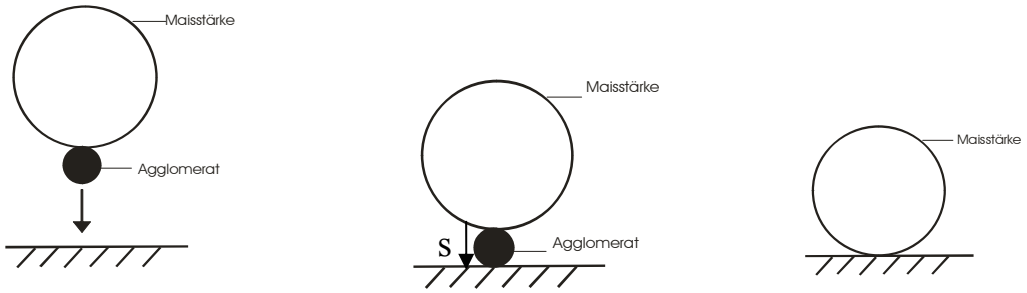


Abbildung 69: Zugrundegelegtes Modell zum Bewegungsablauf der maximalen Kraftübertragung. Unter der Voraussetzung eines unelastischen zentralen Stoßes kann die maximale Kraftübertragung pro Stoß für die Translationsbewegung berechnet werden. Die Strecke s entspricht dem Durchmesser des Agglomerats.

Durch geeignete Umformung von Gleichung (5-1.) und (5-2.), erhält man für die Zeit Δt des Impulsübertrags:

$$\Delta t = \frac{s \cdot 2}{v_{Trans}} \qquad \text{Gleichung 5-11.}$$

so daß F_{Trans} demnach wie folgt berechnet werden kann:

$$F_{Trans} = \frac{m_{Partikel} \cdot v_{Trans}^{\ 2}}{s \cdot 2} \qquad \text{Gleichung 5-12.}$$

Der Kraft, die pro Stoß maximal auf das Nanoagglomerat übertragbar ist, ist für die Translationsbewegung nachfolgend dargestellt (siehe Abbildung 70 und Tabelle 33).

Auch hier liegt der wahre Betrag der maximal übertragbaren Kraft F pro Stoß unterhalb der hier berechneten (siehe Kapitel 5.6.2.1.).
Mit steigender Fallhöhe (~Energieeintrag) der nimmt die maximal übertragbare Kraft F pro Stoß zu.

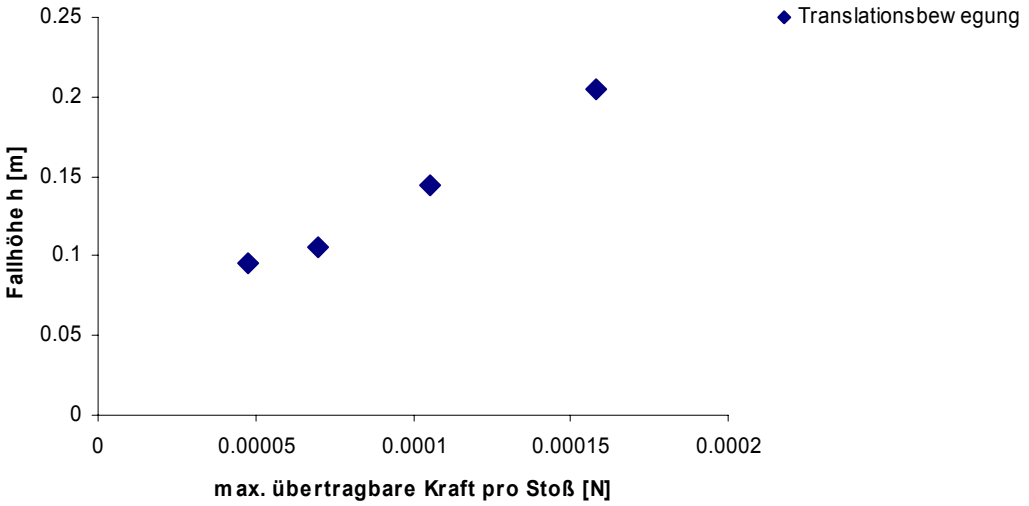


Abbildung 70: Maximal übertragbare Kraft F [n] pro Stoß auf ein Nanomaterial-Agglomerat in Abhängigkeit von der Fallhöhe h [m]. Berechnet für die Translationsbewegung.

Fallhöhe [m]	**Kraftübertragung Translationsbewegung F_{Trans} [N]**
$9.5 \cdot 10^{-2}$	$4.77 \cdot 10^{-5}$
$10.5 \cdot 10^{-2}$	$6.96 \cdot 10^{-5}$
$14.5 \cdot 10^{-2}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$
$20.5 \cdot 10^{-2}$	$1.58 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 33: Darstellung der maximal übertragbaren Kraft pro Stoß für die Translationsbewegung F_{Trans} in Abhängigkeit zur Fallhöhe h.

Nachfolgend werden für das Nanomaterial Aerosil ®200 die maximal übertragbaren Kräfte F in Abhängigkeit vom Fragmentierungsgrad F_G berechnet, um so einen Zusammenhang zwischen theoretischer Berechnung und experimentellem Ergebnis zu erhalten.
Der Fragmentierungsgrad F_G wird dabei für eine Mischzeit von 2min aus den Agglomeratdurchmessern d bei verschiedenen Fallhöhen h nach Gleichung (5-6.) bestimmt

(vergleiche Kapitel 5.6.2.2.). Einen Vergleich der Kraftübertragungen für die untersuchte Translationsbewegung am Beispiel von Aerosil ®200 kann Tabelle 34 entnommen werden.

Agglomerat-durchmesser d [nm]	**Fallhöhe h [m]**	**Frag-mentierungs-grad F_G**	**Kraftübertragung Translation F_{Trans} [N]**
161	$9.5 \cdot 10^{-2}$	0.100	$4.01 \cdot 10^{-3}$
122	$10.5 \cdot 10^{-2}$	0.315	$5.84 \cdot 10^{-3}$
111	$14.5 \cdot 10^{-2}$	0.376	$8.88 \cdot 10^{-3}$
105	$20.5 \cdot 10^{-2}$	0.410	$1.32 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 34: Bestimmung der maximalen Kraftübertragung der Translationsbewegung F_{Trans} in Abhängigkeit von Fragmentierungsgrad F_G bei entsprechender Fallhöhe h.

In nachfolgender Graphik 71 ist die maximal übertragbare Kraft F pro Stoß gegen den Fragmentierungsgrad F_G von Aerosil® 200 dargestellt.

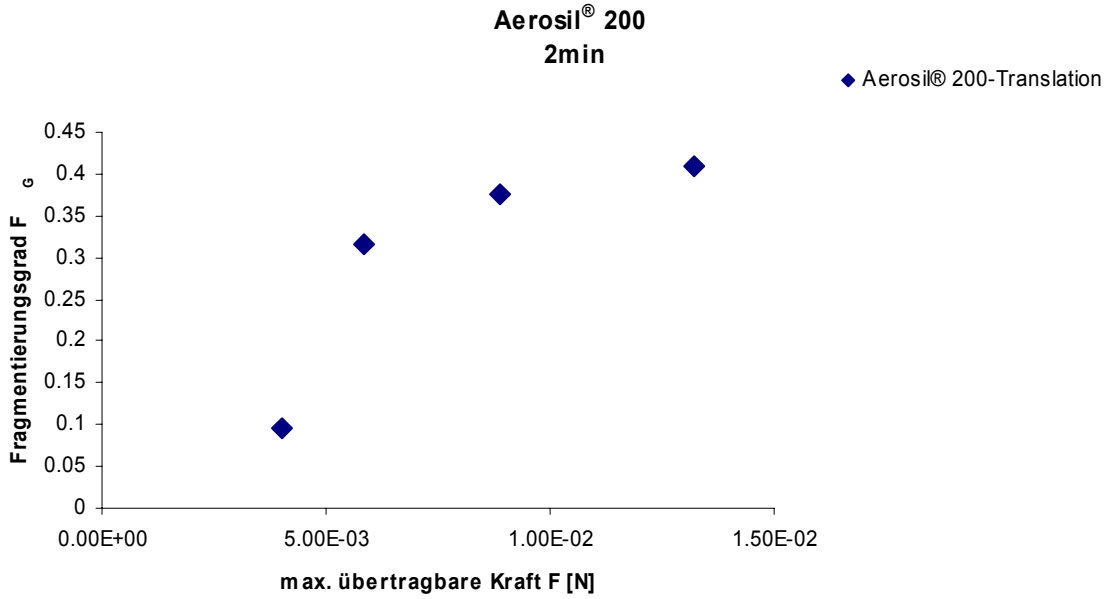


Abbildung 71: Maximale Kraftübertragung F für die Translationsbewegung am Beispiel von Aerosil ®200 für eine Mischzeit von 2min.

Auch hier liegt die wahre Kraftübertragung unterhalb der hier berechneten Kraft. (vergleiche Kapitel 5.6.2.1.).

5.6.5. Energieeintrag in Abhängigkeit von Füllgrad des Mischzylinders

Im nachfolgenden Kapitel wird der Energieeintrag $E_{kin,Trans}$ für zunehmende Füllgrade $fg = V_{Produkt} / V_{Zylinder}$ der verwendeten Mischzylinder bestimmt.

Für einen Füllgrad fg bis 0.3 wurde die gesamte Diagonale d_o des Mischzylinders als Fallstrecke angenommen, die wie folgt berechnet wurde.

$$d_0 = \sqrt{a^2 + b_o} \qquad \text{Gleichung 5-14.}$$

Für höhere Füllgrade (fg > 0.3) muß das vom Pulver eingenommene Volumen bei der Berechnung der Diagonalen, wie in Abbildung 72 dargestellt, berücksichtigt werden. Zur Berechnung wird Gleichung (5-14.) folgendermaßen erweitert:

$$d_i = \sqrt{a^2 + (b_0 - b_1)^2} \qquad \text{Gleichung 5-15.}$$

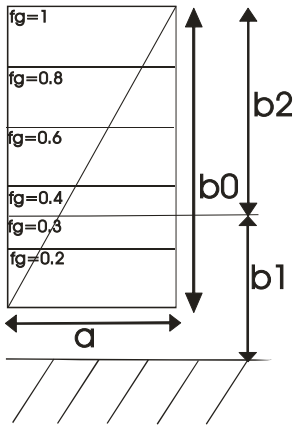


Abbildung 72: Darstellung der Berechnung der Fallstrecke h für variierende Füllgrade fg.

Die Abhängigkeit des Energieeintrags $E_{kin,Trans}$ vom Füllgrad fg ist für verschiedene Mischzylinder in Abbildung 73 dargestellt. Es zeigt sich deutlich, daß die maximal übertragbare Energie erheblich vom Füllgrad des jeweiligen Mischzylinders abhängig ist. Der Einfluß des Füllgrades fg nimmt mit abnehmendem Volumen des Mischzylinders ebenfalls ab. Das rührt daher, daß bei größeren Volumina mit zunehmendem Füllgrad die Fallstrecke um einen höheren Betrag reduziert wird als das bei kleineren Volumina der Fall ist und somit die eingetragene Energie ebenfalls um einen höheren Betrag reduziert wird. Analog fallen bei

kleineren Volumina die Unterschiede in der Fallhöhe mit variierendem Füllgrad nur wenig ins Gewicht, was sich in einer geringeren Änderung der eingetragenen Energie widerspiegelt

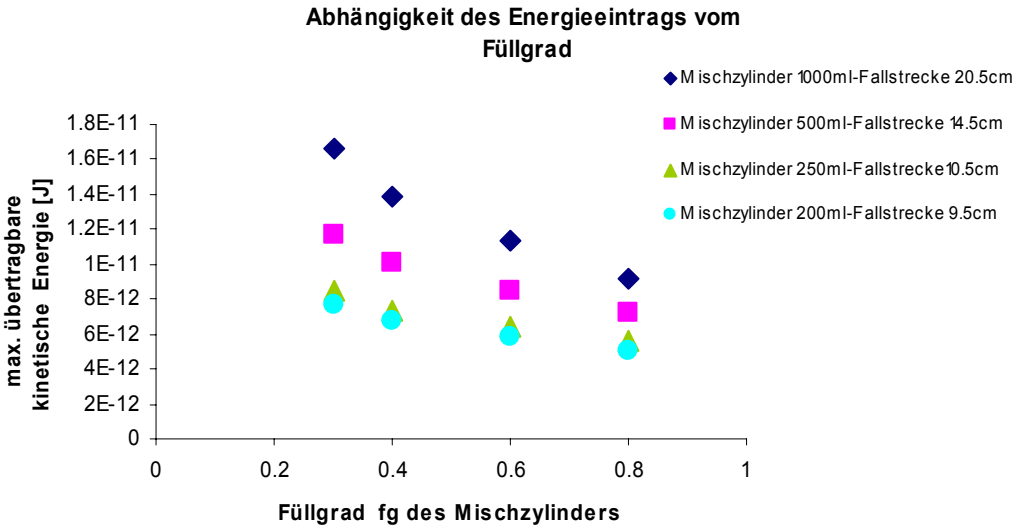


Abbildung 73: Kinetischer Energieeintrag in Abhängigkeit vom Füllgrad fg. Dargestellt für verschiedene Mischzylinder. Der Energieeintrag nimmt mit sowohl mit zunehmendem Füllgrad, als auch mit abnehmendem Volumen des Mischzylinders ab.

6. Diskussion

6.1. Zugspannungstester

6.1.1. Beurteilung der Optimierung des Zugspannungstesters

Im Vergleich zur manuellen Meßmethode ergibt sich mit der Softwaresteuerung, neben einem vereinfachten Handling, eine deutliche Erhöhung von Richtigkeit und Präzision der Methode. Zur Illustration wird an dieser Stelle nochmals ein typischer Zugspannungsverlauf dargestellt (Abbildung 74).

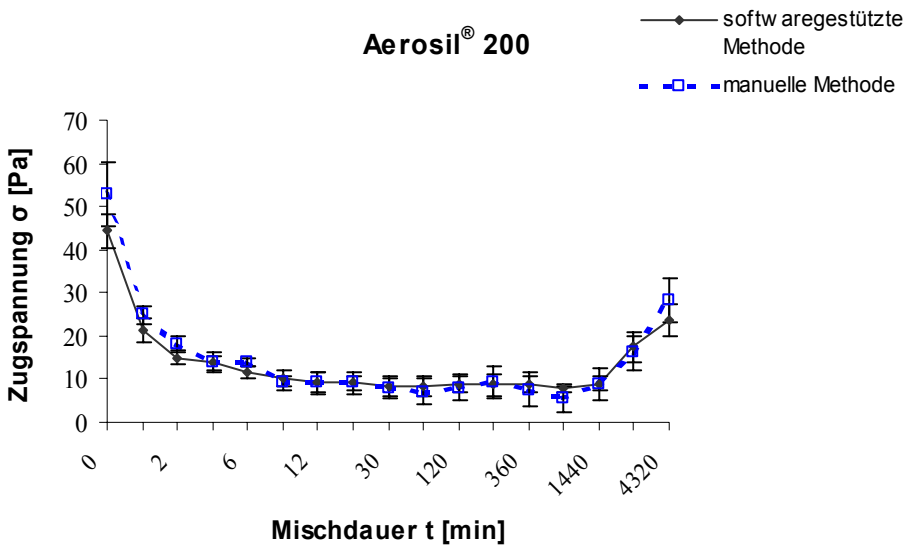


Abbildung 74: Darstellung des Zugspannungsverlaufes bei manueller und neuer, softwaregesteuerter Meßtechnik, illustriert am Beispiel von Aerosil® 200. Die höheren Zugspannungswerte der manuellen Meßtechnik im Anfangs- und Endbereich des Kurvenverlaufs sind durch Verzögerungen der Abstoppvorgänge zu erklären. Die dadurch entstehende höhere Verdichtung der Pulverprobe führt zu höheren Zugspannungswerten.

Deutliche Unterschiede zwischen beiden Kurvenverläufen ergeben sich bei kurzen und sehr langen Mischzeiten. Die in diesen Bereichen existierenden hohen Zugspannungswerte sind verbunden mit einer schlechten Fließfähigkeit der binären Mischung. Das bedeutet, daß die definierte Vorlast von -0.6g (bzw. -153 Pa) hier deutlich schneller erreicht wird als bei gut fließfähigen Mischungen. Eine exakte Abstoppung der Gerätebewegung bei Erreichen dieser Vorlast gelingt deshalb häufig nicht. Folglich könnte es eine größere Verdichtung des Pulvers

herbeiführen. Das zieht zwei Effekte nach sich. Zum einen erhält man aufgrund der höheren Verdichtung eine höhere Zugspannung, wie Versuche aus früheren Arbeiten bestätigen [47, 97]. Zum anderen führt die Unkenntnis des genauen Vorlastwertes zu einer höheren Streuung. Die Ansteuerung des Zugspannungsgerätes mittels Software hingegen erlaubt eine Sicherstellung der definierten Vorlast G_V, wie folgende Abbildung zeigt (siehe Abbildung 75). Daraus resultiert eine geringere und exaktere Verdichtung der Pulvermischung. Das wiederum führt zu niedrigeren Zugspannungswerten. Die softwaregestützte Steuerung der Anlage bewirkt eine Erhöhung der Richtigkeit der gemessenen Zugspannungen und folglich der Meßmethode.

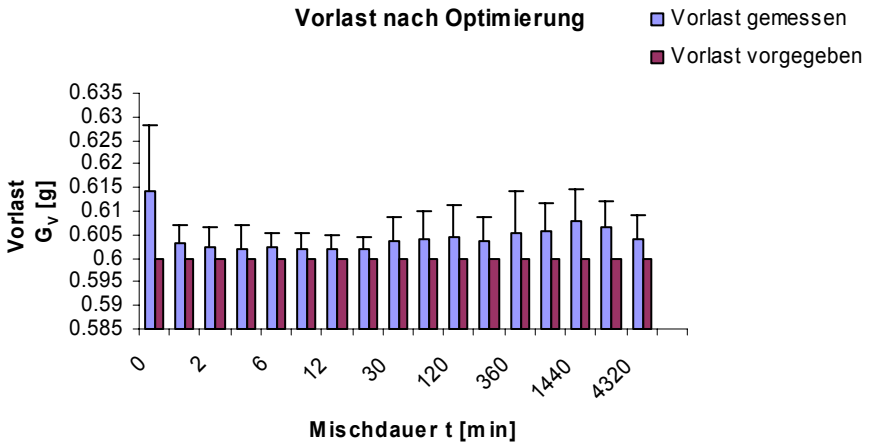


Abbildung 75: Gemessene Vorlast G_V der software-gestützten Methode für Aerosil® 200 in [g]. Die Vorlast ist als Mittelwert aus 20 Einzelmessungen über den gesamten Mischbereich t von 0 bis 4320min gegen die theoretische Vorlast von -0.6g aufgetragen.

Die genaue Kenntnis der angelegten Vorlast G_V zeigt sich in einer geringeren Standardabweichung der Meßwerte (siehe Abbildung 76). Die Schwankungen der bisherigen Meßtechnik fallen signifikant größer aus, was besonders bei höheren Mischzeiten deutlich wird. Das beweist, daß es durch die Automatisierung der Methode weiterhin gelungen ist, die Präzision der Methode zu erhöhen.

Die neue, softwaregesteuerte Anlage stellt damit eine deutliche Verbesserung der Methode dar. Durch Steigerung von Richtigkeit und Präzision der Methode wird auch deren Reproduzierbarkeit erhöht. Neben einem vereinfachten Handling ist es zusätzlich möglich, den gesamten Meßverlauf aufzunehmen und die Daten zu speichern. Somit könnten sich durch die Analyse der gesamten Meßkurve neue Möglichkeiten zur Charakterisierung der Fließfähigkeit ergeben.

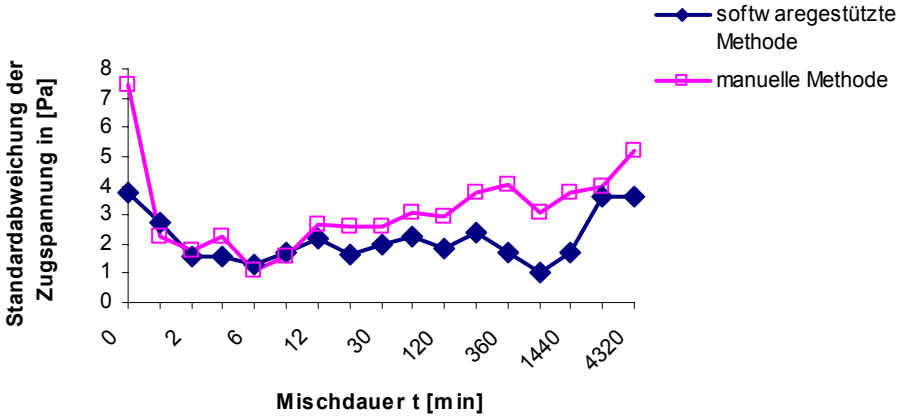


Abbildung 76: Standardabweichungen der Zugspannungswerte von Aerosil® 200. Dargestellt ist jeweils der Mittelwert der Standardabweichungen aus 20 Einzelmessungen für die manuelle und softwaregestützte Methode. Deutliche Unterschiede sind insbesondere bei höheren Mischzeiten zu erkennen.

6.1.2. Einfluß des Nanomaterials auf den Meßkurvenverlauf

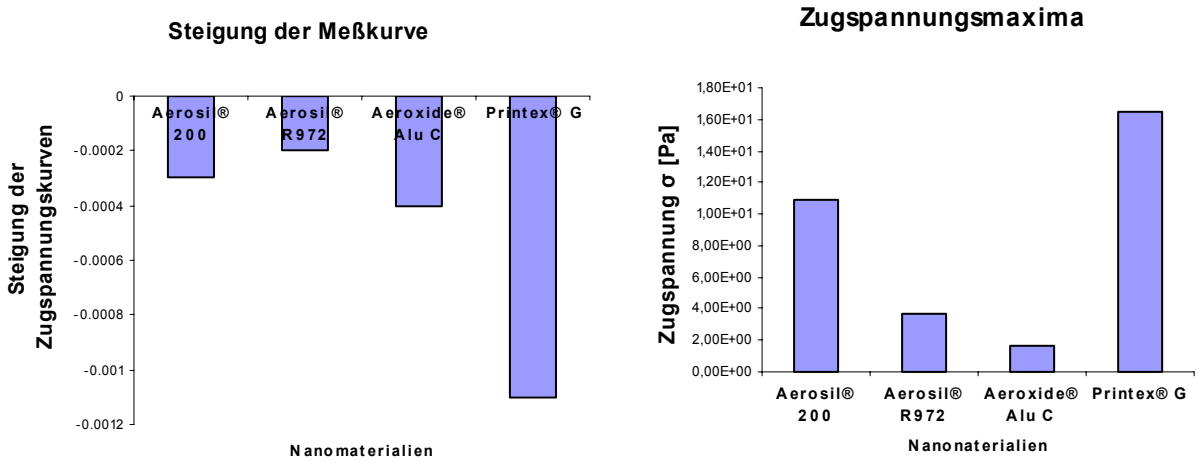
Zur Beschreibung der Fließfähigkeitsverbesserung verschiedener Nanomaterialien wurde bisher als Parameter die maximal erreichte Zugspannung σ_{max} herangezogen. Die softwaregesteuerte Anlage läßt erstmals einen Überblick über den gesamten Zugspannungsverlauf zu. Der in Kapitel 5.1.3. dargestellte Meßkurvenverlauf binärer Mischungen zeigt einen deutlichen Einfluß des Nanomaterials auf die Steigung im abfallenden Ast der Meßkurve (= Eintauchtiefe). Zur Überprüfung werden die mittleren Steigungen der Meßkurven verschiedener Nanomaterialien den entsprechenden Zugspannungsmaxima gegenübergestellt (Abbildung 77).

Mit Ausnahme von Aeroxide® Alu C nimmt mit der Steigung auch die maximal erreichte Zugspannung σ_{max} ab (siehe Abbildung 77 a und b). Dies läßt Rückschlüsse auf einen direkten Zusammenhang zwischen der Steigung der Meßkurve und der Fließfähigkeit der Mischungen zu.

Mit zunehmender Verbesserung der Fließfähigkeit nimmt die Eindringtiefe des Stempels in das Pulver zu. Dieser Sachverhalt konnte bereits in früheren Arbeiten beobachtet werden [97]. Der Zeitpunkt bis zum Erreichen der Vorlast variiert somit in Abhängigkeit von der Fließfähigkeit. Das resultiert in unterschiedlichen Steigungen der Meßkurven.

Der Meßkurvenverlauf der der Pulvermischungen weist große Schwankungen innerhalb der Meßwerte auf, mit Ausnahme der binären Mischung mit Printex® G (vergleiche Abbildung 44-Kapitel 5.1.3.).

Diese sind durch einen raschen Zusammenbruch von Pulverbrücken bei entsprechender Verdichtung zu erklären. Dies steht in Einklang mit visuellen Beobachtungen während der Messung. Es konnte weiterhin beobachtet werden, dass die Schwankungen vermehrt bei binären Mischungen mit guter makroskopischer Fließfähigkeit auftreten. Das deutet darauf hin, daß der Meßkurvenverlauf weitere Parameter enthält, die zur Charakterisierung fließverbessernder Eigenschaften geeignet sind. Es ist vorstellbar, daß dies weiteren Aufschluß über das chemisch-physikalische Verhalten von Nanomaterialien liefern kann.



a): Steigung der Meßkurven binärer Mischungen aus Maisstärke und 0.2% des entsprechenden Nanomaterials nach einer Mischzeit t von 30 min.

b): Zugspannungsmaxima σ_{max} der entsprechenden Meßkurven.

Abbildung 77: Vergleich zwischen der Steigung und dem Zugspannungsmaximum σ_{max} der Meßkurve.

6.1.3. Interpretation des Zugspannungsverlaufs

Die Bestimmung der Zugspannungsverläufe der binären Mischungen über eine lange Mischdauer hinweg läßt Rückschlüsse auf die Wirkungsweise nanoskaliger Fließregulationsmittel zu. Dies soll im Folgenden am Beispiel von Aerosil® 200 erläutert werden. Zur Illustration werden dem Zugspannungsverlauf σ rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von den Mischzeiten (t = 2, 6, 12, 120, 180, 720, 1440, 2880 und 4320 Minuten) gegenübergestellt. Alle untersuchten Nanomaterialien zeigen eine Reduktion der Zugspannung σ mit zunehmender Mischdauer t. Bis auf wenige Ausnahmen (z.B. Printex® G; Aeroxide® Alu C) bilden sie dabei die typische „Wannenform“ (wie in Abbildung 78 dargestellt) aus. Im ersten Abschnitt beobachtet man einen raschen Abfall der Zugspannung

bis auf ein statistisch signifikantes Zugspannungsminimum σ_{min}, welches gleichzeitig auch den Zeitpunkt des optimalen Fließverhaltens der Mischung bezeichnet.

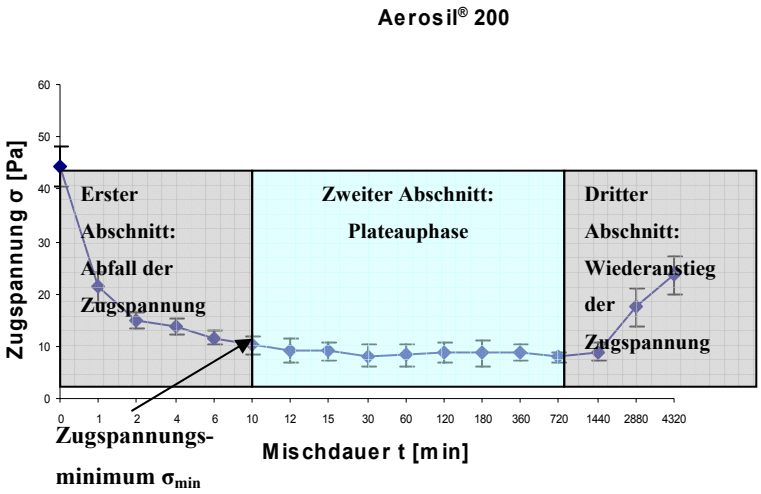


Abbildung 78: Darstellung des Zugspannungsverlauf einer binären Mischung aus Maisstärke und Aerosil® 200 0.2% (m/m). Die Zugspannung ist über einen Mischbereich t von 0 bis 4320min. für eine Fallstrecke von 14.5cm aufgetragen und kann in drei Abschnitte gegliedert werden.

Das Niveau des Zugspannungsminimums σ_{min} variiert für verschiedene Nanomaterialien. Dies ist vermutlich auf die unterschiedliche Beschaffenheiten der Oberflächenrauhigkeiten und die interpartikulären Wechselwirkungen des Nanomaterials selbst zurückzuführen (vergleiche auch Kapitel 5.5 und 6.2.). Der Abfall der Zugspannung σ geht einher mit zunehmender Oberflächenbelegung Θ durch Nanomaterial-Agglomerate (vergleiche Abbildung 80 I a-f). Das ist damit zu erklären, daß sich die Wahrscheinlichkeit direkter Maisstärkekontakte mit voranschreitender Oberflächenbelegung vermindert. An das Zugspannungsminimum σ_{min} schließt sich eine Plateauphase an, die je nach Nanomaterial in ihrer Länge variiert. Diese zeichnet sich durch ein gleich bleibendes Zugspannungsniveau aus. Ab einer kritischen Oberflächenbelegung Θ_{krit}, die am Zugspannungsminimum σ_{min} erreicht ist, liegen die Adsorbate so dicht aneinander, daß keine Maisstärkekontakte mehr zustande kommen können. Durch weitere Oberflächenbelegung kann keine weitere Zugspannungsreduktion mehr herbeigeführt werden (vergleiche Abbildung 80 II a-f). Dieses Verhalten steht im Einklang zum Drei-Punkte-Modell nach Meyer (vergleiche Kapitel 2.3.3.). Beim Vergleich der rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen fällt auf, daß die Nanomaterial-Agglomerate mit zunehmender Mischdauer t eine Abplattung erfahren (vergleiche Abbildung 80 III a-f). Nach sehr langen Mischzeiten unterscheiden sich die Zugspannungsverläufe der Nanomaterialien im 3. Abschnitt. Aus Arbeiten von Eber und Meyer geht hervor [97, 111], daß die Mehrzahl der hydrophilen Nanomaterialien einen ausgeprägten Wiederanstieg zeigen, der mit einer

Verschlechterung des Fließverhaltens einhergeht. Beim Großteil der hydrophoben Nanomaterialien ist kein signifikanter Anstieg zu beobachten. In allen Fällen ist die Oberfläche in diesem Abschnitt fast vollständig mit Nanomaterial überzogen (siehe auch Abbildung 80 III a-f). Die nach 4320 Minuten Mischzeit ausgebildete Oberfläche des Partikels weist eine deutlich höhere Rauhigkeit auf als die reine Maisstärke. Die Zugspannung nimmt somit nur etwa die Hälfte des ursprünglichen Wertes an.
Das unterschiedliche Verhalten der Nanomaterialien kann dahingehend interpretiert werden, daß neben geometrischen Einflüssen, bei hohen Belegungsdichten, die Wechselwirkungen der Fließregulierungsmittel untereinander zum Tragen kommen. Sie sind ausschlaggebend für den Wiederanstieg (vergleiche Abbildung 79).

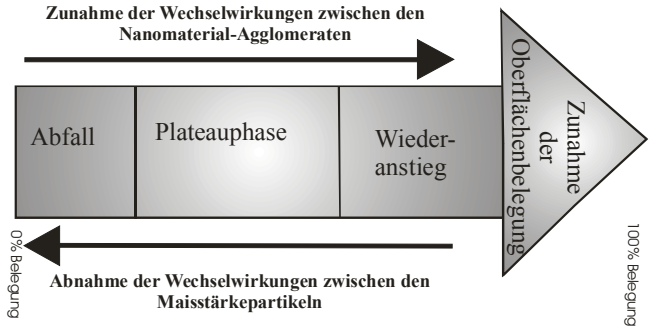


Abbildung 79: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen von Nanomaterial und Maisstärke bei zunehmender Oberflächenbelegung. Die zunehmende Oberflächenbelegung mit Nanomaterial bewirkt eine Abnahme der Wechselwirkung zwischen den Maisstärkepartikeln, gleichzeitig nehmen die Wechselwirkungen zwischen den Nanomaterial-Agglomeraten zu.

Mit zunehmender Oberflächenbelegung der Maisstärkepartikel nehmen die Adhäsionskräfte zwischen der Maisstärke ab. Dies bewirkt eine Reduktion der Zugspannung. Während des Abfalls der Zugspannung überwiegt die Funktion der Nanomaterialien als Oberflächenrauhigkeit. Diese Funktion geht bei voranschreitender Oberflächenbelegung verloren und es kommt zu keiner weiteren Verminderung der Zugspannung mehr (Plateauphase). Ab einer charakteristischen Oberflächenbelegung kommen die interpartikulären Haftkräfte der Nanomaterial-Agglomerate zum Tragen. Die Zugspannung steigt wieder an. Daraus läßt sich schließen, daß die Nanomaterialien mit hohen interpartikulären Wechselwirkungen einen entsprechend größeren Wiederanstieg der Zugspannung verursachen. Das konnte auch durch frühere Arbeiten bestätigt werden [97, 111]. Eine Ausnahme bildet das hydrophile Aeroxide® Alu C. Durch elektrostatische Aufladung des Materials können repulsive Kräfte auftreten, die den Adhäsionskräften entgegenwirken (vergleiche Kapitel 4.1.2.3.).

Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen des Zugspannungsverlaufes von Aerosil® 200

Erster Abschnitt: Abnahme der Zugspannung

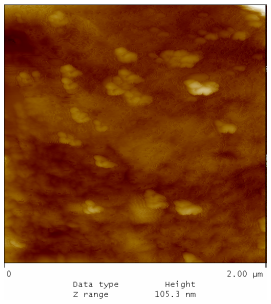


Abbildung Ia: Höhenbild
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Mischdauer 2min.

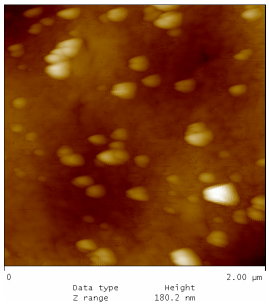


Abbildung Ib: Höhenbild
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Mischdauer 6min.

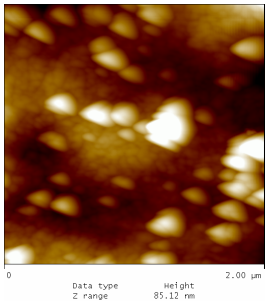


Abbildung Ic: Höhenbild
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Mischdauer 12min.

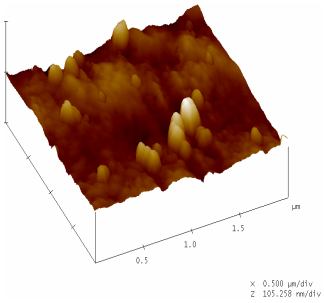


Abbildung Id: Oberflächenbild

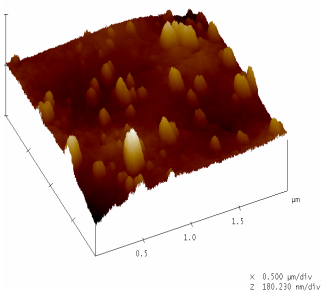


Abbildung Ie: Oberflächenbild

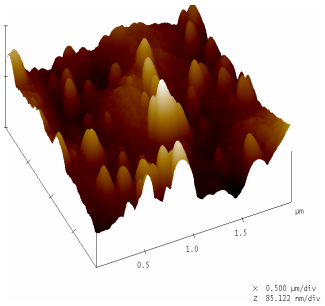


Abbildung If: Oberflächenbild

Zweiter Abschnitt: Plateauphase

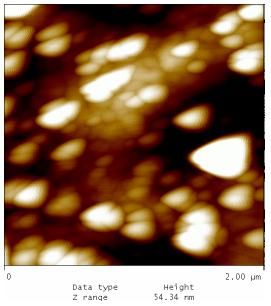


Abbildung IIa: Höhenbild
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Mischdauer 120min.

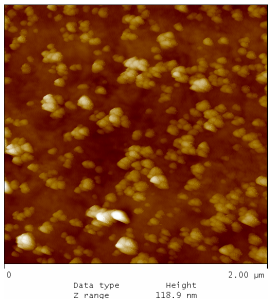


Abbildung IIb: Höhenbild
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Mischdauer 180min.

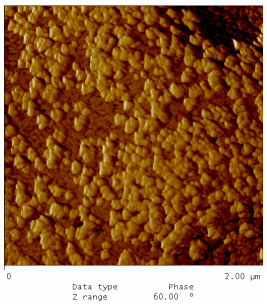


Abbildung IIc: Höhenbild
0.2% Aerosil®200 in Maisstärke
Mischdauer 720min.

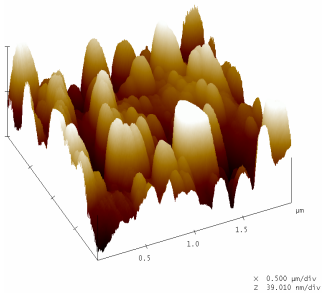


Abbildung IId: Oberflächenbild

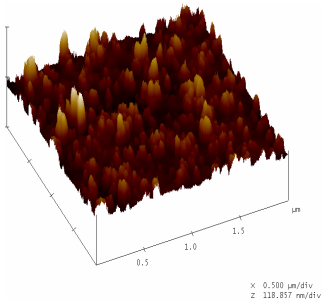


Abbildung IIe: Oberflächenbild

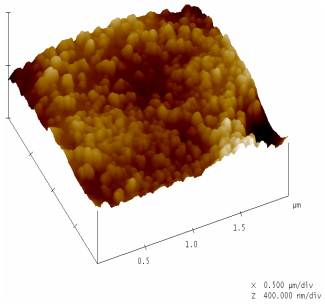


Abbildung IIf: Oberflächenbild

Dritter Abschnitt: Wiederanstieg der Zugspannung

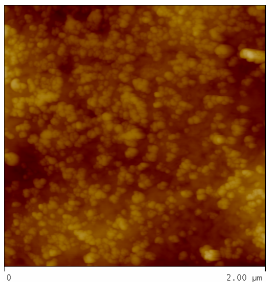


Abbildung IIIa: Höhenbild 0.2% Aerosil®200 in Maisstärke Mischdauer 1440min.

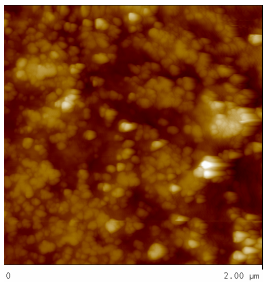


Abbildung IIIb: Höhenbild 0.2% Aerosil®200 in Maisstärke Mischdauer 2880min.

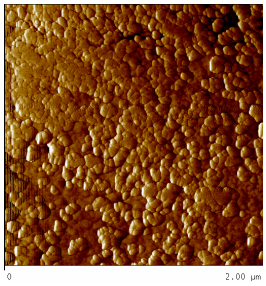


Abbildung IIIc: Höhenbild 0.2% Aerosil®200 in Maisstärke Mischdauer4320min.

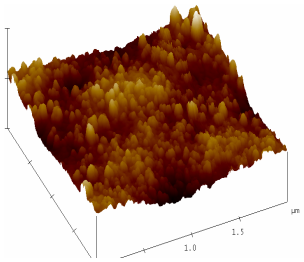


Abbildung IIId: Oberflächenbild

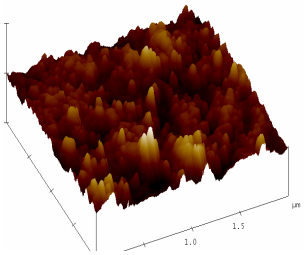


Abbildung IIIe: Oberflächenbild

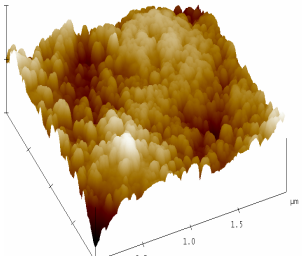


Abbildung IIIf: Oberflächenbild

Abbildung 80: AFM-Aufnahmen der Oberflächenbelegung zu charakteristischen Mischzeiten. Ia-f: Abnahme der Zugspannung: Die Anzahl der Adsorbate nimmt mit zunehmender Mischdauer zu. IIa-f: Plateauphase: Weitere Zunahme der Oberflächenbelegung mit zunehmender Mischdauer. Zusätzlich ist eine Abplattung und deutliche Größenänderung der Adsorbate erkennbar. IIIa-f: Wiederanstieg der Zugspannung: Zunehmender Oberflächenbelegung bis hin zur Entstehung einer neuen Oberfläche

6.1.4. Potenz nanoskaliger Fließregulationsmittel

Zur Beurteilung der Potenz nanoskaliger Fließregulationsmittel wird die von Rosen beschriebene Einteilung von Emulgatoren herangezogen [206]. Rosen ermittelte die Potenz von Emulgatoren, indem er die beiden voneinander unabhängigen Parameter Leistungsfähigkeit und Wirksamkeit bestimmte. Dabei beschreibt die Leistungsfähigkeit eines Emulgators diejenige Emulgatormenge, die notwendig ist um die Oberflächenspannung um einen definierten Wert abzusenken. Die Wirksamkeit des Emulgators ist definiert als die minimal erreichbare Oberflächenspannung für den verwendeten Emulgator. Dieses System wird auf die Einteilung nanoskaliger Fließmittel übertragen. Die Wirksamkeit der Fließregulationsmittel wird dabei definiert als die maximale Zugspannungsreduktion σ_{min}, die für das entsprechende Nanomaterial möglich ist. Als Effektivität der Nanomaterialien wird

die dazu notwendige Mischdauer t_{min} festgesetzt. Durch Variation der Fallstrecke h des Mischzylinders von 9.5cm bis 20.5cm werden die Kräfte, die während des Mischvorgangs auf die Nanomaterial-Agglomerate einwirken, variiert. Das hat Auswirkungen auf deren Potenz. (siehe Abbildung 81).

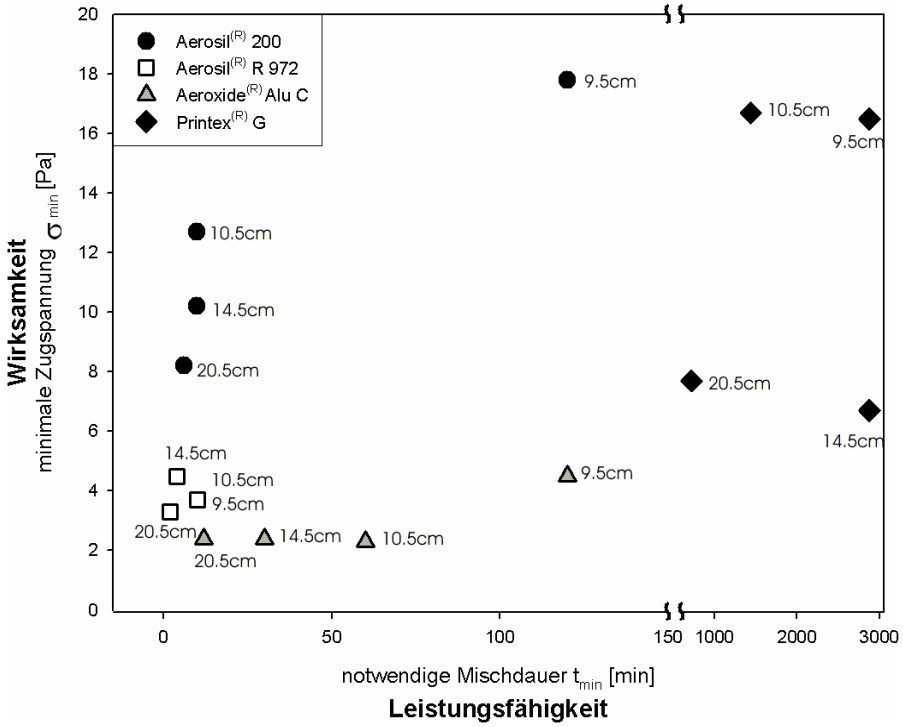


Abbildung 81: Beschreibung der Potenz nanoskaliger Fließregulationsmittel durch die beiden voneinander unabhängigen Parameter Wirksamkeit (= minimale Zugspannung σ_{min}) und Leistungsfähigkeit (= notwendige Mischdauer t_{min}), dargestellt für alle Fallstrecken h der untersuchten Nanomaterialien. Das niedrige Zugspannungsminimum σ_{min} und die geringe, dafür notwendige Mischzeit t_{min} zeichnen das hydrophobe Aerosil® R 972 und das hydrophile Metalloxid Aeroxide® Alu C als hochpotente Fließregulatoren aus. Die Zahlen stellen die jeweiligen Fallstrecken h dar.

Das hydrophobe Aerosil® R 972 und das hydrophile Metalloxid Aeroxide® Alu C zeichnen sich durch eine sehr hohe Potenz aus. Sie zeigen ein niedriges Zugspannungsminimum σ_{min} bei gleichzeitiger geringer, dafür notwendiger Mischzeit t_{min}. Unterschiedliche Krafteinwirkungen während des Mischvorgangs durch Variation der Fallstrecke h der entsprechenden Mischzylinder üben auf die hydrophobe Kieselsäure nur einen sehr geringen Einfluß aus. Bei Aeroxide® Alu C zeigt sich mit zunehmendem Energieeintrag bedingt durch die größere Fallstrecke h eine signifikante Reduktion der notwendigen Mischzeit t_{min}. Bei Aerosil® 200 und Printex® G erreicht man durch höhere Energieeinträge während des Mischvorgangs eine deutliche Steigerung der Potenz.

Aus diesen Ergebnissen sieht man, daß mit zunehmender Krafteinwirkung, beziehungsweise durch höhere Energieeinträge, die Agglomerate schneller und teilweise auch stärker zerteilt werden. Sie können sich in der Folge in größerem Ausmaß am Trägermaterial anlagern. Der schwache Einfluß der Fallstrecke h auf Aerosil® R 972 ist durch eine geringe Agglomeratstabilität zu erklären, da es sich bei den in den Agglomeraten wirksamen Kräften hauptsächlich um van-der-Waals-Kräfte handelt. Im Gegensatz dazu erweisen sich die Aerosil® 200-Agglomerate als wesentlich stabiler. Dies läßt sich durch vorhandene, zusätzlich stabilisierend wirkende, Wasserstoffbrückenbindungen erklären. Aeroxide® Alu C nimmt aufgrund seiner elektrostatischen Aufladbarkeit eine Sonderstellung ein, da eine Anlagerung elektrostatisch unterstützt wird. Es fällt auf, daß sich die Potenz mit zunehmendem Energieeintrag durch Vergrößerung der Fallstrecke h steigern läßt. Das deutet darauf hin, daß auch hier bei größerer Krafteinwirkung die Fragmentierung noch verstärkt werden kann. Der Grund hierfür ist vermutlich ebenfalls im hydrophilen Charakter des Metalloxids zu suchen, da die vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen durch höhere Energieeinträge stärker zerteilt werden können. Für Printex® G zeichnet sich zwischen den Fallhöhen 20.5 bis 14.5cm und 10.5 bis 9.5cm eine Energiestufe ab. Somit läßt sich durch Verwendung des Mischzylinders mit einer Fallhöhe von 14.5cm im Vergleich zu den beiden kleinsten Mischzylindern eine deutliche Steigerung der Potenz beobachten. Dies deutet auf eine starke innere Kohäsion der Printex® G-Agglomerate hin, die erst durch höhere Energieeinträge überwunden wird.

Die Ergebnisse erlauben den allgemeinen Rückschluß, daß eine geringe Agglomeratstabilität mit einer hohen Potenz der Nanomaterialien einhergeht. Das kann dadurch erklärt werden, daß eine größere Krafteinwirkung während des Mischvorgangs einen erhöhten Fragmentierungsgrad erzeugt. Dieser übt einen entscheidenden Einfluß auf die Potenz der Nanomaterialien aus. Des Weiteren ist bei allen untersuchten Nanomaterialien eine Steigerung der Potenz mit zunehmendem Energieeintrag bzw. Fallhöhe zu beobachten. Das läßt den Schluß zu, daß die fließregulierende Potenz keine allgemeingültige Größe darstellt, sondern von den Ausgangsparametern, wie Mischfrequenz, Fallhöhe des Mischzylinders und Füllgrad des Mischzylinders abhängig ist. Um eine allgemeine Aussage treffen zu können, müssen diese Parameter in die Analyse miteinbezogen werden.

6.2. Einfluß der chemisch-physikalischen Eigenschaften auf den Fragmentierungsgrad

Die Fragmentierungsmessung der Nanomaterialien spiegelt den Zusammenhang zwischen dem Fragmentierungsgrad F_G und den chemisch-physikalischen Eigenschaften wieder. Das Ausmaß der Fragmentierung ist für das jeweilige Nanomaterial charakteristisch und stellt einen ausschlaggebenden Parameter für die Leistungsfähigkeit nanoskaliger Fließregulationsmittel dar. Zum Nachweis dieser Korrelation wird der Fragmentierungsgrad F_G in Abhängigkeit von der Impaktionsgeschwindigkeit exemplarisch für das hydrophile Aerosil® 200 und das hydrophobe Aerosil® R 972 graphisch dargestellt (Abbildung 82).

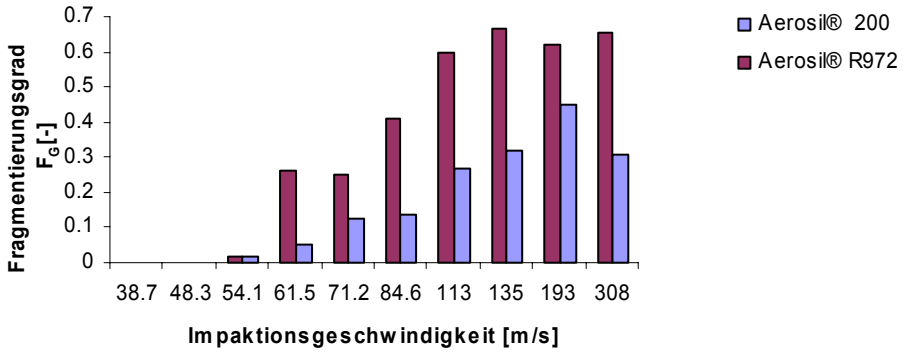
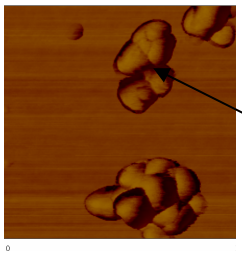
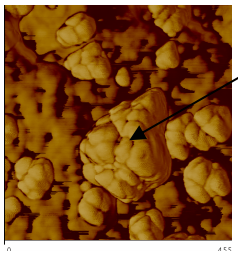


Abbildung 82: Darstellung des Fragmentierungsgrades F_G in Abhängigkeit von der Impaktionsgeschwindigkeit für das hydrophile Aerosil® 200 und das hydrophobe Aerosil® R 972. Die signifikant höhere Fragmentierbarkeit der hydrophoben Kieselsäure deutet auf schwächere Bindungskräfte im Agglomerat hin.

Eine sichtbare Fragmentierung für beide Materialien setzt erst ab einer Impaktionsgeschwindigkeit von 54m/s ein. Das läßt darauf schließen, daß eine bestimmte Krafteinwirkung vonnöten ist, um eine Zerteilung der Nanomaterial-Agglomerate zu bewirken. Vermutlich werden ab dieser Schwelle die schwächeren van-der-Waals-Bindungen aufgebrochen. In beiden Materialien wird keine vollständige Fragmentierung erreicht. Das liegt an herstellungsbedingten, versinterten Bindungen, die neben den schwächeren Bindungen ebenfalls in den Agglomeraten vorkommen (siehe Abbildung 83a). Sie sind selbst bei maximal erreichbarer Geschwindigkeit nicht aufzubrechen. Diese Sinterbrücken sind vermutlich auch für den maximal erreichbaren Zerkleinerungsgrad der Nanomaterial-Adsorbate auf der Maisstärke verantwortlich. Sie lassen sich selbst nach einer Mischzeit t von 180 Minuten nicht zerstören (siehe Abbildung 83b).



a) Darstellung versinterter Bindungen von reinem Aerosil® 200 vor der Zugabe zum Trägermaterial.



b) Sinterbrücken von Aerosil® 200-Adsorbaten auf Maisstärke nach einer Mischzeit von 180min.

Abbildung 83: Sinterbrücken von Aerosil® 200. a): Vor Behandlung im Turbula-Mischer. b) Nach Zugabe zur Maisstärke und Mischdauer von 180min. Die Pfeile zeigen die herstellungsbedingten Sinterbrücken.

Ein Vergleich der beiden Aerosile® zeigt, daß die maximal erreichbare Fragmentierbarkeit des hydrophoben Aerosil® R 972 vom hydrophilen Aerosil® 200 nicht erreicht werden kann. Diese signifikant niedrigere Fragmentierbarkeit der hydrophilen Kieselsäure deutet auf stärkere Haftkräfte im Agglomerat hin, die sich durch interpartikulär ausgebildete Wasserstoffbrückenbindungen erklären lassen, die mit 20-30kJ*mol^{-1} im Vergleich zu van-der-Waals-Kräften mit 0.2-0.5kJ*mol^{-1}eine etwa 150 mal stärkere Bindungsenergie aufweisen [207]. Das steht in Einklang mit den aus Kapitel 6.1.4. gewonnenen Rückschlüssen.

6.3. Einfluß des Fragmentierungsgrades auf die Oberflächenbelegung (= Leistungsfähigkeit)

Wie bereits im theoretischen Teil dieser Arbeit erläutert wurde, können die auf das Trägermaterial aufgebrachten Nanomaterialien als künstliche Oberflächenrauhigkeiten betrachtet werden. Mit steigender Mischzeit t nimmt die Belegung der Oberfläche durch die Nanomaterialien sukzessive zu. Ab einer kritischen Oberflächenbelegung Θ_{krit} ist das Zugspannungsminimum erreicht. Eine modellhafte Beschreibung dieses Sachverhaltes wird durch das Drei-Punkte Modell nach Meyer wiedergegeben [97]. Die Zugspannungsergebnisse (vergleiche Kapitel 5.1.4.) zeigen, daß sich die, zum Erreichen der kritischen Oberflächenbelegung, notwendigen Mischzeiten t_{min} für verschiedene Nanomaterialien stark unterscheidet. Eine Variation der Kräfte, die während des Mischvorgangs auf die Agglomerate einwirken, erlaubt es, dies auf unterschiedliche Agglomeratstabilitäten der Nanomaterialien zurückzuführen. Somit können Rückschlüsse vom Fragmentierungsgrad F_G auf die Leistungsfähigkeit des Nanomaterials gezogen werden, wie im Folgenden geschildert ist. Darum wird der Einfluß des kinetischen Energieeintrags $E_{kin,Trans}$ und der Mischdauer t auf die Parameter Fragmentierungsgrad F_G und Oberflächenbelegung untersucht und ein schrittweiser Zusammenhang zur Zugspannung hergestellt.

6.3.1. Fragmentierungsgrad der untersuchten Nanomaterialien

6.3.1.1. Fragmentierungsgrad F_G der Nanomaterialien in Abhängigkeit vom kinetischen Energieeintrag $E_{kin,Trans}$.

Der Fragmentierungsgrad F_G der Nanomaterialien hängt in erster Linie von der Stabilität der Agglomerate ab. Zur Überprüfung werden die Fragmentierungsgrade F_G der Nanomaterialien nach konstanter Mischzeit von 2 Minuten in Abhängigkeit vom Energieeintrag dargestellt. Der kinetische Energieeintrag $E_{kin,Trans}$ wird jeweils aus den unterschiedlichen Fallstrecken h berechnet (Kapitel 5.6.). Der Fragmentierungsgrad F_G nimmt mit zunehmendem Energieeintrag $E_{kin,Trans}$ für das entsprechende Nanomaterial deutlich zu, wie auch die nachfolgende Abbildung 84 zeigt.

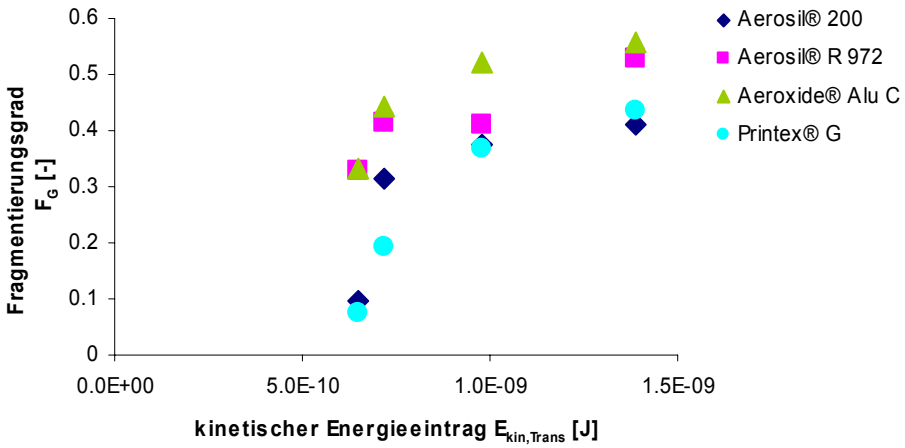


Abbildung 84: Abhängigkeit des Fragmentierungsgrades von der Translationsenergie (berechnet aus der Fallstrecke h des Mischzylinders), dargestellt für eine Mischzeit t von jeweils 2 Minuten. Mit zunehmendem Energieeintrag $E_{kin,Trans}$ nimmt der Fragmentierungsgrad F_G aller Nanomaterialien zu.

Die höchsten Fragmentierungsgrade F_G ergeben sich für Aerosil® R972 und Aeroxide® Alu C. Für die hydrophobe Kieselsäure ist das auf die bereits erwähnten schwächeren van-der-Waals-Bindungen zurückzuführen. Die erstaunlich hohe Fragmentierbarkeit des hydrophilen Metalloxids hängt vermutlich mit der elektrostatischen Aufladbarkeit zusammen, die wahrscheinlich für eine Abstoßung der gleich geladenen Teilchen untereinander verantwortlich ist. Die niedrigere Fragmentierbarkeit von Aerosil® 200, im Vergleich zu Aerosil® R 972, weist auch hier auf eine erhöhte Agglomeratstabilität durch Wasserstoffbrückenbindungen hin. Die niedrige Fragmentierbarkeit des Printex®-Rußes läst

auf eine hohe innere Kohäsion des Materials schließen und steht damit im Einklang zu der, in Kapitel 6.1.4. getroffenen Aussage. Diese Beobachtung legt den Schluß nahe, daß nicht nur die Hydrophilie bzw. Hydrophobie der Nanomaterialien entscheidende Kriterien der Fragmentierbarkeit darstellen, sondern auch elektrostatische Einflüsse und andere Materialeigenschaften hierbei eine Rolle spielen, wie am Beispiel von Aeroxide® Alu C und Printex® G deutlich wird. Der hyperbolische Verlauf der Fragmentierungskurven deutet darauf hin, daß eine maximale Fragmentierbarkeit für die Teilchen existiert.

6.3.1.2. Fragmentierungsgrad von Aerosil® 200 für verschiedenen Fallstrecken in Abhängigkeit von der Mischdauer

Der Fragmentierungsgrad wird sowohl vom kinetischen Energieeintrag als auch von der Mischzeit t beeinflußt. Zur Überprüfung wird die Abhängigkeit des Fragmentierungsgrad vom Energieeintrag $E_{kin,Trans}$, und von der Mischdauer t beispielhaft für Aerosil® 200 dargestellt. Dem Diagramm kann man entnehmen, daß der Fragmentierungsgrad F_G sowohl mit höherem Energieeintrag, also einer größeren Fallstrecke, als auch mit zunehmender Mischdauer zunimmt (Abbildung 85).

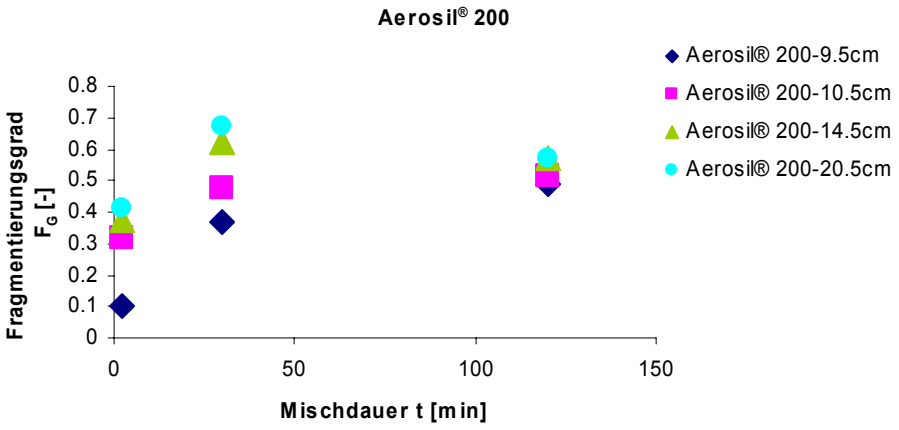


Abbildung 85: Einfluß der Fallstrecke h (~ kinetischer Energieeintrag $E_{kin,Trans}$) auf den Fragmentierungsgrad F_G von Aerosil® 200 in Abhängigkeit von der Mischdauer t. Der Fragmentierungsgrad nimmt sowohl durch höhere Energieeinträge, als auch durch höhere Mischdauer zu. Der höchste Fragmentierungsgrad wird jedoch durch den größten kinetischen Energieeintrag (Fallstrecke h = 20.5cm) erzielt.

Es fällt auf, daß mit zunehmender Mischdauer t der Einfluß des kinetischen Energieeintrags durch unterschiedliche Fallstrecken h des Mischzylinders abnimmt. Das bedeutet, daß sowohl

der kinetische Energieeintrag als auch die Dauer des Mahl- und Mischvorgang wichtige Parameter für den Fragmentierungsgrad F_G der Nanomaterial-Agglomerate darstellen.

6.3.1.3. Abhängigkeit des Fragmentierungsgrads unterschiedlicher Nanomaterialien im Hinblick auf den kinetischen Energieeintrag

Die nanoskaligen Fließregulationsmittel weisen deutliche Unterschiede in ihrer Fragmentierbarkeit auf. Der Einfluß des Mahl- und Mischvorgang auf die zunehmende Fragmentierung kann auch hier gezeigt werden (vergleiche Abbildung 86 und 87).

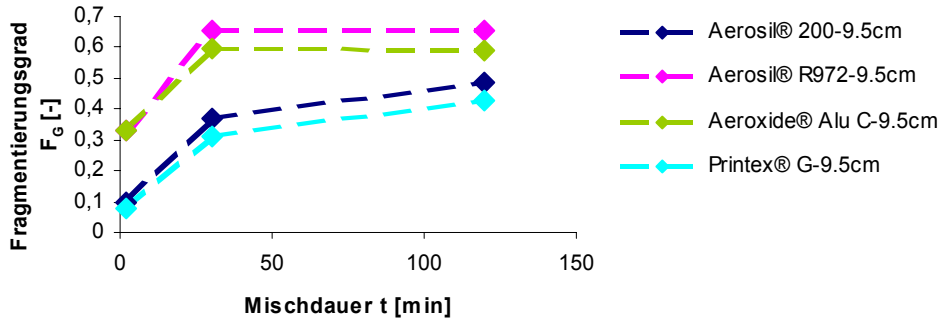


Abbildung 86: Vergleich der Fragmentierungsgrade F_G unterschiedlicher Nanomaterialien bei konstantem kinetischem Energieeintrag $E_{kin,Trans}$ (berechnet für eine Fallstrecke von 9.5cm) in Abhängigkeit von der Mischdauer t. Die Fragmentierungsgrade nehmen für alle Nanomaterialien in Anhängigkeit von der Mischzeit zu. Der höchste Fragmentierungsgrad wird von Aerosil® R 972 erreicht.

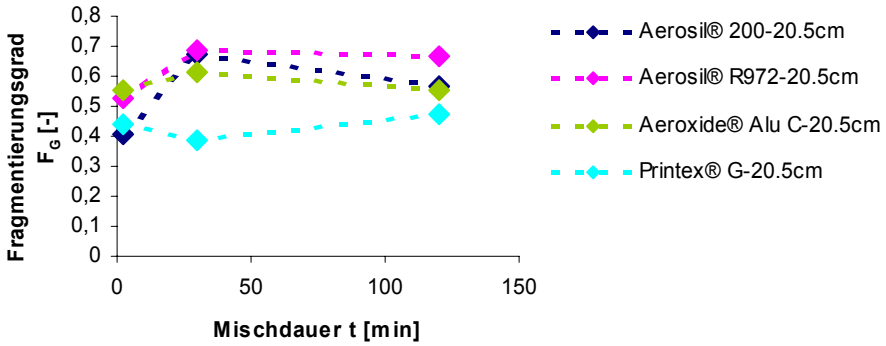


Abbildung 87: Vergleich der Fragmentierungsgrade F_G unterschiedlicher Nanomaterialien bei konstantem kinetischen Energieeintrag $E_{kin,Trans}$ (berechnet für eine Fallstrecke von 20.5cm) in Abhängigkeit von der Mischdauer t. Mit zunehmender Mischzeit steigen die Fragmentierungsgrade aller Nanomaterialien an. Die größte Fragmentierbarkeit zeigt auch hier das hydrophobe Aerosil® R 972.

Die Agglomeratstabilität der jeweiligen Nanomaterialien und damit deren Fragmentierbarkeit sind in hohem Maße von den interpartikulären Wechselwirkungen der jeweiligen Nanomaterialien abhängig. Die als hochpotent eingestuften Nanomaterialien Aerosil® R 972 und Aeroxide® Alu C erzielen schon bei geringem kinetischen Energieeintrag $E_{kin,Trans}$ und kurzen Mischzeiten hohe Fragmentierungsraten. Printex® G hingegen zeigt sowohl bei hoher Mischdauer als auch bei hohen kinetischen Energieeinträgen $E_{kin,Trans}$ die schlechteste Fragmentierung. Die Zerteilung der Agglomerate wird in erster Linie durch die kinetische Energie bestimmt, da die höchsten Fragmentierungsgrade für die größte Fallstrecke von 20.5cm erzielt wurden.

6.3.2. Abhängigkeit der Zugspannung von der Oberflächenbelegung

Mit zunehmender Oberflächenbelegung der Maisstärke durch Nanomaterial-Adsorbate sinken die interpartikulären Haftkräfte zwischen den Maisstärkepartikeln. Das geht einher mit sinkenden Zugspannungen, die proportional zu den interpartikulären Haftkräften sind. Am Beispiel von Aerosil® 200 wird die Korrelation dieser Parameter in Abhängigkeit vom zeitlichen und energetischen Verlauf in Abbildung 88 bis 89 (Kapitel 6.3.2.1.) verglichen.
Die Zugspannung der Nanomaterialien in Abhängigkeit von der relativen Oberflächenbelegung ist in Abbildung 90 und 91 (Kapitel 6.3.2.2) noch einmal zusammengefaßt.

6.3.2.1. Korrelation zwischen relativer Oberflächenbelegung und Zugspannung

Die sukzessive Belegung der Maisstärkeoberfläche ist zunächst mit einer Absenkung der Zugspannung σ verbunden. Es werden um so mehr Adsorbate angelagert, je mehr adsorptionsfähiges Nanomaterial zu Verfügung steht. Die Anlagerungsrate bestimmt wiederum die Geschwindigkeit der Zugspannungsreduktion. Eine Zunahme der relativen Oberflächenbelegung kann sowohl durch höhere kinetische Energien $E_{kin,Trans}$, als auch, in gewissem Maße, durch die Dauer der Mahl- und Mischvorgänge erreicht werden (vergleiche Abbildung 88 und 89).

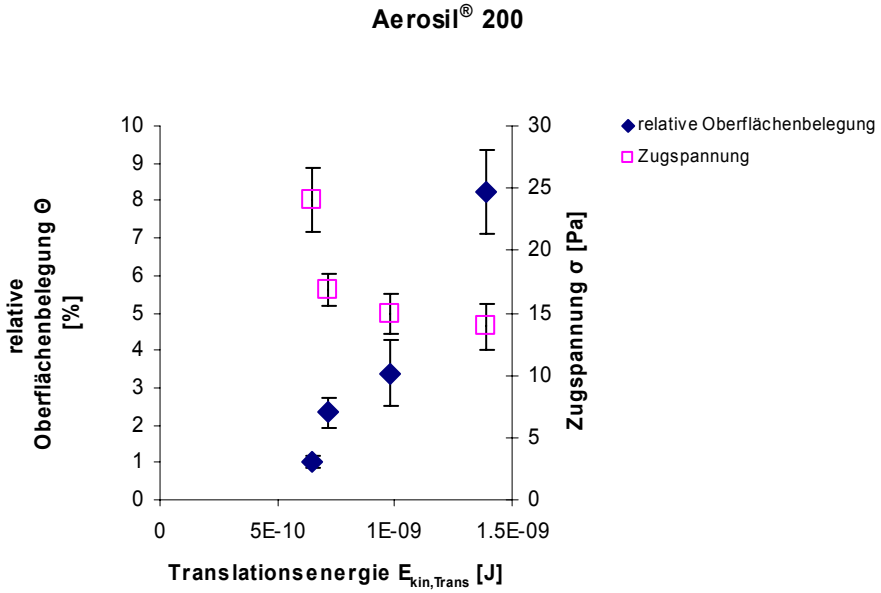


Abbildung 88: Korrelation zwischen relativer Oberflächenbelegung Θ und Zugspannung σ in Abhängigkeit vom kinetischen Energieeintrag $E_{kin,Trans}$, dargestellt am Beispiel von Aerosil® 200 für eine Mischdauer t von 2min. Mit zunehmendem Energieeintrag nimmt die relative Oberflächenbelegung zu und die Zugspannung ab.

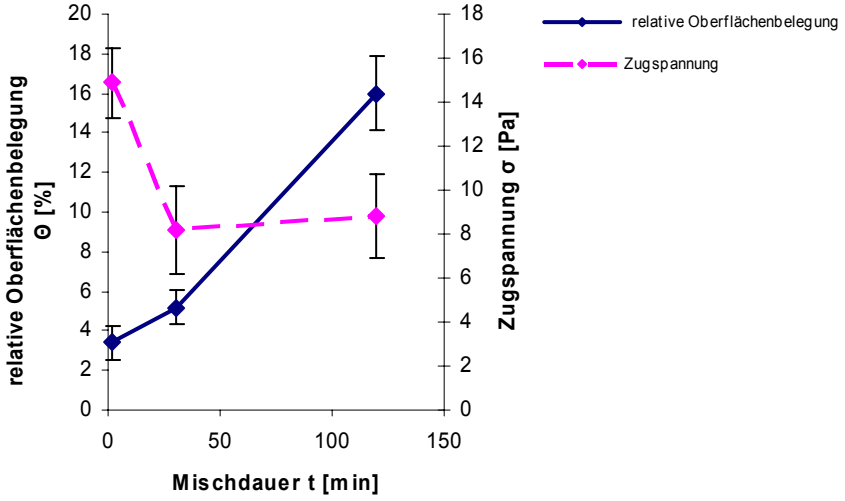


Abbildung 89: Oberflächenbelegung und Zugspannung von Aerosil® 200 in Abhängigkeit von der Mischdauer t bei mittlerer Fallhöhe von 14.5cm. Mit zunehmender Mischdauer nimmt die relative Oberflächenbelegung zu, die Zugspannung hingegen ab.

Die relative Oberflächenbelegung steigt auch mit zunehmender Mischdauer an. Verantwortlich hierfür sind die während des Mahl- und Mischvorgangs stattfindenden Zerkleinerungsprozesse. Durch höhere Energieeinträge (~ höhere Fallstrecken h) jedoch, wird die Fragmentierung beschleunigt und die Bildung kleinerer Fragmente begünstigt (vergleiche Kapitel 5.3.). Die stärkere Fragmentierung bewirkt eine Absenkung des Zugspannungsniveaus

(vergleiche Kapitel 5.1.4.). Das fließregulierende Potential der Nanomaterialien wird dadurch gesteigert (vergleiche Kapitel 6.1.4.). Die Zugspannungsergebnisse zeigen, daß die Zugspannungsreduktion von der zunehmenden Oberflächenbelegung abhängig ist. Das Ausmaß der Zugspannungsreduktion steht in direktem Zusammenhang zum Fragmentierungsgrad der Nanomaterialien (Kapitel 5.1.4.).

Sowohl durch ansteigende Fallhöhen, als auch durch zunehmende Mischdauer erfolgt die Reduktion der Zugspannung σ ab einer charakteristischen Oberflächenbelegung nur noch verzögert. Das steht im Einklang mit dem bereits erwähnten 3-Punkte-Modell nach K. Meyer (vergleiche Kapitel 2.3.3. und Kapitel 6.1.3.). Zwischen den beiden Parameter Mischdauer t und Translationsenergie $E_{kin,Trans}$ besteht kein funktionaler Zusammenhang. Das bedeutet, daß die gleiche Absenkung der Zugspannung, die mit einer großen Fallhöhe und geringer Mischdauer erreicht werden kann, umgekehrt jedoch nicht mit geringer Fallhöhe und langer Mischdauer genauso erreicht werden kann vergleiche auch Kapitel 5.1.

6.3.2.2. Vergleich der Zugspannung unterschiedlicher Nanomaterialien in Abhängigkeit von der Oberflächenbelegung

Ein verstärkter Zerkleinerungsprozeß, infolge geringerer Stabilität der Nanomaterial-Agglomerate, spiegelt sich in einer hohen relativen Oberflächenbelegung und einer niedrigen Zugspannung wieder, wie ein Vergleich verschiedener Nanomaterialien zeigt. So weisen die hochpotenten Nanomaterialien Aerosil® R 972 und Aeroxide® Alu C bei konstanter Fallstrecke und konstanter Mischzeit, jeweils die niedrigste Zugspannung bei höchster relativer Oberflächenbelegung auf (Abbildung 90 und 91).

Das hydrophobe Aerosil® R 972 zeigt die höchste relative Oberflächenbelegung bei geringster Zugspannung. Eine Verlängerung der Mischdauer von 2 auf 30 Minuten hat nur noch geringen Einfluß auf die Zugspannung. Das zeigt, daß aufgrund der geringen Agglomeratstabilität hier die höchste Zerkleinerungs- und Adsorptionsrate zu finden ist. Das Zugspannungsminimum σ_{min} kann folglich schon nach sehr kurzen Mischzeiten erreicht werden. Im Vergleich dazu beobachtet man bei Aerosil® 200 eine deutlich geringere relative Oberflächenbelegung und eine damit verbundene höhere Zugspannung. Der Zerkleinerungsprozeß ist aufgrund der höheren Stabilität der Agglomerate verzögert. Es muß mehr Energie aufgewendet werden, um die Wasserstoffbrückenbindungen zu lösen. Folglich

übt eine Verlängerung der Mischdauer einen deutlichen Einfluß auf die Oberflächenbelegung und die Zugspannung σ aus.

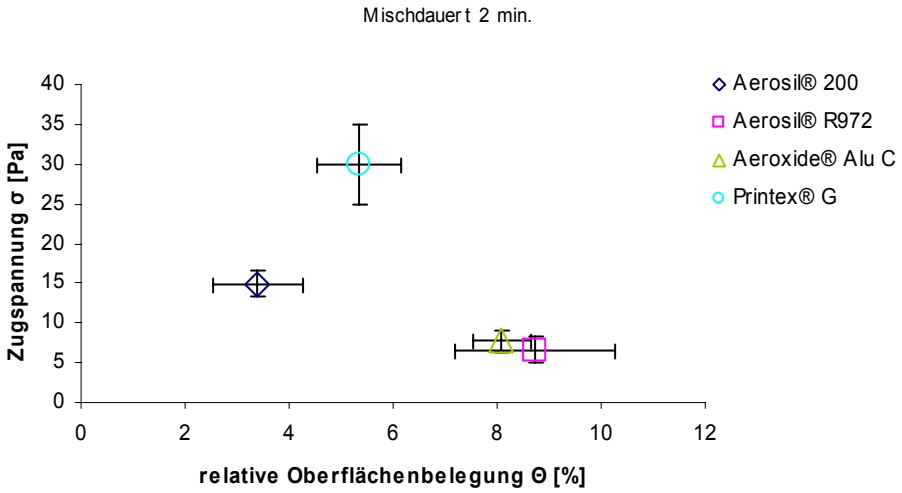


Abbildung 90: Abhängigkeit der Zugspannung σ von der Oberflächenbelegung Θ verschiedener Nanomaterialien bei einer konstanten Mischzeit t = 2min und einer Fallstrecke h = 14.5cm. Aerosil® R 972 und Aeroxide® Alu C weisen die höchste relative Oberflächenbelegung bei niedrigster Zugspannung auf.

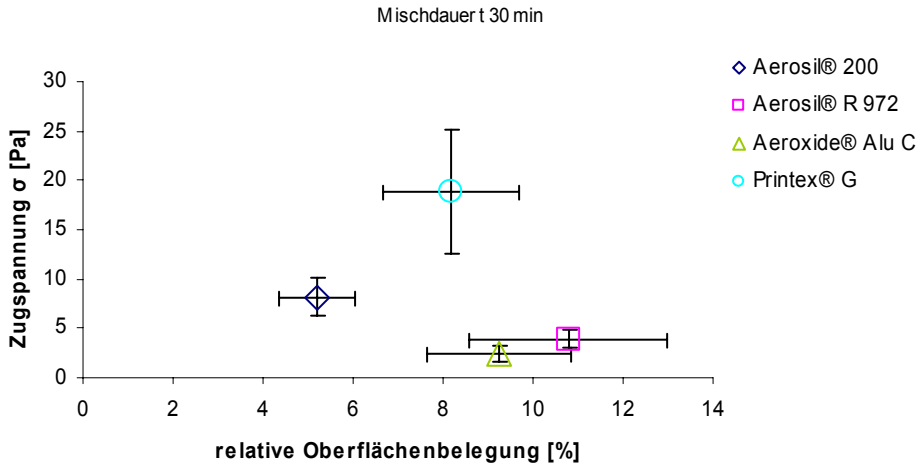


Abbildung 91: Abhängigkeit der Zugspannung σ von der Oberflächenbelegung Θ verschiedener Nanomaterialien bei einer konstanten Mischzeit t = 30min und einer Fallstrecke h = 14.5cm. Aerosil® R 972 und Aeroxide® Alu C weisen die höchste relative Oberflächenbelegung bei niedrigster Zugspannung auf.

Die schlechteste Zugspannungsreduktion ist bei Printex® G zu beobachten. Das Rußprodukt weist die mit Abstand größten Agglomerate auf, die vermutlich aufgrund hoher innerer Haftkräfte nur schwer zu zerkleinern sind (vergleiche Kapitel 5.2. und Kapitel 5.3.). Infolge der außergewöhnlichen Größe zeigen die Agglomerate ein schlechtes Adsorptionsverhalten. Eine effektive Reduktion der Haftkräfte ist somit durch Printex® G nicht möglich. Dies zeigt sich in seiner geringen fließverbessernden Eigenschaft (Kapitel 5.1.4.).

Insgesamt kann man schlußfolgern, daß die relative Belegungsdichte Θ mit zunehmend vorhandenem, adsorbierfähigem Material zunimmt. Die Adsorbatanzahl auf der Maisstärke steigt um so schneller an, je leichter sich diese zerteilen lassen. Die Belegungsdichte in Abhängigkeit vom Energieeintrag $E_{kin,Trans}$ kann als Maß für die Agglomeratstabilität aufgefaßt werden.

Durch Überprüfung der Zusammenhänge zwischen dem Fragmentierungsgrad, der relativen Oberflächenbelegung und der Zugspannung kommt man zu dem Schluß, daß die in den Agglomeraten auftretenden Wechselwirkungen, deren Größe und Materialeigenschaften die bestimmenden Faktoren für den Fragmentierungsgrad von Nanomaterialien sind. Die Fragmentierbarkeit der Nanomaterialien wiederum ist hauptverantwortlich für die Leistungsfähigkeit nanoskaliger Fließregulationsmittel.

Die Aggregatfestigkeit läßt sich jedoch nicht nur auf den hydrophilen bzw. hydrophoben Charakter der Materialien zurückführen. Das zeigt sich an dem hydrophoben Rußprodukt Printex® G und dem hydrophilen Metalloxid Aeroxide® Alu C. Trotz des hydrophilen Charakters zeigt Aeroxide® Alu C eine erstaunlich hohe Fragmentierbarkeit. Der Grund hierfür liegt vermutlich in seiner elektrostatischen Aufladbarkeit, die zum einen Anlagerungsprozesse begünstigt, zum anderen durch repulsive Kräfte der Nanopartikel innerhalb des Agglomerats ein Zerfallen unterstützt (vergleiche Kapitel 4.1.2.3. und Kapitel 2.2.1.3.). Für die außergewöhnlich hohe innere Kohäsion der hydrophoben Printex® G-Agglomerate scheinen weitere materialspezifische Eigenschaften verantwortlich zu sein. Die Frage nach der genauen Ursache muß leider unbeantwortet bleiben, ist aber sicherlich in der Oberflächeneigenschaft des Materials zu suchen.

6.3.2.3. Korrelation der Fragmentierungskonstanten mit der Leistungsfähigkeit

Zur Beschreibung der Fragmentierung der Nanomaterialien in Abhängigkeit von der zunehmenden Fallhöhe der Mischzylinder wurde eine Kinetik erster Ordnung vorausgesetzt. Dies erlaubt die Bestimmung der Fragmentierungskonstanten F_k der untersuchten Materialien (siehe Kapitel 5.3.5.). Um den Zusammenhang zwischen der Leistungsfähigkeit der Nanomaterialien, deren Fragmentierungskonstanten und der jeweiligen Fallhöhe zu überprüfen, wird die Leistungsfähigkeit der Nanomaterialien mit der Fragmentierungskonstanten für die untersuchten Fallhöhen korreliert. Die Leistungsfähigkeit der Nanomaterialien wird dabei

logarithmisch gegen die berechneten Fragmentierungskonstanten F_k aufgetragen (siehe Abbildung 92).

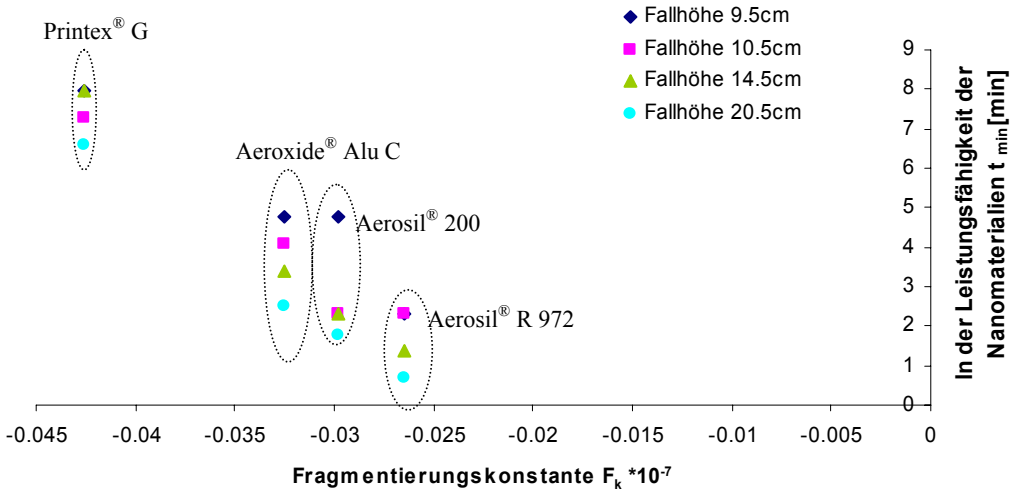


Abbildung 92: Die Leistungsfähigkeit der Nanomaterialien wird in Abhängigkeit von deren Fragmentierungskonstante für alle untersuchten Fallhöhen aufgetragen. Die Fragmentierungskonstanten F_k der Nanomaterialien nehmen mit zunehmender Leistungsfähigkeit der Materialien für alle Fallhöhen ab (bezogen jeweils auf eine Mischzeit von 2min.).

Die Fragmentierungskonstanten der Nanomaterialien nehmen mit zunehmender Leistungsfähigkeit t_{min} ab (vergleiche auch Kapitel 6.1.4.). Die Steigerung der Fallhöhe übt auf das hydrophobe Aerosil® R 972 nur einen geringen Einfluß aus, da die benötigte Energie zur Zerteilung der Agglomerate bereits bei Verwendung des Mischzylinders mit kleinster effektiver Fallhöhe erreicht ist. Bezogen auf eine Mischzeit von 2 Minuten weisen die experimentell ermittelten Adsorbatgrößen in Abhängigkeit von der Fallstrecke des Mischzylinders eine geringere Reduktion ihrer Größe auf als bei Aerosil® 200. Das geht einher mit einer niedrigen Fragmentierungskonstanten F_k und einer hohen Leistungsfähigkeit. Durch zunehmende Fallhöhe (~ steigende Energieeinträge) der Mischzylinder kann die Leistungsfähigkeit der Materialien gesteigert werden. Eine niedrige Fragmentierungs-konstante F_k der Nanomaterialien korreliert jedoch für alle untersuchten Fallhöhen mit einer hohen Leistungsfähigkeit des Materials. Das läßt den eindeutigen Schluß zu, daß die Leistungsfähigkeit der Nanomaterialien in direkter Wiese vom Fragmentierungsgrad der Agglomerate abhängig ist.

Des Weiteren lassen sich die Fragmentierungsgrade der Nanomaterialien mit der Steigung der Zugspannungsmeßkurve (= Eintauchtiefe) (vergleiche Kapitel 5.1.3.) korrelieren. Die

Fragmentierungskonstante der Nanomaterialien wird dabei gegen die Steigung der Zugspannungsmeßkurve aufgetragen (siehe Abbildung 93).

Mit zunehmender Fragmentierungskonstante der Nanomaterialien nimmt auch die Steigung der Meßkurve zu. Dies deutet darauf hin, daß die Steigung der Meßkurve nicht nur einen direkten Zusammenhang zur Fließfähigkeit der Nanomaterialien aufweist (vergleiche Kapitel 6.1.4.), sondern vielmehr ein direktes Maß der Leistungsfähigkeit nanoskaliger Fließregulationsmittel darstellen könnte. Zur Verifizierung dieser Aussage werden weitere Experimente zur Steigung des Meßkurvenverlaufs und die Untersuchung weiterer Nanomaterialien vorgeschlagen.

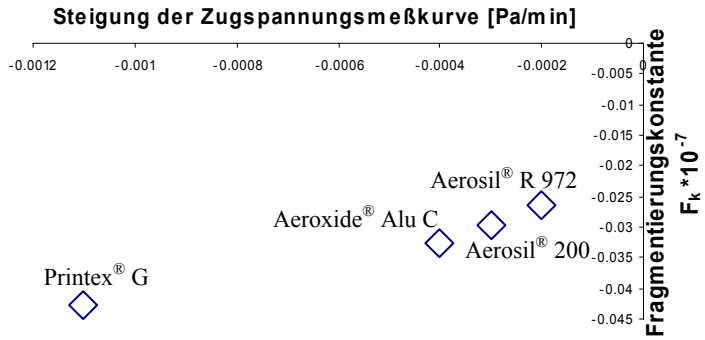


Abbildung 93: Korrelation der Fragmentierungskonstanten der Nanomaterialien mit der Steigung der Zugspannungsmeßkurve. Mit zunehmenden Steigungen der Zugspannungsmeßkurven nehmen auch die berechneten Fragmentierungskonstanten der Nanomaterialien zu.

6.4. Wirksamkeit des Nanomaterials

Ein Vergleich der Zugspannungsverläufe unterschiedlicher Nanomaterialien (Kapitel 5.1.4.) zeigt, daß nicht nur die Zeit t_{min}, die bis zum Erreichen des Zugspannungsminimums σ_{min} notwendig ist, variiert, sondern auch die absolute Größe des Zugspannungsminimums selbst. Genauso weisen verschiedene Nanomaterialien bei gleicher relativer Oberflächenbelegung Θ unterschiedliche Zugspannungen auf. Der Grund hierfür ist in den Adhäsionskräften des Nanomaterials selbst zu suchen.

Zur Überprüfung dieser Hypothese werden die Zugspannungsminima der Nanomaterialien den Zugspannungswerten vollständig mit Nanomaterial umhüllter Maisstärke gegenübergestellt (Kapitel 6.4.1.). Um die Beschaffenheit der Oberflächenrauhigkeiten in die Überlegungen miteinbeziehen zu können, wird die umhüllte Maisstärke

rasterkraftmikroskopisch untersucht. Die so erhaltenen Kräfte zeigen deutliche Unterschiede zu den Messungen an einer glatten Oberfläche (Kapitel 6.4.2.). Die Zugspannung der mit Nanomaterial gecoateten Maisstärke, Adhäsionsmessungen zwischen zwei gecoateten Partikeln und die entsprechenden Zugspannungsminima werden in Kapitel 6.4.2.1. korreliert.

6.4.1. Zugspannungsverlauf vollständig umhüllter Maisstärke

In Abbildung 92 werden die Zugspannungsminima der Nanomaterialien den Zugspannungen der mit Nanomaterial gecoateten Maisstärke gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß die binären Mischungen, die niedrige Zugspannungsminima aufweisen (Aerosil® R972 und Aeroxide® Alu C), mit niedrigen Zugspannungswerten der mit Nanomaterial umhüllten Maisstärke einhergehen. Analog dazu ist bei denjenigen Nanomaterialien ein hohes Zugspannungsniveau zu beobachten, bei denen auch die gecoatete Maisstärke hohe Zugspannungen führt (Abbildung 94).

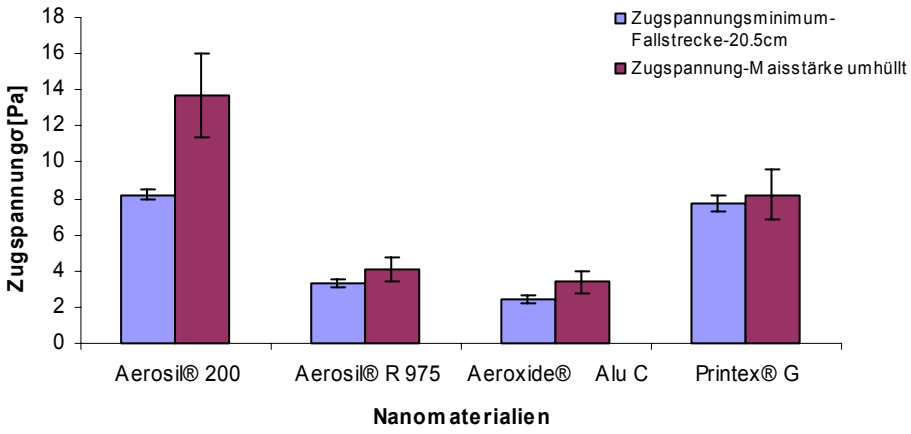


Abbildung 94: Darstellung der Zugspannungen der mit Nanomaterial gecoateten Maisstärke im Vergleich zu den erreichten Minima der Zugspannungskurven der Nanomaterialien bei einer Fallstrecke h = 20.5cm. Die Zugspannungsminima der binären Mischungen stehen im gleichen Verhältnis zueinander wie die Zugspannungen der mit Nanomaterial umhüllten Maisstärke.

Auffällig ist, daß die Zugspannungen der vollständig umhüllten Maisstärke unterhalb der Zugspannungen der binären Mischungen bei 4320min Mischzeit liegen. Um eine vollständige Umhüllung der Maisstärke gewährleisten zu können, wurde ein höheres Mischungsverhältnis gewählt. Auf diese Weise war vermutlich freies Nanomaterial in der Mischung enthalten, welches folglich als Feinanteil oder Oberflächenrauhigkeit eine Verringerung der interpartikulären Haftkräfte bewirkt haben könnte. Die gemessenen Zugspannungen können

deshalb nur in der Relation zueinander betrachtet werden. Der Unterschied zwischen dem polaren Aerosil® 200 und dem apolaren Aerosil® R 972 spiegelt sich nicht nur in der Fragmentierbarkeit wieder, sondern zeigt sich auch in unterschiedlichen Zugspannungsniveaus (vergleiche Abbildung 94) Gleichsam kommt bei Aeroxide® Alu C auch hier die in Kapitel 4.1.2.3. bereits erwähnten repulsiven Kräfte zwischen den Teilchen durch dessen elektrostatische Eigenschaften zum Tragen, was eine hohe Wirksamkeit erlaubt. Die ungewöhnlich hohe Kohäsion des Printex® G zeigt sich auch bei den Kraftmessungen (Kapitel 5.3.4.). Das läßt den Schluß zu, daß die Kohäsion der Nanomaterialien selbst einen Einfluß auf die Fließverbesserung ausübt.

6.4.2. Einfluß der Beschaffenheit der Oberflächenrauhigkeit auf die Adhäsionskraft

Die theoretischen Überlegungen zeigen, daß sowohl die Anzahl, als auch die Beschaffenheit der Oberflächenrauhigkeiten eine Bedeutung für die Reduktion interpartikulärer Haftkräfte haben (Kapitel 2.2.1.2. und 2.3). Das wird bestätigt durch eine Erhöhung der Potenz infolge größerer Energieeinträge (vergleiche Kapitel 6.1.4.). Aus diesem Grund wurden die Haftkräfte einer glatten Oberfläche aus Nanomaterial mittels AFM direkt bestimmt. Abbildung 95 zeigt die so ermittelten Adhäsionskräfte. Ein Vergleich dieser Haftkräfte mit der Adhäsionskraft zwischen zwei mit Nanomaterial gecoateten Maisstärkepartikeln erlaubt Rückschlüsse auf den Einfluß der Beschaffenheit der jeweiligen Nanomaterial-Adsorbate.
Beim Vergleich der beiden Meßreihen lassen sich deutliche Unterschiede für die jeweils gemessenen Haftkräfte F_A feststellen. Bei Adhäsionsmessungen gegen eine glatte Oberfläche zeigt die Gruppe der hydrophilen Nanomaterialien eine größere Adhäsion, als die Gruppe der hydrophoben Nanomaterialien. Die auffällig große Adhäsion, die eine glatte Oberfläche von Aeroxide® Alu C zeigt, läßt ein Fehlen elektrostatisch bedingter Abstoßung zwischen den Teilchen vermuten. Offensichtlich kommen hier die polaren Kräfte zum Tragen, die sich mit etwa im gleichen Größenbereich befinden wie das hydrophile Aerosil® 200 (vergleiche Kapitel 6.2.). Betrachtet man hingegen die interpartikulären Kräfte zwischen zwei umhüllten Partikeln, zeigt sich ein Gesamtbild, welches den Zugspannungsmessungen in Kapitel 6.4.1.ähnlich ist. Daraus läßt sich ableiten, daß als bestimmende Faktoren für das Zugspannungsminimum, neben den interpartikulären Haftkräften der Nanomaterialien, auch die Beschaffenheit der Adsorbate und elektrostatische Eigenschaften eine bedeutende Rolle spielen.

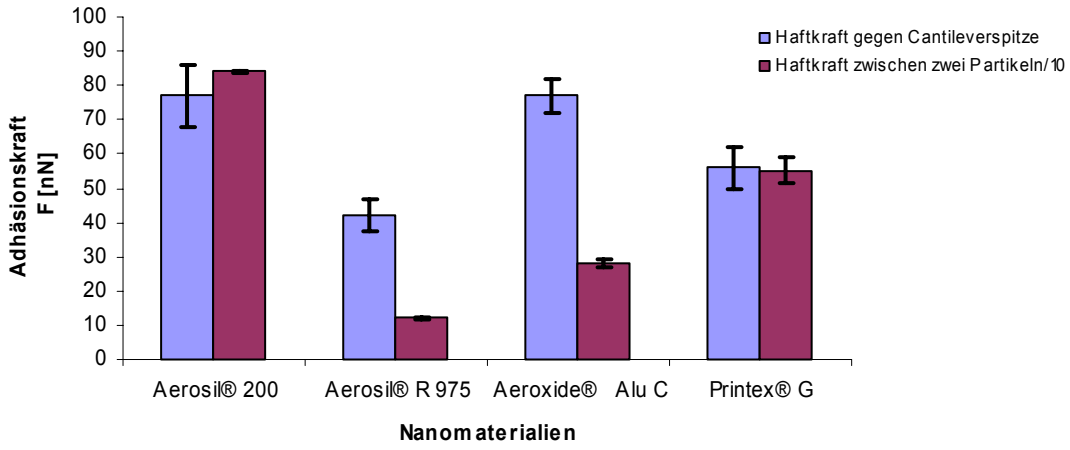


Abbildung 95: Darstellung der Adhäsionskräfte F in [nN] verschiedener Nanomaterialien bei glatter Oberfläche im Vergleich zur adsorbatspezifischen, rauheren Oberfläche der jeweiligen Nanomaterialien. Die Materialien weisen deutliche Unterschiede in der Stärke ihrer interpartikulären Wechselwirkungen auf. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Haftkräfte zwischen zwei Partikeln um den Faktor zehn kleiner dargestellt.

6.4.2.1. Korrelation zwischen Adhäsionskraft und Zugspannung

Die Adhäsionskraft F zwischen zwei gecoateten Partikeln und die Zugspannung der mit Nanomaterial umhüllten Maisstärke sind in Abbildung 96 dargestellt. Zum Vergleich werden die Zugspannungsminima der binären Mischungen aus Maisstärke und 0.2% (m/m) des entsprechenden Nanomaterials gegenübergestellt. Allgemein kann man für niedrige Zugspannungsminima auch niedrige Kohäsion des Nanomaterials beobachten. Dabei zeigt sich, daß die mittels AFM bestimmte Adhäsionskraft aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit den gleichen Trend wie die Zugspannung der gecoateten Maisstärke (Abbildung 96) aufweist. Es läßt sich schließen, daß sich die in den Nanomaterialien auftretenden Wechselwirkungen in der größe des Zusspannungsminimums widerspiegeln. Folglich sind die Wechselwirkungen der Fließregulationsmittel nicht nur für die Fragmentierbarkeit und damit letztendlich für die Leistungsfähigkeit der Nanomaterialien verantwortlich, sondern nehmen auch Einfluß auf die Effektivität der Nanomaterialien. Mit zunehmendem Belegungsgrad durch Nanomaterial nehmen die interpartikulären Haftkräfte zwischen den Maisstärkepartikeln ab, die Wechselwirkungen der Nanomaterialien jedoch zu (vergleiche Graphik 79). Das Zugspannungsminimum stellt demnach einen Zustand zwischen maximal fließregulierender Wirkung dar durch die adsorbierten Rauhigkeiten und starker, adhäsiver Wirkung durch die

Wechselwirkungen der Nanomaterialien dar. Jedoch spielen auch hier neben hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften vor allem auch elektrostatische Eigenschaften eine große Rolle, was die Sonderrolle von Aeroxide® Alu C begründet. Die außerordentlich hohe Kohäsion der Printex® G- Agglomerate konnte mittels dieser Kraftmessungen ebenfalls bestätigt werden.

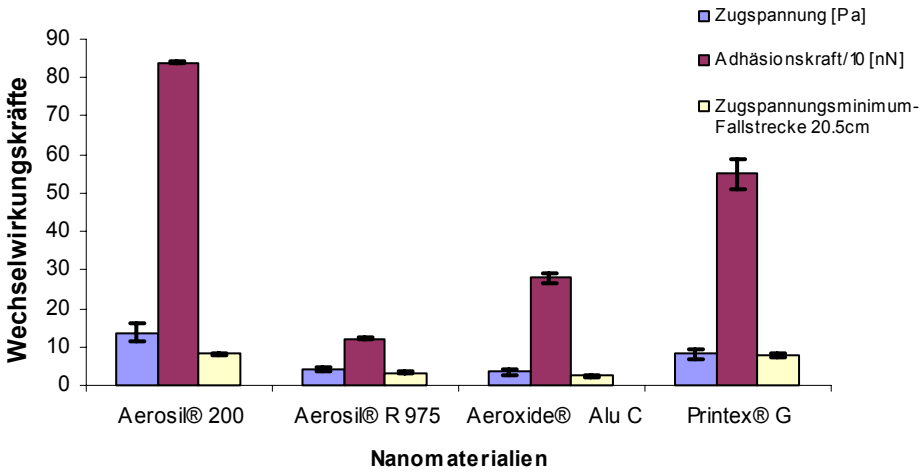


Abbildung 96: Darstellung der Adhäsionskräfte F in [nN] zwischen zwei gecoateten Maisstärkepartikeln im Vergleich zur Zugspannung der umhüllten Maisstärke und dem Zugspannungsminimum der binären Mischung aus Maisstärke und 0.2% des entsprechenden Nanomaterials. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Haftkräfte zwischen zwei Partikeln um den Faktor zehn kleiner dargestellt. Niedrige Zugspannungsminima der binären Mischungen gehen einher mit niedrigen interpartikulären Wechselwirkungen des Nanomaterials.

Anhand der Kraftmessungen läßt sich schlußfolgern, daß die interpartikulären Wechselwirkungen der Nanomaterialien einen Einfluß auf die Zugspannung und damit auf die Wirksamkeit von Nanomaterialien ausüben.

6.5. Steigerung der fließregulierenden Potenz

Um die Steigerung der fließregulierenden Potenz der Materialien für eine Mischzeit von 2min miteinander vergleichen zu können, wurde versucht die Durchmesser der Adsorbate mit deren Anzahl für die untersuchten Fallstrecken zu korrelieren (vergleiche Kapitel 5.3.1. bis 5.3.5.). Es wurde gefunden, daß die fließregulierende Potenz mit abnehmender Adsorbatgröße und steigender Adsorbatanzahl zunimmt (siehe Abbildung 97). Für alle untersuchten Nanomaterialien wird mit zunehmendem Energieeintrag die Größe der Adsorbate reduziert, während deren Anzahl ansteigt. Gleichzeitig beobachtet man tendenziell eine Steigerung der fließregulierenden Potenz der Nanomaterialien (vergleiche Kapitel 6.1.4.).

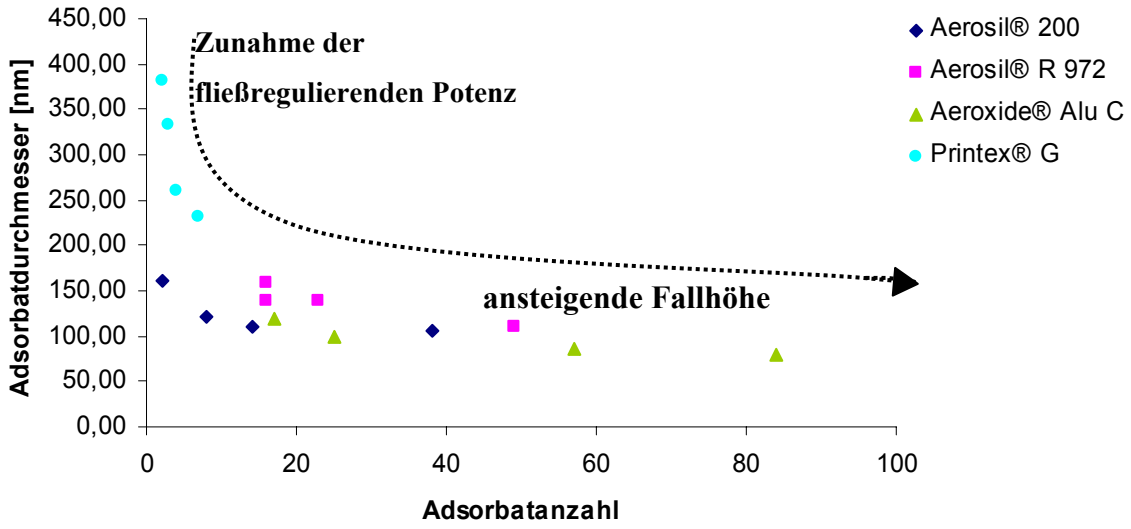


Abbildung 97: Darstellung der Adsorbatdurchmesser der Nanomaterialien in Abhängigkeit von der Adsorbatanzahl für die untersuchten Fallhöhen bei einer Mischzeit von jeweils 2min. Die fließregulierende Potenz der Materialien nimmt von links nach rechts zu.

Das bedeutet, daß die Potenz neben den wirksamen Haftkräften und der Fragmentierung der Nanomaterialien in gewissem Maße auch von der Anzahl und der Größe der Adsorbate und der damit entstandenen Oberflächenstruktur der Schüttgutpartikel abhängt. Durch den Einfluß zahlreicher Faktoren ist hier jedoch kein direkter Zusammenhang sondern nur eine Tendenz zu beobachten. Diese zeigt sich auch bei Aeroxide® Alu C, da es bei einer Mischzeit von 2min die jeweils kleinsten Adsorbatdurchmesser, die höchste Adsorbatanzahl und damit auch die höchste fließregulierende Potenz aufweist. Das bedeutet, daß auch die Struktur der Oberflächenrauhigkeiten einen Einfluß auf die fließregulierende Potenz ausübt. In weiterführenden Arbeiten wäre es daher sinnvoll die genaue Oberflächenbeschaffenheit mittels ihrer fraktalen Dimension zu ermitteln und mit der fließregulierenden Potenz zu korrelieren.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Faktoren, die die Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit nanoskaliger Fließregulierungsmittel beeinflussen anhand repräsentativer Vertreter aus vier verschiedenen Hauptgruppen von Nanomaterialien untersucht.
Zur Durchführung der Experimente wurde zunächst eine weitere Optimierung der Methode vorgenommen. Es konnte gezeigt werden, daß die Ansteuerung des Zugspannungstesters mittels Software neben einem vereinfachten Handling zu einer Erhöhung von Richtigkeit und Präzision der Methode beiträgt.
Die entwickelte Software erlaubt die genaue Einhaltung einer definierten Vorlast. Dies führt im Allgemeinen zu einer geringeren Verfestigung der binären Mischungen, was sich in niedrigeren Zugspannungswerten widerspiegelt. Die Reproduktion von Experimenten und eine Erhöhung der Richtigkeit der Methode werden somit erreicht. Weiterhin werden so geringere Standardabweichungen innerhalb der Meßreihen erreicht, was zusätzlich zu einer Erhöhung der Präzision der Methode führt.
Daneben erlaubt es die software-gesteuerte Methode erstmals, den gesamten Meßkurvenverlauf zu dokumentieren. Bereits die so gewonnenen Steigungen der Meßkurven (und damit die Eintauchtiefe) verschiedener Nanomaterialien kann zur Charakterisierung der fließverbessernden Eigenschaften herangezogen werden. Überdies weisen die Steigungen eine Korrelation zur Leistungsfähigkeit der Materialien auf. Möglicherweise könnten auf diese Weise auch weitere Rückschlüsse auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Materialien gezogen werden. Zur Verifizierung dieser Aussage werden weitere Experimente zum Meßkurvenverlauf mit einer größeren Auswahl an Nanomaterialien vorgeschlagen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zur Quantifizierung der interpartikulären Haftkräfte der binären Pulvermischungen sowohl Zugspannungsmessungen, als auch rasterkraftmikroskopische Aufnahmen herangezogen. Nach dem Zerkleinerungsprozeß während des Mahl- und Mischvorgangs werden die Nanomaterialien an der Oberfläche des Trägermaterials adsorbiert und fungieren dort als künstliche Oberflächenrauhigkeiten. Diese sind in der Lage die Wechselwirkungen zwischen den Schüttgutpartikeln zu vermindern. Um zu einer allgemeinen Aussage über die exakte Wirkungsweise von Fließregulationsmitteln zu kommen, wurden die Mischungen unterschiedlichen Mischzeiten unterworfen. Zur Quantifizierung der interpartikulären Haftkräfte wurde jeweils die Zugspannung bestimmt,

die notwendig ist, um zwei Pulverschichten voneinander zu trennen. Darüber hinaus konnten rasterkraftmikroskopische Aufnahmen Aufschluß über Größe, Struktur und Anzahl der Nanomaterial-Adsorbate geben.

Um eine Aussage bezüglich der Agglomeratstabilität zu erhalten wurden die Kräfte, die während des Mischvorgangs auf die Nanomaterial-Agglomerate einwirken, variiert, indem die effektive Fallhöhe der Mischgefäße verändert wurde. Auf diese Weise konnte der Fragmentierungsgrad der Nanomaterialien in Abhängigkeit von der effektiven Fallhöhe bestimmt werden. Diesem kommt eine besondere Bedeutung zu, da sich in ihm die Leistungsfähigkeit der Nanomaterialien widerspiegelt. Weiterhin wurden Haftkraftmessungen zwischen zwei mit Nanomaterial umhüllten Maisstärkepartikeln am Rasterkraftmikroskop durchgeführt. Daraus konnten Rückschlusse auf die Wirksamkeit des Nanomaterials gezogen werden.

Gemäß der Arbeitshypothese konnte gezeigt werden, daß die Zugspannungsverläufe der binären Mischungen aus Maisstärke und 0.2% (m/m) Nanomaterial jeweils einen charakteristischen Kurvenverlauf aufweisen. Die Mehrzahl der Mischungen bildet einen Zugspannungsverlauf in der so genannten „Wannenform“ aus. In Abhängigkeit von der Mischdauer läßt sich der Zugspannungsverlauf in drei Abschnitte gliedern.
Im ersten Abschnitt werden die interpartikulären Haftkräfte mit zunehmender Mischdauer bis zum Erreichen des Zugspannungsminimums σ_{min} reduziert. Das Minimum stellt gleichzeitig den Zeitpunkt der optimalen Fließfähigkeit des Pulvers dar. Die dazu notwendige Mischdauer t_{min} definiert die Leistungsfähigkeit des Nanomaterials.
Danach schließt sich im zweiten Abschnitt eine Plateauphase an. Ab einer kritischen Oberflächenbelegung Θ_{krit}, die am Zugspannungsminimum erreicht ist, liegen die Nanomaterial-Adsorbate so dicht aneinander, daß keine direkten Maisstärkekontakte mehr zustande kommen können. Eine weitere Belegung der Oberfläche übt daher keinen weiteren Einfluß mehr auf die Zugspannung aus. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem 3-Punkte-Modell nach K. Meyer. Anhand rasterkraftmikroskopischer Aufnahmen kann man innerhalb dieser Phase eine strukturelle Veränderung der Adsorbate erkennen. Mit zunehmender Mischzeit treten eine Abplattung der Adsorbate und damit eine Vergrößerung der Kontaktfläche ein.
Im dritten Abschnitt des Kurvenverlaufs tritt bei der Mehrheit der Nanomaterialien ein Wiederanstieg der Zugspannung auf. Dieser fällt bei den hydrophilen Materialien

mehrheitlich stärker aus als bei den hydrophoben Vertretern. Gleichzeitig ist eine Verschlechterung des Fließverhaltens der binären Mischungen zu beobachten. Zu dem Zeitpunkt des Wiederanstiegs ist die Oberfläche fast vollständig mit Nanomaterial überzogen und die Fließregulierungsmittel haben ihre Funktion als Oberflächenrauhigkeiten größtenteils verloren. Durch zunehmende Belegung der Oberfläche nehmen die direkten Haftkräfte zwischen den Schüttgutpartikeln zwar ab, die Haftkräfte zwischen den Nanomaterial-Adsorbaten hingegen steigen an. Daneben beeinflußt der auftretende Abplattungseffekt der Nanomaterialien den Wiederanstieg.
Die auf diese Weise bestimmte Leistungsfähigkeit und Wirksamkeit der Nanomaterialien erlaubt eine Charakterisierung und damit Klassifizierung der Potenz der Fließverbesserer.

Es konnte weiterhin durch Variation der Energieeinträge, mittels unterschiedlicher Fallstrecken des Mischzylinders, eine ansteigende Potenz für alle Nanomaterialien beobachtet werden, was beweist, daß die fließregulierende Potenz der Nanomaterialien keine allgemeingültige Größe darstellt, sondern von den zugrundegelegten Parametern wie Umdrehungsgeschwindigkeit des Mischers und Größe des Mischzylindes abhängig ist.
Das hydrophobe Aerosil® R 972, welches eine geringe Agglomeratstabilität aufweist, zeichnet sich durch das höchste fließregulierende Potential aus. Da bereits bei geringen Fallhöhen ein hoher Fragmentierungsgrad erreicht ist, bewirkt, im Gegensatz zu den übrigen Nanomaterialien, eine weitere Krafterhöhung nur noch eine geringe Abnahme der Fragmentgröße. Dies erklärt die vergleichsweise geringe Verbesserung der Potenz mit zunehmendem Energieeintrag gegenüber anderen Nanomaterialien. Das geht einher mit einer niedrigen berechneten Fragmentierungskonstanten F_k und einer hohen Leistungsfähigkeit des Materials. Die elektrostatische Aufladbarkeit von Aeroxide® Alu C wirkt sich, infolge hoher Anlagerungsgeschwindigkeiten, positiv auf das fließregulierende Potential aus. Dieses kann, durch Zerstörung vorhandener Wasserstoffbrückenbindungen bei zunehmendem Energieeintrag, noch gesteigert werden. Die höchste Zunahme der fließregulierenden Potenz zeigen deshalb Nanomaterialien, die starke interpartikuläre Wechselwirkungen aufweisen, wie Aerosil® 200 und Printex® G. Die Fragmentierbarkeit von Nanomaterialien mit hohen interpartikulären Wechselwirkungen zeigen eine deutlich höhere Abhängigkeit von dem Energieeintrag als Materialien mit geringen interpartikulären Wechselwirkungen. In der Folge besitzen diese Materialien auch eine große Fragmentierungskonstante, die mit einer entsprechend geringen Leistungsfähigkeit einhergeht. Zur optimalen Verbesserung der Fließeigenschaften von kohäsiven Schüttgütern eignen sich diese daher weniger gut.

Durch Varianz der Kräfte, die während des Mischvorgangs auf die Nanomaterial-Agglomerate einwirken, konnten unterschiedliche Fragmentgrößen erzielt werden. Mit zunehmendem Energieeintrag, infolge unterschiedlicher Fallstrecken des Mischzylinders, wurde für alle Nanomaterial-Agglomerate eine erhöhte Fragmentierung erreicht. Der materialabhängige Zerkleinerungsgrad wird dabei wesentlich durch die chemisch-physikalischen Eigenschaften des Materials beeinflußt. So bildet z.B. das hydrophile Aerosil® 200 Wasserstoffbrückenbindungen aus. Damit erhält es eine höhere Agglomeratstabilität als das hydrophobe Aerosil® R 972, dessen schwächerer Bindungscharakter hauptsächlich auf van-der-Waals-Bindungen zurückzuführen ist. Dieser Unterschied in der Agglomeratstabilität zeigt sich auch entsprechend in einer höheren Fragmentierbarkeit von Aerosil® R 972 und einer kleineren Fragmentierungskonstante gegenüber Aerosil® 200.
Die zerkleinerten Nanomaterial-Agglomerate werden während des Mahl- und Mischvorgangs am Trägermaterial adsorbiert. Infolge dieser Adsorption der Nanomaterialien am Trägermaterial verändert sich die Rauhigkeit der Schüttgutoberfläche. Diese steigt mit zunehmender Mischdauer an, während die Zugspannung reduziert wird. Je mehr adsorbierfähiges Material vorhanden ist, abhängig von der Fragmentierbarkeit und dem erreichbaren Zerkleinerungsgrad für das Material, desto schneller wird auch das Zugspannungsminimum erreicht. Die durch höhere Energieeinträge erzielten höheren Zerkleinerungsgrade führen auch zu einer stärkeren Absenkung der interpartikulären Haftkräfte. Für größere Fallstrecken läßt sich somit das Zugspannungsminimum und damit die maximale Verbesserung der Fließfähigkeit der binären Mischungen nicht nur schneller erreichen, sonder kann auch noch gesteigert werden.

Die variablen Energieeinträge üben einen signifikanten Einfluß auf die fließregulierende Potenz der Nanomaterialien aus. Diese nimmt für alle Materialien mit zunehmendem Energieeintrag zu. Bei Printex® G konnte wahrscheinlich aufgrund der großen inneren Kohäsion eine deutliche Steigerung des fließregulierenden Potentials erst ab einer mittleren Fallhöhe von 14.5cm beobachtet werden. Dagegen fällt der Einfluß der Fallhöhe auf das hydrophobe Aerosil® R 972 sehr gering aus. Die benötigte Energie zur Zerteilung der Agglomerate ist bereits bei Verwendung des Mischzylinders mit kleinster effektiver Fallhöhe von 9.5cm erreicht. Das zeigt, daß die unterschiedliche Fragmentierbarkeit der Nanomaterialien in erster Linie von den wirksamen Haftkräften im Agglomerat abhängig ist. Starke interpartikuläre Haftkräfte bedeuten somit geringe Fragmentierbarkeit und schlechte

fließregulierende Fähigkeiten. Eine komplette Fragmentierung konnte mit den verwendeten Methoden jedoch aufgrund herstellungsbedingter Versinterungen nicht erreicht werden. Auch durch lange Mischzeiten konnten diese nicht zerstört werden. Die beschleunigte Fragmentierung von Nanomaterialien mit schwächerer Agglomeratstabilität, wie zum Beispiel Aerosil R® 972, wirkt sich dabei besonders auf eine schnellere Oberflächenbelegung aus. In der Folge wird auch die kritische Oberflächenbelegung schneller erreicht. Die Mischzeit, die benötigt wird um das Zugspannungsminimum zu erreichen, bestimmt die Leistungsfähigkeit der Nanomaterialien. Letztendlich zeichnen sich somit leicht fragmentierbare Nanomaterialien durch eine gute Leistungsfähigkeit aus.

Die Wirksamkeit der Nanomaterialien läßt sich ebenso zum größten Teil auf die interpartikulären Wechselwirkungen des Nanomaterials zurückführen. Starke interpartikuläre Wechselwirkungen schlagen sich nicht nur in verminderter Fragmentierbarkeit, sondern auch in höheren Zugspannungen nieder. Dies kommt vor allem bei höheren Belegungsdichten zum Tragen, da die Wechselwirkungen zwischen den Nanomaterialien einen signifikanten Beitrag zur Gesamtwechselwirkung leisten. Das konnte durch die mittels AFM bestimmten Adhäsionskräfte der gecoateten Maisstärke bestätigt werden. Die so bestimmten Adhäsionskräfte zeigen den gleichen Trend wie die Zugspannungsmessungen. Anhand von Messungen komplett umhüllter Maisstärke konnte gezeigt werden, daß auch die Oberflächenbeschaffenheit der Rauhigkeiten und die elektrostatischen Eigenschaften einen Einfluß auf die Zugspannungsreduktion ausüben. Der Einfluß der Oberflächenrauhigkeiten auf die Wirksamkeit der Nanomaterialien zeigt sich auch durch die Steigerung der Energieeinträge. Die mit zunehmendem Energieeintrag erreichte stärkere Zerteilung der Agglomerate führt zu einer weiteren Absenkung des Zugspannungsminimums. Die Untersuchung der fraktalen Dimension dieser Oberflächenrauhigkeiten könnte weitere Erkenntnisse über deren Einfluß auf die Wirksamkeit von Nanomaterialien liefern.
Einen weiteren Faktor, der zur Wirksamkeit der Nanomaterialien beitragen sollte, stellt die Materialhärte dar. Diese ist vermutlich für die während des Mahl- und Mischvorgangs entstehenden Abplattungen verantwortlich und damit letztendlich für den Wiederanstieg der interpartikulären Kontaktfläche. Eine genaue Untersuchung dieser Eigenschaft konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt werden und sollte Ziel näherer Untersuchung in zukünftigen Arbeiten sein.
Anhand der Beobachtungen in dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Wirksamkeit und die Leistungsfähigkeit von Nanomaterialien von verschiedenen Faktoren abhängen. Die

Leistungsfähigkeit ist abhängig von der Fragmentierbarkeit der jeweiligen Nanomaterialien. Je schneller die Agglomerate zerteilt werden können, desto schneller werden auch die kritische Oberflächenbelegung und damit das Zugspannungsminimum erreicht. Die Fragmentierung kann durch höhere Energieeinträge gesteigert werden. Das konnte durch Variation der Fallstrecken und der damit verbundenen unterschiedlichen Krafteinwirkung auf die Nanomaterial-Agglomerate bewiesen werden. Um die Fragmentierung der Nanomaterialien miteinander vergleichen zu können wurde eine Fragmentierungskinetik erster Ordnung als Modell zugrunde gelegt und daraus eine Fragmentierungskonstante F_k berechnet. Für Nanomaterialien, wie Aerosil® R 972, die schon bei geringem Energieeintrag eine sehr gute Fragmentierung aufweisen liegen die experimentell ermittelten Adsorbatgrößen für die untersuchten Fallhöhen eng nebeneinander. Entsprechend weisen gut fragmentierbare Nanomaterialien eine niedrige Fragmentierungskonstante auf. Die Korrelation der Fragmentierungskonstante mit der Leistungsfähigkeit der Nanomaterialien für alle Fallhöhen läßt den eindeutigen Schluß zu, daß die Leistungsfähigkeit der Nanomaterialien von deren Fragmentierbarkeit abhängig ist.

Zusammenfassend kann geschlossen werden, daß die in den Agglomeraten auftretenden Wechselwirkungen, die Größe der Agglomerate und deren Adsorptionsrate die bestimmenden Faktoren der Fließeigenschaften von Pulvern sind. Diese sind verantwortlich für die Fragmentierung der Nanomaterialien und der dadurch erreichten Oberflächenbelegung der Schüttgutpartikel. Die beschaffenheit der Oberflächenrauhigkeit wiederum bewirkt eine Absenkung der Zugspannung, welche mit einer makroskpischen Verbesserung der Fließfähigkeit der kohäsiven Schüttgüter einhergeht. Das untersuchte Aerosil® R 972 zeichnet sich durch eine schnelle Fragmentierung und damit durch eine hohe Leistungsfähigkeit aus. Der hydrophobe Charakter und damit die Reduktion der Haftkräfte auf van-der-Waals-Wechselwirkungen sowie der hohe Fragmentierungsgrad führen zu einer hohen Wirksamkeit des Materials. Diese Eigenschaften bieten eine gute Basis zur Entwicklung weiterer hochpotenter Materialien.

8. Summary

The main goal of the presented study was the investigation of factors that influence the efficiency and the effectiveness of nano-scaled flow conditioners. For this, one representative of each of the four main groups of nano-materials was used.
In order to perform the required experiments, further optimization of the method had to be accomplished. It could be shown that custom made software, controlling the tensile-strength tester, allows significant increase in both accuracy and precision of the method.
This software allows the accurate setting of a defined preload during the experiment. In general, this causes less solidification of the binary mixtures and therefore yields lower tensile strengths. Consequently, reproducibility of experiments and an increase in the accuracy were achieved. Furthermore, this way the standard error in the measurements is reduced, which, in turn, results in an increase of the precision of this method
In addition, the software-controlled procedure for the first time allows documentation of the entire tensile-strength measurement. Already the slope of theses curves (and therefore the depth of immerse) of the various nano-materials can be used for characterization of their flow-regulating properties. The slopes can also be correlated with the efficiency of the corresponding nano-material. Possibly, conclusion regarding the physicochemical character of the nano-scaled materials can be drawn based on these observations. Further experiments focusing on the immersion process during the measurement are suggested, to allow generalization of these results.

In the presented study, a quantification of the inter-particular forces was accomplished by tensile-strength and atomic force microscopy measurements. After comminution during the grinding and mixing procedure, nano-material is adsorbed on the surface of corn starch particles, where they are considered to be an artificial surface roughness. They are capable to reduce the inter-particular forces between the bulk solid particles. In order to explain the exact mode of action of the flow-conditioners, binary mixtures were blended for various times. By tensile-strength measurements for each sample the force is determined that is required to separate a fixed powder layer from the bulk sample. Atomic force images additionally allowed determination of size, structure, and number of adsorbed nano-materials.

In another approach, the stability of nano-material agglomerates was determined, by varying the force acting on the material. This was accomplished by variation of the effective falling distance of the binary mixtures during blending. This sort of quantification of the flow-conditioning properties allows direct correlation with the material's efficiency and thus is an important parameter in nano-material research. Furthermore, forces acting between two corn starch particles, each entirely covered with nano-material agglomerates, were directly measured by atomic force microscopy. This allowed conclusions on the effectiveness of nano-scaled flow conditioners.

In agreement with the working hypothesis, it could be shown that tensile-strength measurements are characteristic for different binary mixtures, consisting of corn starch and 0.2% (m/m) nano-material. The majority of tensile-strength measurements curves resemble a U-shape, which can be diverted into three different phases, depending on the blending time:
In the first, inter-particular forces decrease with increasing mixing time until a tensile-strength minimum σ_{min} is reached. This minimum indicates the time of optimal flow-conditions. The time t_{min} required to reach the minimum defines the efficiency of the flow-conditioner.
This decrease of tensile-strength is followed by a plateau with constant tensile-strength in the second phase. Reaching a critical surface coverage Θ_{krit} at the minimum of tensile-strength, the small distance between the adsorbed nano-material agglomerates does not allow any direct contacts between the corn starch particles. Further adsorption of nano-material therefore does not influence the tensile-strength measurements. This is in good agreement with the 3-point-contact model by K. Meyer. Atomic force images of the samples of this second phase show a structural variation of the adsorbed particles. It was observed that with increasing blending time a flattening of the adsorbed particles occurs, which in turn increases the contact area.
In the third phase of the measurement curve, an increase in the tensile-strength was observed for the majority of nano-particles used. In general, for hydrophilic representatives this increase is stronger than for hydrophobic materials. At the same time, a deterioration of the flow ability of the binary mixtures occurs. At the time of increase of tensile strength, the surface of the starch particle is almost entirely covered by nano-material and the flow-conditioners lost their function as surface roughness to the biggest part. Even though further adsorption of nano-material reduces direct forces between corn starch particles inter-particular forces between nano-material particles of different starch particles increase. In addition, the flattening of adsorbed particles affects the increase in tensile strength.

The efficiency and effectiveness determined by this analysis allows characterization and classification of the potency of the flow-conditioners.

The energy input during the blending process was varied by the use of different sized mixing cylinders. It was observed that was increasing cylinder size, the potency of the flow-conditioners increases. This shows that the flow-conditioning potency of nano-materials strongly depends on blending conditions such as rotation rate of the Turbular-mixer or the size of the mixing cylinder.
The hydrophobic Aerosil® R 972 only shows little agglomerate-stability, while it has the highest flow-conditioning potency of the investigated nano-materials. Highest fragmentation is already reached for the smallest forces acting on the particles, thus an increase of force neither affects fragmentation nor flow-conditioning potency. Therefore this nano-material, shows a low fragmentation constant F_k and a high efficiency. Aeroxide® Alu C has an electro-static charge and therefore shows high adsorption rates. This positively affects the flow-conditioning potency. By additionally breaking hydrophilic bonds, with increasing energy input, the potency further increases. For this reason, highest increase in the flow-conditioning potency is found for nano-materials showing high inter-particular forces, such as Aerosil® 200 and Printex® G, by overcoming these forces with higher energy inputs. Fragmentation of nano-materials with high inter-particular forces depends much stronger on the energy input than materials showing weak inter-particular forces. Consequently, these materials show high fragmentation constants and only little flow-conditioning efficiency. Therefore, such nano-materials are not suited to optimally reduce flow-conditions of cohesive powders.

Alteration of the forces acting on the agglomerates during the blending process yielded different fragment sizes. Higher energy inputs, caused by increasing the falling distances in the mixing cylinders, resulted in higher fragmentation of all nano-material agglomerates. The corresponding fragmentation is strongly correlated with the physicochemical properties of the specific nano-material. For instance, Aerosil® 200 is a hydrophilic material, which can establish hydrogen-bonds between the primary particles of the agglomerates. Consequently, this results in a higher agglomerate stability than in hydrophobic materials, such as Aerosil® R 972, where the weak inter-particular bonding is mainly determined by van-der-Waals bonds. These different agglomerate-stabilities are mirrored in the higher fragmentation obtained for Aerosil® R 972 in comparison to Aerosil® 200.

The fragmented nano-material agglomerates are adsorbed to the corn starch during the grinding and blending process. Due to this adsorption, the surface roughness of the starch particles increases with blending time, while the tensile strength decreases.
The amount of absorbable material present during the blending process depends on material properties, such as fragmentation rate and fragment size. This defines the time required to reach minimal tensile-strength. Additionally, increased fragmentation due to higher energy inputs causes a stronger decrease in inter-particular forces. Therefore, the minimum in tensile-strength and, consequently, the maximal improvement of flow-conditions of binary mixtures, is reached faster and can even be increased.

Increasing the energy input significantly increases the flow-regulating potency of the nano-materials. Due to the high inter-particular forces of Printex® G, this effect could only be observed for falling distances higher than 14.5cm. Aerosil® R 972 in turn, merely shows this effect, as the small inter-particular forces are already overcome at the smallest falling distance of 9.5cm used in this study. This strongly suggests that the different degrees of fragmentation of agglomerates primarily depend on the inter-particular forces within the nano-material agglomerates. Consequently, strong inter-particular forces result in a small degree of fragmentation and limited flow-conditioning properties. Fragmentation of agglomerates down to primary particles, however, could not be accomplished for any of the nano-materials used. This, most likely, is due to sinter bridges within the nano-materials created during the fabrication process. Even for long blending times, these chemical bonds could not be broken.
A faster fragmentation of nano-materials showing small inter-particular forces, such as Aerosil R® 972, was found to alow higher adsorption rates. As a consequence, the critical surface coverage, and therefore the minimum in tensile-strength, is reached faster. The time required to reach this minimum defines the effectiveness of the nano-material. For this reason, nano-materials showing high fragmentation also show a high efficiency.

Similarly, the effectiveness of nano-materials depends on the inter-particular forces in the agglomerates. Strong inter-particular forces not only cause reduced fragmentation, they also result in higher tensile-strength. Especially for high coating densities inter-particular forces significantly affect the overall forces acting between the bulk materials. This is supported by atomic force measurements of the adhesion forces of coated corn starch particles, which yielded the same trends as tensile-force measurements. Experiments on corn starch particles entirely covered with nano-material showed that the geometry of the surface roughness and

their electro-static properties of the agglomerates also affect the reduction of tensile-strength. This influence of the surface roughness on the effectiveness of the nano-materials again was observed during variation of the energy input. Due to higher energy input, higher fragmentation of the agglomerates caused a significant decrease in the minimal tensile-strength. Investigation of the fractal dimension of the surface roughness may yield more conclusive results.
Another important factor affecting the effectiveness of nano-materials is the stiffness of the material. Especially the rate of flattening of the absorbents during the grinding and blending process prior to the re-increase in tensile-strength is determined by this material property. Therefore, it is suggested, that the size of the contact area between two coated bulk particles correlates with the material stiffness. Further investigation will be required to verify these preliminary results.

Considering the results of this study it could be shown that both effectiveness and efficiency of nano-materials depend on various factors. The efficiency mainly depends on the fragmentation of the specific nano-materials. With higher fragmentation rates the critical coating density, i.e. the minimum in tensile-strength, is reached faster. Fragmentation rate can be increased by increasing the energy input during the blending process. This was shown by variation of the falling distance and therefore the different forces acting on the nano-material agglomerates. A first order fragmentation kinetic was introduced, which allows extraction of a fragmentation constant F_k, to compare fragmentation properties of different nano-materials. Nano-materials, such as Aerosil® R 972, with high fragmentation already for low energy inputs in general show similar adsorbent sizes for different falling distances. Thus, nano-materials showing high fragmentation have a low fragmentation constant. Correlation of the fragmentation constant with the efficiency of the nano-material unambiguously shows dependence between fragmentation and efficiency of nano-materials.
In conclusion, it can be stated that the size and the adsorption rate of nano-material agglomerates, as well as their inter-particular forces determine the flow conditioning properties of cohesive powders. High fragmentation rates indicate high efficiency of the nano-material, as it was found for Aerosil R 972. Similarly, small inter-particular forces in the agglomerates, such as van-der-Waals forces, and high fragmentation indicate high effectiveness of nano-materials. It is these properties that form the basis for the development of new highly potent nano-materials.

9. Anhang

9.1. Daten der Zugspannungsmessungen

Aerosil® 200

Mischdauer t [min]	V= 200 ml h=9.5 cm	V= 250 ml h= 10.5 cm	V= 500 ml h= 14.5 cm	V= 1000 ml h= 20.5 cm
0	44.3 ± 3.8	44.3 ± 3.8±	44.3 ± 3.8	44.3 ± 3.8
1	25.5 ± 4.1	22.3 ± 5.4	21.3 ± 2.7	15.5 ± 1.8
2	24.0 ± 2.6	16.9 ± 1.3	14.9 ± 1.6	13.9 ± 1.8
4	22.5 ± 3.9	15.1 ± 1.6	13.8 ± 1.6	9.5 ± 2.4
6	20.1 ± 2.4	12.9 ± 1.7	11.6 ± 1.3	8.2 ± 1.2
10	20.1 ± 5.1	12.7 ± 1.5	10.2 ± 1.7	8.1 ± 1.5
12	19.9 ± 3.0	11.5 ± 1.6	9.2 ± 2.2	7.7 ±1
15	19.5 ± 2.3	11.9 ± 2.1	9.0 ± 2.2	7.8 ± 1.2
30	19.4 ± 2.0	11.1 ± 1.4	8.2 ± 2.0	7.9 ± 1.8
60	19.1 ± 1.7	11.8 ± 1.8	8.2 ± 2.3	7.5 ± 1.4
120	17.8 ± 1.9	12.4 ± 1.4	8.8 ± 1.9	7.5 ± 1.7
180	18.0 ± 1.6	12.4 ± 2.1	8.6 ± 2.4	7.2 ± 2.7
360	17.7 ±2.0	11.1 ± 1.8	8.8 ± 1.7	7.4 ± 2.6
720	20.1 ± 1.9	11.5 ± 1.6	7.9 ± 1.0	10.5 ± 2.6
1440	24.0 ± 2.2	11.7 ± 2.0	8.9 ± 1.7	14.4 ± 2.7
2880	26.4 ± 2.4	12.9 ± 2.0	17.4 ± 3.6	23.3 ± 3.2
4320	26.5 ± 2.7	15.7 ± 3.2	23.6 ± 3.6	31.6 ± 3.6

Tab. a: Daten der Zugspannungsverläufe der binären Mischungen aus Maisstärke und 0.2 % Aerosil® 200 (V =Volumen des Mischzylinders, h = effektive Fallstrecke)

Aerosil® R 972

Mischdauer t [min]	V= 200 ml h=9.5 cm	V= 250 ml h= 10.5 cm	V= 500 ml h= 14.5 cm	V= 1000 ml h= 20.5 cm
0	44.3 ± 3.8	44.3 ± 3.8±	44.3 ± 3.8	44.3 ± 3.8
1	8.9± 0.9	7.3 ± 1.2	7.8 ± 1.4	4.4 ± 1.1
2	6.3 ± 0.8	5.8 ± 0.9	6.6 ± 1.6	3.3 ± 0.7
4	4.4 ± 0.7	5.0 ± 0.5	4.5 ± 1.3	3.1 ± 0.8
6	4.7 ± 0.9	4.4 ± 0.7	3.9 ± 0.9	3.4 ± 0.6
10	3.6 ± 0.6	3.8 ±0.6	4.1 ± 1.2	3.5 ± 0.6
12	3.9 ± 0.6	3.8 ± 0.6	4.0 ± 0.8	3.3 ± 0.7
15	3.9 ± 0.8	3.8 ± 1.0	4.1 ± 0.8	3.4 ± 0.6
30	3.7 ± 0.9	3.7 ±0.9	3.9 ± 0.9	3.3 ± 0.9
60	3.7 ± 1.4	3.8 ± 0.8	4.2 ± 1.0	3.5 ± 0.6
120	3.6 ± 1.2	3.8 ± 0.6	4.4 ± 1.0	3.4 ± 0.7
180	3.9 ± 0.9	3.8 ± 0.7	4.3 ± 0.9	3.5 ± 0.6
360	4.1 ± 1.0	3.8 ±.0.7	4.4 ± 1.0	3.5 ± 0.7
720	4.7 ± 1.3	3.8 ± 0.8	4.0 ± 0.7	4.2 ± 1.1
1440	4.5 ± 1.3	3.8 ± 0.9	7.5 ± 2.9	6.9 ± 2.3
2880	7.3 ± 2.0	7.5 ± 2.3	8.0 ± 2.9	8.1 ± 1.6
4320	8.7 ± 1.1	9.6 ± 2.6	9.4 ± 2.3	10.4 ±2.0

Tab. b: Daten der Zugspannungsverläufe der binären Mischungen aus Maisstärke und 0.2 % Aerosil® R 972 (V =Volumen des Mischzylinders, h = effektive Fallstrecke)

Aeroxide® Alu C

Mischdauer t [min]	V= 200 ml h=9.5 cm	V= 250 ml h= 10.5 cm	V= 500 ml h= 14.5 cm	V= 1000 ml h= 20.5 cm
0	44.3 ± 3.8	44.3 ± 3.8±	44.3 ± 3.8	44.3 ± 3.8
1	16.5 ± 1.9	17.0 ± 3.0	9.2 ± 1.8	8.0 ± 2.1
2	15.2 ± 1.3	15.4 ± 1.1	7.7 ± 1.4	6.9 ± 2.5
4	10.1 ± 2.0	10.9 ± 2.4	7.8 ± 1.2	4.7 ± 2.5
6	10.0 ± 2.7	7.4 ± 2.3	7.0 ± 1.6	4.4 ± 2.4
10	9.1 ± 2.0	6.9 ± 2.1	6.9 ± 1.6	4.6 ± 2.7
12	9.0 ± 1.9	5.3 ± 2.8	5.7 ± 2.0	2.4 ± 0.9
15	7.7 ±2.2	5.3 ± 1.4	4.3 ± 1.7	2.9 ± 1.0
30	7.4 ± 2.5	3.4 ± 1.7	2.4 ± 0.9	2.1 ± 0.8
60	5.1 ± 1.5	2.3 ± 0.7	2.6 ± 1.2	2.4 ± 1.0
120	4.5 ± 1.6	2.2 ± 0.7	2.3 ± 0.7	2.5 ± 1.0
180	3.7 ± 1.2	2.3 ± 0.5	2.1 ± 0.5	2.6 ± 1.4
360	3.4 ± 1.5	2.3 ± 1.1	1.5 ± 0.3	2.5 ± 0.8
720	3.2 ± 1.0	2.3 ± 1.2	1.6 ± 0.4	2.0 ± 0.7
1440	3.4 ± 1.0	2.6 ± 1.0	2.7 ± 0.7	2.5 ± 0.8
2880	3.4 ± 1.2	2.9 ± 1.0	2.7 ± 0.9	2.7 ± 0.9
4320	3.5 ± 1.4	3.9 ± 1.7	3.0 ± 0.8	4.5 ± 1.6

Tab. c: Daten der Zugspannungsverläufe der binären Mischungen aus Maisstärke und 0.2 % Aeroxide® Alu C (V =Volumen des Mischzylinders, h = effektive Fallstrecke)

Printex® G

Mischdauer t [min]	V= 200 ml h=9.5 cm	V= 250 ml h= 10.5 cm	V= 500 ml h= 14.5 cm	V= 1000 ml h= 20.5 cm
0	44.3 ± 3.8	44.3 ± 3.8±	44.3 ± 3.8	44.3 ± 3.8
1	35.0 ± 2.4	35.7 ± 3.5	35.3 ± 6.4	26.0 ± 3.8
2	34.6 ± 1.8	33.4 ± 2.9	29.9 ± 5.1	21.0 ± 2.4
4	33.0 ± 1.8	31.7 ± 3.3	23.6 ± 3.9	21.2 ± 1.9
6	33.6 ± 2.6	31.9 ± 2.6	24.3 ± 4.2	20.7 ± 1.9
10	33.5 ± 2.2	31.4 ± 2.2	18.7 ± 4.9	20.9 ± 1.8
12	33.1 ± 1.6	31.5 ± 2.2	19.3 ± 4.7	19.1 ± 3.3
15	32.6 ± 1.1	31.6 ± 1.4	19.6 ± 4.0	17.5 ± 1.6
30	32.2 ± 1.5	31.3 ± 1.8	18.9 ± 6.3	17.1 ± 2.0
60	31.7 ± 1.3	30.3 ± 1.7	15.6 ± 2.6	12.9 ± 2.9
120	28.3 ± 1.8	28.1 ± 2.6	11.1 ± 3.1	10.2 ± 3.0
180	27.2 ± 1.8	28.1 ± 2.5	11.5 ± 1.4	9.3 ± 2.4
360	27.2 ± 2.4	27.4 ± 2.5	10.6 ± 1.8	9.3 ± 1.7
720	22.7 ± 2.5	22.3 ± 3.3	10.6 ± 1.3	7.7 ± 1.9
1440	18.0 ± 1.8	16.7 ± 1.4	9.1 ± 2.5	7.8 ± 2.9
2880	16.5 ± 1.6	15.9 ± 1.2	6.7 ± 1.6	6.6 ± 1.8
4320	16.1 ± 2.1	14.8 ± 2.1	6.7 ± 1.3	6.6 ± 1.3

Tab. d: Daten der Zugspannungsverläufe der binären Mischungen aus Maisstärke und 0.2 % Printex® G (V =Volumen des Mischzylinders, h = effektive Fallstrecke)

Zugspannungsdaten der Optimierung

	Manuelle Meßtechnik	**Softwaregesteuerte Anlage**
Mischdauer t [min]	**Zugspannung σ [Pa]**	**Zugspannung σ [Pa]**
0	52.7 ±7.4	44.3 ±3.8
1	24.8 ±2.3	21.3± 2.7
2	18.2 ±1.8	14.9 ±1.6
4	13.9 ±2.3	13.8 ±1.6
6	13.9 ±1.1	11.6 ±1.3
10	9.1 ±1.5	10.2 ±1.7
12	9.0 ±2.7	9.2 ±2.2
15	9.1 ±2.6	9.0 ±1.6
30	8.1 ±2.6	8.2 ±2.0
60	7.2 ±3.1	8.2 ±2.3
120	8.0 ±2.9	8.8 ±1.9
180	9.2 ±3.7	8.6 ±2.4
360	7.9 ±4.0	8.8 ±1.7
720	5.4 ±3.1	7.9 ±1.0
1440	8.8 ±3.8	8.9 ±1.7
2880	16.0 ±4.0	17.4 ±3.6
4320	28.2 ±5.2	23.6 ±3.6

Tab. e: Zugspannungsdaten der binären Mischung aus Aerosil® 200 0.2% (m/m) und Maisstärke Cerestar® zum Vergleich der manuellen Meßtechnik mit dem automatischen Programmablauf

Daten zur gemessenen Vorlast der Zugspannung

Mischdauer t [min]	0	1	2	4	6	10	12	15	30
gemessene Vorlast G_v[g]	0.614	0.603	0.602	0.602	0.602	0.602	0.602	0.602	0.604
Fehler in der Vorlast	0.014	0.004	0.004	0.005	0.003	0.003	0.003	0.003	0.005

Mischdauer t [min]	120	180	360	720	1440	2880	4320
gemessene Vorlast G_v[g]	0.604	0.603	0.605	0.606	0.608	0.607	0.604
Fehler in der Vorlast	0.007	0.005	0.009	0.006	0.007	0.006	0.005

Tab. f: Überblick der Mittelwerte der gemessenen Vorlast G_V über den gesamten Mischbereich und der entsprechenden Abweichungen von der theoretischen Vorlast von -0.6g.

9.2. Daten der relativen Oberflächenbelegung Θ_{rel}

Aerosil® 200

Mischdauer t [min]	Θ_{rel} [%] h= 9.5 cm	Θ_{rel} [%] H= 10.5 cm	Θ_{rel} [%] H= 14.5 cm	Θ_{rel} [%] H= 20.5 cm
2	1.02 ± 0.18	2.34 ± 0.40	3.39 ± 0.87	8.23 ± 1.14
30	2.96 ± 0.68	4.08 ± 0.43	5.20 ± 0.85	10.04 ± 1.83
120	4.55 ± 0.52	9.73 ± 0.63	15.99 ± 1.86	18.16 ± 1.33

Tab. g: Relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} mit Aerosil® 200-Adsorbaten für verschiedene Mischdauern t und Fallstrecken h

Aerosil® R 972

Mischdauer t [min]	Θ_{rel} [%] h= 9.5 cm	Θ_{rel} [%] H= 10.5 cm	Θ_{rel} [%] H= 14.5 cm	Θ_{rel} [%] H= 20.5 cm
2	7.84 ± 0.85	5.98 ± 0.71	8.73 ± 1.52	11.85 ± 1.16
30	7.34 ± 1.28	6.91 ± 1.00	10.78 ± 2.19	12.36 ± 1.72
120	8.89 ± 0.92	9.66 ± 1.57	11.85 ± 1.79	13.74 ± 2.67

Tab. h: Relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} mit Aerosil® R 972-Adsorbaten für verschiedenen Mischdauern t und Fallstrecken h.

Aeroxide® Alu C

Mischdauer t [min]	Θ_{rel} [%] h= 9.5 cm	Θ_{rel} [%] H= 10.5 cm	Θ_{rel} [%] H= 14.5 cm	Θ_{rel} [%] H= 20.5 cm
2	4.73 ± 0.69	4.81 ± 0.48	8.09 ± 0.57	10.29±1.15
30	5.19 ± 0.92	6.72 ± 0.96	9.25 ± 1.59	11.69±2.52
120	8.55 ± 1.25	19.15±2.43	14.86±2.68	20.11±3.07

Tab. i: Relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} mit Aeroxide® Alu C-Adsorbaten für verschiedenen Mischdauern t und Fallstrecken h

Printex® G

Mischdauer t [min]	Θ_{rel} [%] h= 9.5 cm	Θ_{rel} [%] H= 10.5 cm	Θ_{rel} [%] H= 14.5 cm	Θ_{rel} [%] H= 20.5 cm
2	5.7 ± 0.98	6.49 ± 1.05	5.35 ± 0.82	7.40 ± 0.90
30	9.44 ± 1.83	9.37 ± 1.47	8.18 ± 1.50	8.73 ± 1.58
120	5.47 ± 1.30	4.75 ± 0.50	6.67 ± 0.67	7.33 ± 0.83

Tab. j: Relative Oberflächenbelegung Θ_{rel} mit Printex® G-Adsorbaten für verschiedenen Mischdauern t und Fallstrecken h

9.3. Daten zu Durchmesser d, Anzahl A und Fragmentierung F_G der Nanomaterialien

Aerosil® 200- Mischzeit 2min

Fallstrecke h [cm]	Adsorbat-durchmesser d [nm]	Standard-fehler von d	Adsorbat-anzahl A	Standard-fehler von A	Fragmentierungsgrad FG [-]
9.5	161 ± 40	± 8	2 ± 1	± 0.3	0.1
10.5	122 ± 34	± 7	8 ± 4	± 1	0.315
14.5	111 ± 29	± 8	14 ± 13	± 3	0.376
20.5	105 ± 25	± 6	38 ± 12	± 3	0.41

Tab. k: Durchmesser d und Anzahl A der Aerosil® 200- Adsorbate für eine Mischzeit t von 2min mit entsprechenden Fehlern.

Aerosil® 200- Mischzeit 30 min

Fallstrecke h [cm]	Adsorbat-durchmesser d [nm]	Standard-fehler von d	Adsorbat-anzahl A	Standard-fehler von A	Fragmentierungsgrad FG [-]
9.5	112 ± 38	± 12	12 ± 5	± 1	0.369
10.5	93 ± 16	± 3	24 ± 7	± 2	0.477
14.5	67 ± 15	± 5	59 ± 15	± 4	0.623
20.5	58 ± 18	± 5	152 ± 36	± 9	0.674

Tab. l: Durchmesser d und Anzahl A der Aerosil® 200- Adsorbate für eine Mischzeit t von 30min mit entsprechenden Fehlern..

Aerosil® 200- Mischzeit 120min

Fallstrecke h [cm]	Adsorbat-durchmesser d [nm]	Standard-fehler von d	Adsorbat-anzahl A	Standard-fehler von A	Fragmentierungsgrad FG [-]
9.5	91 ± 15	± 4	28 ± 7	± 2	0.487
10.5	86 ± 9	± 2	67 ± 12	± 3	0.516
14.5	76 ± 16	±4	141 ± 28	± 7	0.573
20.5	77 ± 9	±2	156 ± 31	± 8	0.569

Tab. m: Durchmesser d und Anzahl A der Aerosil® 200- Adsorbate für eine Mischzeit t von 120min mit entsprechenden Fehlern..

Aerosil® R 972- Mischzeit 2min

Fallstrecke h [cm]	Adsorbat-durchmesser d [nm]	Standard-fehler von d	Adsorbat-anzahl A	Standard-fehler von A	Fragmentierungsgrad FG [-]
9.5	158 ± 28	± 7	16 ± 5	± 1	0.328
10.5	138 ± 28.	± 7	16 ± 5	± 1	0.413
14.5	139 ± 38	± 8	23 ± 14	± 3	0.409
20.5	111 ± 15	± 3	49 ± 24	± 4	0.528

Tab. n: Durchmesser d und Anzahl A der Aerosil® R 972- Adsorbate für eine Mischzeit t von 2min mit entsprechenden Fehlern.

Aerosil® R 972- Mischzeit 30min

Fallstrecke h [cm]	Adsorbat-durchmesser d [nm]	Standard-fehler von d	Adsorbat-anzahl A	Standard-fehler von A	Fragmentierungsgrad FG [-]
9.5	81 ± 17	± 5	57 ± 22	± 7	0.654
10.5	80 ± 17	± 5	55 ± 13	± 4	0.671
14.5	79 ± 18	± 5	88 ± 50	± 14	0.665
20.5	74 ± 15	± 4	115 ± 33	± 10	0.687

Tab. o: Durchmesser d und Anzahl A der Aerosil® R 972- Adsorbate für eine Mischzeit t von 30min mit entsprechenden Fehlern.

Aerosil® R 972- Mischzeit 120min

Fallstrecke h [cm]	Adsorbat-durchmesser d [nm]	Standard-fehler von d	Adsorbat-anzahl A	Standard-fehler von A	Fragmentierungsgrad FG [-]
9.5	81 ± 12	± 3	69 ± 17	± 5	0.654
10.5	81 ± 21	± 6	75 ± 17	± 5	0.655
14.5	81 ± 17	± 5	92 ± 29	± 8	0.656
20.5	78 ± 15	± 4	115± 70	± 19	0.669

Tab. p: Durchmesser d und Anzahl A der Aerosil® R 972- Adsorbate für eine Mischzeit t von 120min mit entsprechenden Fehlern.

Aeroxide® Alu C- Mischzeit 2min

Fallstrecke h [cm]	Adsorbat-durchmesser d [nm]	Standard-fehler von d	Adsorbat-anzahl A	Standard-fehler von A	Fragmentierungsgrad FG [-]
9.5	119 ± 39	± 8	17 ± 7	± 1	0.331
10.5	99 ± 18	± 3	25 ± 10	± 2	0.444
14.5	85 ± 9	± 2	57 ± 13	± 3	0.522
20.5	79 ± 21	± 4	84 ± 17	± 4	0.556

Tab. q: Durchmesser d und Anzahl A der Aeroxide® Alu C- Adsorbate für eine Mischzeit t von 2min mit entsprechenden Fehlern.

Aeroxide® Alu C- Mischzeit 30min

Fallstrecke h [cm]	Adsorbat-durchmesser d [nm]	Standard-fehler von d	Adsorbat-anzahl A	Standard-fehler von A	Fragmentierungsgrad FG [-]
9.5	72 ± 13	± 4	51 ± 21	± 7	0.594
10.5	72 ± 13	± 4	66 ± 23	± 6	0.594
14.5	67 ± 19	± 5	105 ± 34	± 9	0.522
20.5	69 ± 31	± 7	125 ± 26	± 9	0.615

Tab. r: Durchmesser d und Anzahl A der Aeroxide® Alu C- Adsorbate für eine Mischzeit t von 30min mit entsprechenden Fehlern.

Aeroxide® Alu C- Mischzeit 120min

Fallstrecke h [cm]	Adsorbat-durchmesser d [nm]	Standard-fehler von d	Adsorbat-anzahl A	Standard-fehler von A	Fragmentierungsgrad FG [-]
9.5	72 ± 15	± 4	84 ± 30	± 8	0.593
10.5	70 ± 15	± 4	199 ± 44	± 11	0.607
14.5	72 ± 24	± 6	146 ± 40	± 10	0.596
20.5	80 ± 19	± 5	160 ± 58	± 14	0.552

Tab. s: Durchmesser d und Anzahl A der Aeroxide® Alu C- Adsorbate für eine Mischzeit t von 120min mit entsprechenden Fehlern.

Printex ® G- Mischzeit 2min

Fallstrecke h [cm]	Adsorbat-durchmesser d [nm]	Standard-fehler von d	Adsorbat-anzahl A	Standard-fehler von A	Fragmentierungsgrad FG [-]
9.5	381 ± 82	± 16	2 ± 1	± 0.3	0.075
10.5	332 ± 73	± 15	3 ± 2	± 0.4	0.194
14.5	261 ± 74	± 15	4 ± 2	± 0.4	0.367
20.5	232 ± 40	± 8	7 ± 3	± 0.7	0.437

Tab. t: Durchmesser d und Anzahl A der Printex® G- Adsorbate für eine Mischzeit t von 2min mit entsprechenden Fehlern.

Printex ® G- Mischzeit 30min

Fallstrecke h [cm]	Adsorbat-durchmesser d [nm]	Standard-fehler von d	Adsorbat-anzahl A	Standard-fehler von A	Fragmentierungsgrad FG [-]
9.5	283 ± 43	± 14	6 ± 2	± 1	0.313
10.5	282 ± 66	± 21	6 ± 1	± 0.3	0.316
14.5	244 ± 55	± 14	7 ± 4	± 1	0.409
20.5	252 ± 50	± 14	7 ± 4	± 1	0.39

Tab. u: Durchmesser d und Anzahl A der Printex® G- Adsorbate für eine Mischzeit t von 30min mit entsprechenden Fehlern.

Printex ® G- Mischzeit 120min

Fallstrecke h [cm]	Adsorbat-durchmesser d [nm]	Standard-fehler von d	Adsorbat-anzahl A	Standard-fehler von A	Fragmentierungsgrad FG [-]
9.5	236 ± 57	± 15	5 ± 2	± 1	0.426
10.5	246 ± 36	± 9	4 ± 1	±0.3	0.402
14.5	238 ± 36	± 9	6 ± 2	± 0.4	0.422
20.5	216 ± 41	± 11	8 ± 2	± 0.4	0.476

Tab. v: Durchmesser d und Anzahl A der Printex® G- Adsorbate für eine Mischzeit t von 120min mit entsprechenden Fehlern.

9.4. Daten zur Geometrie der Mischzylinder

Volumen des Mischzylinders [ml]	Fallhöhe h des Mischzylinders (= Diagonale d_0) [cm]	Durchmesser (=a) des Mischzylinders [cm]	Höhe (= b) des Mischzylinders [cm]
200	9.5	5.5	7.75
250	10.5	6.0	8.65
500	14.5	7.5	12.40
1000	20.5	8.5	18.65

Tab. w: Daten zu den geometrischen Abmessungen der verwendeten Mischzylinder

9.5. Definition des Standardfehlers

Der Standardfehler ist als fehler des Mittelwertes definiert und wird wie folgt berechnet

$$S\tan dardfehler = \frac{S\tan dardabweichung}{\sqrt{Einzelmessungen}}$$

10. Literaturverzeichnis

1. Zhu, C., G. Liu, Q. Yu, R. Pfeffer, R.N. Dave, and C.H. Nam, *Sound assisted fluidization of nanoparticle agglomerates*. Powder Technology, 2004. **141**(1-2): p. 119-123.

2. Degussa AG, *Schriftenreihe Pigmente: Hydrophobe Aerosil®-Typen und ihr Einsatz in der Lack-Industrie*, Nummer 18, 2000.

3. Degussa AG, *Schriftenreihe Pigmente: Steuerung der Fließeigenschaften von Lacken mit neuen hydrophoben Aerosil®-Typen*, Nummer 53, 1993.

4. Kumar, M.N.V., M. Sameti, C. Kneuer, A. Lamprecht, and C.M. Lehr, *Polimeric Nanoparticles for Drug and Gene Delivery*. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2004. **9**: p. 1-19.

5. Roy, I., T.Y. Ohulchanskyy, D.J. Bharali, H.E. Pudavar, R.A. Mistretta, N. Kaur, and P.N. Prasad, *Optical tracking of organically modified silica nanoparticles as DNA carriers: a nonviral, nanomedicine approach for gene delivery*. Proc Natl Acad Sci U S A, 2005. **102**(2): p. 279-84.

6. Jordan, A., R. Scholz, P. Wust, H. Schirra, T. Schiestel, H. Schmidt, and R. Felix, *Endocytosis of dextran and silan-coated magnetite nanoparticles and the effect of intracellular hyperthermia on human mammary carcinoma cells in vitro*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999. **194**(1-3): p. 185-196.

7. Moghimi, S.M., A.C. Hunter, and J.C. Murray, *Nanomedicine: current status and future prospects*. Faseb J, 2005. **19**(3): p. 311-30.

8. Tan, S.B. and J.M. Newton, *Powder flowability as an indication of capsule filling performance*. International Journal of Pharmaceutics, 1990. **61**(1-2): p. 145-155.

9. Tasic Lj., M.P.-H., K., *Certain rheologycal behaviour of paracetamol solid dispersion powder*. Boll. Chim. Farmaceutico, 1996. **135**: p. 401-408, H.7.

10. Velasco, M.V., A. Munoz-Ruiz, M.C. Monedero, and M.R. Jiménez-Castellanos, *Study of flowability of powders. Effect of the addition of lubricants*. Drug developement and industrial pharmacy, 1995. **21**: p. 2385-91, H. 20.

11. Li, Q., V. Rudolph, B. Weigl, and A. Earl, *Interparticle van der Waals force in powder flowability and compactibility*. International Journal of Pharmaceutics, 2004. **280**(1-2): p. 77-93.

12. McCarthy, J.J., *Micro-modeling of cohesive mixing processes*. Powder Technology, 2003. **138**(1): p. 63-67.

13. Mei, R., J.F. Klausner, H. Shang, and E. Kallman, *On the improved flowability of cohesive powders by coating with fine particles*. Processing and Handling of Powders and Dusts, 1997: p. 225-236.

14. Lubner, G. and G. Ricciardiello, *influence of flow promoting agents on the flow properties of mixtures of powders and on the physical properties of the resulting tablets*. Boll. Chim. Farmaceutico, 1977. **116**: p. 40-52, H1.

15. Autumn, K. and A.M. Peattie, *Mechanism of adhesion in geckos*. Integr. Comp. Biol., 2002. **42**: p. 1081-1090.

16. Autumn, K., M. Sitti, Y.A. Liang, A.M. Peattie, W.R. Hansen, S. Sponberg, T.W. Kenny, R. Fearing, J.J. Israelachvilli, and R.J. Full, *Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2002. **99**: p. 12252-12256.

17. Kesel, A.B., A. Martin, and T. Seidl, *Adhesion measurements on the attachment devices of the jumping spider Evarcha arcuata*. Journal of Experimental Biology, 2003. **206**(16): p. 2733-2738.

18. Kesel, A.B., A. Martin, and T. Seidl, *Getting a grip on spider attachment:an AFM approach to microstructure adhesion in arthropods*. Smart Material and Structures, 2004. **13**(3): p. 512-518.

19. Kawashima, Y., T. Serigano, T. Hino, H. Yamamoto, and H. Takeuchi, *Effect of surface morphology of carrier lactose on dry powder inhalation property of pranlukast hydrate*. International Journal of Pharmaceutics, 1998. **172**(1-2): p. 179-188.

20. Sindel, U., *Messung interpartikulärer Haftkräfte mittels Rasterkraftmikroskopie*, Dissertation, 1999, Universität Würzburg.

21. Hayati, I. and M. Roberts, *Taking a powder*. The chemical engineer, 1995. **588**: p. 14-15.

22. Molerus, O., *Schüttgutmechanik*. 1985, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.

23. Rietma, K., *Powders, what are they?* Powder Technology, 1984. **17**: p. 5-23.

24. Kroy, K., S. Fischer, and B. Obermayer, *The shape of barchan dunes*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2005(14): p. S1229-S1235.

25. Kroy, K., G. Sauermann, and H.J. Herrmann, *Minimal Model for Sand Dunes*. Physical Review Letters, 2002. **88**(5): p. 054301-4.

26. Schubert, H., *Food Particle Technology. Part I: Properties of Particles and Particulate Food System*. Journal of Food Ingeneering, 1987. **6**: p. 1-32.

27. Huber, G. and K.-E. Wirth, *Electrostatically supported surface coating of solid particles in liquid nitrogen for use in Dry-Powder-Inhalers*. Powder Technology, 2003. **134**(3): p. 181-192.

28. Podczeck, F., *Rheological studies of the physical properties of powders usec in capsule filling*. Pharmaceutical Technology Europe, 1999. **11**: p. 16, 18, 20-21, 24.

29. Freeman, R., *Processing powders- understanding flowability*. Paint and Resin Times, 2002. **1**(5): p. 18-19.

30. Götzinger, M. and W. Peukert, *Particle Adhesion Force Distributions on Rough Surfaces*. Langmuir, 2004. **20**: p. 5298-5303.

31. Husemann, K., D. Höhne, and U. Schünemann, *The influence of fine partikle content on the flow properties of coarse bulk solids*. Aufbereitungs-Technik, 1994. **35**: p. 61-64.

32. Schulze, D., *Zur Fließfähigkeit von Schüttgütern-Definition und Meßverfahren*. Chem.-Ing.-Tech., 1995. **1**: p. 60-68.

33. Klein, K., *Principles and applications of silic acid prepared by flame hydrolysis IV. Aerosil for improvement of the flow behaviour of powders.* Die chemisch-technische Industrie, 1968. **64**(24): p. 849-58.

34. Jonat, S., S. Hasenzahl, M. Drechsler, P. Albers, K.G. Wagner, and P.C. Schmidt, *Investigation of compacted hydrophilic and hydrophobic colloidal silicon dioxides as glidants for pharmaceutical excipients*. Powder Technology, 2004. **141**(1-2): p. 31-43.

35. Jones, T.M. and N. Pilpel, *Some physical properties of lactose and magnesia*. J. Pharm. Pharmacol., 1965. **17**: p. 440-448.

36. Kaye, B., H., J. Gratton-Liimatainen, and J. Lloyd, *The effect of flowagents on the rheology of a plastic powder*. Part. Part. Syst. Charact., 1995. **12**: p. 194-197.

37. Kaye, B., H., J. Gratton-Liimatainen, and J. Lloyd, *Fraktal Dimensions in Data Space; New Descriptors for Fineparticle Systems*. Particle ans Particle System Characterization, 1993. **10**(49): p. 191-200.

38. Sucker, H., P. Fuchs, and P. Speiser, *Pharmazeutische Technologie*. 1991, Stuttgart: Georg Thieme Verlag.

39. Jenike, A.W., *Storage and flow of solids*. Engin. Exp. Station Bull, 1964. **123**.

40. Guerin, E., P. Tchoreloff, B. Leclerc, D. Tanguy, M. Deleuil, and G. Couarraze, *Rheological characterization of pharmaceutical powders using tap testing, shear cell and mercury porosimeter*. International Journal of Pharmaceutics, 1999. **189**(1): p. 91-103.

41. Podczeck, F., J.M. Newton, and M.B. James, *Adhesion and friction between powders and polymer or aluminium surfaces determined by a centrifuge technique*. Powder Technology, 1995. **83**(3): p. 201-209.

42. Weigand, J., *Einfluß der Partikelgröße auf das Fließverhalten von pharmazeutischen Schüttgütern*, Dissertation, 1998, Universität Würzburg.

43. Kretzler, K., *Eine neue Methode zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Schüttgütern*, Dissertation, 2002, Universität Würzburg.

44. Iles, C.M., *Innovation in the measurement of powder flow*. Récents progrès en génie des procédés, 2001. **15**(77): p. 545-550.

45. Winopal Forschungsbedarf GmbH, *Powder Flow Analyser*, www.winopal.com/Pulver_Rheometer/pulver_rheometer.html, 2003.

46. Schweiger, A., *Untersuchungen zum Fließverhalten feinkörniger Schüttgüter*, Dissertation, 1998, Universität Würzburg.

47. Anstett, I., *Untersuchungen zur Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln auf partikulärer Ebene*, Dissertation, 2001, Universität Würzburg.

48. Ducker, W.A., T.J. Senden, and M.R. Pashley, *Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope*. Nature, 1991. **353**: p. 239-241.

49. Louey, M.D., P. Mulvaney, and P.J. Stewart, *Characterisation of adhesional properties of lactose carriers using atomic force microscopy*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2001. **25**: p. 559-567.

50. Sindel, U. and I. Zimmermann, *Measurement of interaction forces between individual powder particles using an atomic force microscop*. Powder Technology, 2001. **117**: p. 247-254.

51. Chow, T.S., *Nanoadhesion between Rough Surfaces*. Physical Review Letters, 2001. **86**: p. 4592-4595.

52. Li, T. and K. Park, *Fractal Analysis of Pharmaceutical Particles by Atomic Force Microscopy*. Pharmaceutical Research, 1998. **15**(8): p. 1222-1232.

53. Pahl, M.H. and R. Wicke, *Haftkräfte in kompaktierten Schüttgütern*. Aufbereitungs-Technik, 1988. **7**: p. 371-380.

54. Yu, A.B., C.L. Feng, R.P. Zou, and R.Y. Yang, *On the relationship between porosity and interparticle forces*. Powder Technology, 2003. **130**(1-3): p. 70-76.

55. Visser, J., *Van der Waals and other cohesive forces affecting powder fluidization*. Powder Technology, 1989. **58**(1): p. 1-10.

56. Zimmermann, I., *Pharmazeutische Technologie*. 1998, Berlin, Heidelberg, New York: Springer -Verlag.

57. Tabor, D., *Attractive Surface Forces*. Royal Society of Chemistry-Special publication, 1982. **43**: p. 23-46.

58. Krupp, H., *Particle adhesion - theory and experiment*. Adv. Colloid Interface Sci., 1967. **1**: p. 111-239.

59. Israelachvili, J.N., *Intermolecular and Surface Forces*. Second Edition ed. Academic Press. 1991, London, new York: Academic Press.

60. Bergstrom, L., *Hamaker constants of inorganic materials*. Advances in Colloid and Interface Science, 1997. **70**: p. 125-169.

61. Capella, B. and G. Dietler, *Force-distance curves by atomic force microscopy*. Surface Sci. Reports, 1999. **34**: p. 1-104.

62. Rumpf, H., *Die Wissenschaft des Agglomerierens*. Chem.-Ing.-Tech., 1974. **46**(1): p. 1-11.

63. Götzinger, M. and W. Peukert, *Dispersive forces of particle-surface interactions: direct AFM measurements and modelling*. Powder Technology, 2003. **130**(1-3): p. 102-109.

64. Hamaker, H.C., *Physika 4*. 1937. p. 1058.

65. Lifshitz, E.M., *Soviet Phys.* JETP 2, 1956: p. 73.

66. Tabor, D. and F.R.S. Winterton, *The direct measurement of normal and retardet van der Waals forces*. Proc. Roy. Soc., 1969. **A 312**: p. 435-450.

67. Prieve, D.C. and W.B. Russel, *Simplified predictions of Hamaker Constants from Lifshitz Theory*. Journal of Colloid and Interface Science, 1987. **125**(1): p. 1-13.

68. Huber, G., *Elektrostatisch unterstütztes Mischen und Beschichten hochdisperser Pulver in flüssigem Stickstoff*. Dissertation, Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg. 2001.

69. Polke, R., H. Krupp, and H. Rumpf, *Einflüsse auf die Adhäsion von Feststoffteilchen*. Berichte vom Internationalen Kongreß für Grenzflächenaktive Stoffe (Phys. Chem. Anwendungstech. Grenzflächenaktive Stoffe, Ber. Int. Kongr. 6th, 1973. **2**: p. 773-86.

70. Schubert, H., *Grundlagen des Agglomerierens*. Chem.-Ing.-Tech., 1979. **51**(4): p. 266-277.

71. Gerthsen, C. and H. Vogel, *Physik*. 1997, Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.

72. Horn, R.H. and D.T. Smith, *Contact Electrification and Adhesion Between Dissimilar Materials*. Science, 1992. **256**: p. 362-364.

73. Novikov, S. and S. Timoshcnkov, *Long-range electrostatic forces on the surfaces of aluminum oxide and silica oxide*. Advances in Colloid and Interface Science, 2003. **105**(1-3): p. 341-353.

74. Ren, J., S. Lu, J. Shen, and C. Yu, *Electrostatic dispersion of fine particles in the air*. Powder Technology, 2001. **120**(3): p. 187-193.

75. Degussa AG, *Hochdisperse Metalloxide nach dem Aerosil®-Verfahren*, Nummer 56, 1998.

76. Werth, J.H., M. Linsenbuhler, S.M. Dammer, Z. Farkas, H. Hinrichsen, K.-E. Wirth, and D.E. Wolf, *Agglomeration of charged nanopowders in suspensions*. Powder Technology, 2003. **133**(1-3): p. 106-112.

77. Peleg, M. and C.H. Mannheim, *Effect of conditioners on the flow properties of powdered sucrose*. Powder Technology, 1973. **7**: p. 45-50.

78. Nash, J.H., G.G. Leitner, and A.P. Johnson, *Effects of antiagglomerant agents on physical properties of finely divided solids*. I & EC Product Research and Developement, 1965. **4**(2): p. 140-145.

79. Schubert, H., *Über Grenzflächenvorgänge in der Agglomeriertechnik*. Chemie-Ingenieur-Technik, 1975. **3**: p. 86-94.

80. Rumpf, H. and W. Herrmann, *Properties, bonding mechanisms and strength of agglomerates*. Aufbereitungs-Technik, 1970. **3**: p. 117-127.

81. Degussa AG, *Schriftenreihe Pigmente: Grundlagen von Aerosil®*, Nummer 11, 1998.

82. Smeets, K., J. Freund, and R. Clasen, *Pore size investigations of silica powder compacts*, Saarland University.

83. Vigil, G., Z. Xu, S. Steinberg, and J. Israelachvili, *Interactions of Silica Surfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 1994. **165**(2): p. 367-385.

84. Israelachvili, J., *Surface forces and microrheology of molecular thinliquid films*. Handbook of micro-tribology, 1995: p. 267-319.

85. Fisher, L.R., R.A. Gamgle, and J. Middlehurst, *The Kelvin equation and the capillary condensation of water*. Nature (London, United Kingdom), 1981. **290**: p. 575-576.

86. Charlaix, E. and J. Crassous, *Adhesion forces between wetted solid surfaces*. Journal of Chemical Physics, 2005. **122**: p. 184701-9.

87. Schubert, H., *Capillary forces- modeling and application in particulate technology*. Aufbereitungs- Technik, 1960. **25**: p. 39-49.

88. Zimmermann, I., M. Eber, and K. Meyer, *Nanomaterials as flow regulators in dry Powders*. Zeitschrift für physikalische Chemie, 2004. **218**(1): p. 51-102.

89. Fuji, M., K. Machida, T. Takei, T. Watanabe, and M. Chikazawa, *Effect of Wettability on Adhesion Force between Silica Particles Evaluated by Atomic Force Microscopy Measurement as a Function of Relative Humidity*. Langmuir, 1999. **15**(13): p. 4584-4589.

90. Werth, J.H., S.M. Dammer, Z. Farkas, H. Hinrichsen, and D.E. Wolf, *Agglomeration in charged suspensions*. Computer Physics Communications, 2002. **147**(1-2): p. 259-262.

91. Schaefer, D.M., M. Carpenter, R. Gady, R. Reifenberger, L.P. Demejo, and D.S. Rimai, *Surface roughness and its influence on particle adhesion using atomic force techniques*. Journal of Adhesion, Science and Technologie, 1995. **9**(8): p. 1049-1065.

92. Iida, K., A. Otsuka, K. Danjo, and H. Sunada, *Measurements of the adhesive force between particles of powdered organic substances and a glass substrate by means of the separation method. II.* Chem. Pharm. Bull., 1985. **33**(9): p. 4054-4056.

93. Rumpf, H., *Mechanische Verfahrenstechnik*. 1975, München: Carl Hauser Verlag.

94. Derjaguin, B., *Untersuchung über Reibung und Adhäsion, IV, Theorie des Anhaftens kleiner Teilchen*. Kolloid-Zeitschrift, 1934. **2**: p. 155-164.

95. Xie, H.-Y., *The role of interparticle forces in the fluidization of fine particles*. Powder Technology, 1997. **94**(2): p. 99-108.

96. Greenwood, J.A. and J.B.P. Williamson, *Contact of nominally flat surfaces*. Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1966. **295**(1442): p. 300-19.

97. Meyer, K., *Nanomaterialien als Fließregulierungsmittel*, Dissertation, 2003, Universität Würzburg.

98. Meyer, K. and I. Zimmermann, *Effect of glidants in binary powder mixtures*. Powder Technology, 2004. **139**(1): p. 40-54.

99. Fuller, K.N.G. and F.R.S. Tabor, *The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids*. Proc.R.Soc.Lond. A., 1975. **345**: p. 327-342.

100. Rabinovich, Y.I., J.J. Adler, A. Ata, R.K. Singh, and B.M. Moudgil, *Adhesion between Nanoscale Rough Surfaces: I. Role of Asperity Geometry*. Journal of Colloid and Interface Science, 2000. **232**(1): p. 10-16.

101. Rabinovich, Y.I., J.J. Adler, A. Ata, R.K. Singh, and B.M. Moudgil, *Adhesion between Nanoscale Rough Surfaces: II. Measurement and Comparison with Theory*. Journal of Colloid and Interface Science, 2000. **232**(1): p. 17-24.

102. Kurfess, D., H. Hinrichsen, and I. Zimmermann, *Statistical model of the powder flow regulation by nanomaterials*. Powder Technology, 2005. **159**: p. 63-70.

103. Dahneke, B., *Particle-Surface Collision Dynamics: What Might They Tell Us?* J. Adhesion, 1995. **51**: p. 125-137.

104. Horn, R.G., J.N. Israelachvilli, and F. Pribac, *Measurement of the deformation and adhesion of solids in contact*. Journal of Colloid and Interface Science, 1987. **115**(2): p. 480-492.

105. Persson, B.N.J., *Adhesion between elastic bodies with randomly rough surfaces*, FZ-Jülich.

106. Persson, B.N.J. and E. Tosatti, *The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids*. Journal of chemical Physics, 2001. **115**(12): p. 5597-5610.

107. Johnson, K.L., *Adhesion at the contact of solids*. Theoretical and Applied Mechanics, 1976: p. 133-143.

108. Pashley, M.D., J.B. Pethica, and D. Tabor, *Adhesion and micromechanical properties of metal surfaces*. Wear, 1984. **100**: p. 7-31.

109. Valverde, J.M., A. Castellanos, and P.K. Watson, *The effect of particle size on interparticle adhesive forces for small loads*. Powder Technology, 2001. **118**(3): p. 236-241.

110. Ramlakhan, M., C.Y. Wu, S. Watano, R.N. Dave, and R. Pfeffer, *Dry particle coating using magnetically assisted impaction coating: modification of surface properties and optimization of system and operating parameters*. Powder Technology, 2000. **112**(1-2): p. 137-148.

111. Eber, M., *Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit von nanoskaligen Fließregulierungsmitteln*, 2004, Bayerische Julius-Maximilians-Universität.

112. Kono, H., O., C.C. Huang, and M. Xi, *Function and mechanism of flow conditioners under various loading pressure conditions in bulk powders*. Powder Technology, 1990. **63**: p. 81-86.

113. Hollenbach, A.M., M. Peleg, and R. Rufner, *Interparticle surface affinity and the bulk properties of conditioned powders*. Powder Technology, 1983. **35**(1): p. 51-62.

114. Jesionowski, T. and A. Krysztafkiewicz, *Preparation of the hydrophilic/hydrophobic silica particles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002. **207**(1-3): p. 49-58.

115. Onischuk, A.A., V.P. Strunin, V.V. Karasev, and V.N. Panfilov, *Formation of electrical dipoles during agglomeration of uncharged particles of hydrogenated silicon*. Journal of Aerosol Science, 2001. **32**(1): p. 87-105.

116. De Lazzer, A., M. Dreyer, and H.J. Rath, *Particle-Surface Capillary Forces*. Langmuir, 1999. **15**: p. 4551-4559.

117. Cerestar Deutschland GmbH, *Analysenzertifikat: Maisstärke Cerestar GL 03406*, 2002.

118. Gassner, G., *Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Lebensmittel*. 1973, Stuttgart: Gustav Fischer Verlag.

119. Pilpel, N., *Some effects of moisture on the flow and cohesiveness of powders*. Mfg. Chem. Aerosol News, 1970. **41**: p. 19-22.

120. Degussa AG, *Schriftenreihe Pigmente: Synthetische Kieselsäuren als Fließmittel und als Trägersubstanz*, Nummer 31, 1995.

121. Degussa AG, *Hochdisperses Titandioxid für Sonnenschutzmittel*, TI 1176, 1996.

122. Bode, R., *Fundamentals and applications of silicic acid obtained by flame hydrolysis I. Fundamentals*. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, 1967. **20**: p. 578-86.

123. Khavryutchenko, V., A. Khavryutchenko, and H. Barthel, *Fomed Silica Synthesis: Influence of Small Molecules on the Particle Formation Process*. Macromol. Symp., 2001. **169**: p. 1-5.

124. Degussa AG, *Schriftenreihe Pigmente:TI Technische Information Titanoxid: Hochdisperses Titanoxid für Sonnenschutzmittel*, 1996.

125. Degussa AG, *Was ist Ruß?*, 1996.

126. Degussa AG, *Schriftenreihe Pigmente: Aerosil®, Aluminiumoxid C und Titandioxid P 25 für Katalysatoren*, Nummer 72, 1981.

127. Degussa AG, *Schriftenreihe Pigmente: Zur Bedeutung und Existenz von Primärteilchen bei hochdispersen Stoffen*, Nummer 60, 1984.

128. Mathias, J. and G. Wannemacher, *Basic characteristics and applications of aerosil : 30. The chemistry and physics of the Aerosil Surface*. Journal of Colloid and Interface Science, 1988. **125**(1): p. 61-68.

129. Degussa AG, *Schriftenreihe Pigmente: Hydrophobes Aerosil® Herstellung, Eigenschaften und Anwendung*, Nummer 6, 1998.

130. Degussa AG, *Aerosil® -Pyrogene Kieselsäuren*, 2001.

131. Degussa AG, *Aerosil® invented to improve*, www1. sivento.com/wps3/portal/sivento/, 2003.

132. Kwang-Jea Kim, J.L.W., *Silica surface modification using different aliphatic chain length silane coupling agents and their effects on silica agglomerate size and processability*. Composite Interfaces, 2002. **9**(6): p. 541-556.

133. Degussa AG, *Schriftenreihe Pigmente: Synthetische Kieselsäuren und elektrostatische Aufladung*, Nummer 62, 1975.

134. Ritschel, W.A., *Über den Einsatz von Antistatica bei Haufwerken in der pharmazeutischen Verfährenstechnik*. Pharm. Ind., 1966. **28**: p. 698-694.

135. Degussa AG, *Schriftenreihe Pigmente: Eigenschaften von Pigmentrußen und Methoden zu ihrer Charakterisierung*, Nummer 14, 2000.

136. Li, Q., D.L. Feke, and I. Manas-Zloczower, *Influence of aggregate structure and matrix infiltration of the dispersion behaviour of carbon black agglomerates*. Rubber Chemistry and Technologie, 1995. **68**(5): p. 836-841.

137. Degussa AG, *Neuwertung von Industierußen durch IARC*, 1996.

138. Porion, P., N. Sommier, A.-M. Faugere, and P. Evesque, *Dynamics of size segregation and mixing of granular materials in a 3D-blender by NMR imaging investigation*. Powder Technology, 2004. **141**(1-2): p. 55-68.

139. Köhler, T., J. Tomas, and H. Schubert, *The influence of humidity on the flow behaviour of powders*. World Congress Particle Technology including 6. European Symp. on comminution, 1986. **Nürnberg**: p. 203-211.

140. Coelho, M.C. and N. Harnby, *The effect of humidity on the form of water retention in a powder*. Powder Technology, 1978. **20**: p. 197-200.

141. Weinekötter, R. and H. Gericke, *Mischen von Feststoffen-Prinzipien, Verfahren, Mischer*, ed. Verlag S. 1995, Heidelberg Berlin New York.

142. Degussa AG, *Schriftenreihe Pigmente: Synthetische Kieselsäuren als Fließhilfsmittel und Trägersubstanz*, 2002.

143. Knight, P.C., A. Johansen, H.G. Kristensen, T. Schaefer, and J.P.K. Seville, *An investigation of the effects on agglomeration of changing the speed of a mechanical mixer*. Powder Technology, 2000. **110**(3): p. 204-209.

144. Hollander, E.D., J.J. Derksen, O.S.L. Bruinsma, v. Rosmalen, and H.E.A. van den Akker, *A numerical investigation into the influence of mixing on orthokinetic agglomeration*. European Conference on Mixing, Proceedings of the European Conference, 10th, 2000: p. 221-229.

145. Schatz, P., *Rhythmusforschung und Technik*, ed. Geistesl. V F. 1998, Stuttgart.

146. Schneibel, J.H., P. Grahle, and J. Rosler, *Mechanical alloying of FeAl with Y2O3*. Materials Science and Engineering A, 1992. **153**(1-2): p. 684-690.

147. Schweiger, A. and I. Zimmermann, *A new approach for the measurement of tensile strenght of powders*. Powder Technology, 1999. **101**: p. 7-15.

148. Physik Instrumente GmbH und Co.Physik, *Operating Manual MS 38 E*, 1996.

149. Wipotech GmbH., *Technische Dokumentation Wägezelle Baureihe ZER*, 1996.

150. Binning, F. and C.F. Quate, *Atomic force microscope*. Physical Review Letters, 1986. **56**: p. 930-933.

151. Digital Instruments Veeco Metrology Group, *MultiMode^{TM} SPM-Instruction Manual-Version 4.31 ce*, 1999.

152. Morris, V.J., A.R. Kirby, and A.P. Gunning, *Atomic Force Microscopy for Biologists*. 1999, London: Imperial College Press.

153. Binning, G., C. Gerber, E. Stoll, T.R. Albrecht, and C.F. Quate, *Atomic Resolution with Atomic Force Microscope*. Europhysics Letters, 1987. **3**(12): p. 2181-2186.

154. Oberringer, M. and U. Hartmann, *Nanobiotechnical approaches in cytogenetics*. Bioforum, 2002. **25**: p. 206-208.

155. Albrecht, T.R., S. Akamine, T.E. Carver, and C.F. Quate, *Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscopy*. J. Vac. Sci. Technol., 1990. **A8**: p. 3386-3396.

156. Boisen, A., O. Hansen, and S. Bouwstra, *AFM probes with directly fabricated tips*. Journal of micromechanics and microengineering, 1996. **6**: p. 58-62.

157. Koley, G., M.G. Spencer, and H.R. Bhangale, *Cantilever effects on the measurement of electrostatic potentials by scanning Kelvin probe microscopy*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(4): p. 545-547.

158. Sader, J.E., *Susceptibility of atomic force microscope cantilevers to lateral forces*. Review of Scientific Instruments, 2003. **74**(4): p. 2438-2443.

159. Fotino, M., *Tip sharpening by normal and reverse electrochemical etching*. Review of Scientific Instruments, 1993. **64**(1): p. 159-167.

160. Westra, K.L. and D.J. Thompson, *Atomic force microscop tip radius needed for accurate imaging of thin film surfaces*. Journal of Vacuum Science & Technology, B: Microelectronics and Nanometer Struktures, 1994. **12**: p. 3176-3181.

161. Westra, K.L. and D.J. Thompson, *The microstructure of thin films observed using atomic force microscopy*. Thin Solid Films, 1995. **257**: p. 15-21.

162. Villarubbia, J.S., *Algorithms for scanned probe microscop image simulation, surface reconstruction and tip estimation*. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 1997. **102**: p. 425-454.

163. Capella, B., *Atomic force microscope as a tool for the modification and analysis of surfaces*. Recent Res. Devel. Surface Sci., 2004. **1**: p. 1-30.

164. Messerschmitt. C., H., *Meso- und Nanostrukturierung von Oberflächen mit supramolekularen Aggregaten und deren Charakterisierung mit dem Rasterkraftmikroskop*, Dissertation, 1999

165. Xie, H.Y., *Hamaker theory for atom-tip interactions of non-reactive surface in non-contact AFM*. Applied Surface Science, 2005. **239**: p. 129-131.

166. Mulvaney, P., J. Perera, S. Biggs, F. Grieser, and G. Stevens, W., *The Direct Measurement of the Forces of Interaction between a Colloid Particle and an Oil Droplet*. Journal of Colloid and Interface Science, 1996. **183**: p. 614-616.

167. Magonov, S.N. and D.H. Reneker, *Characterization of polymer surfaces with atomic force microscopy*. Annu. Rev. Mater. Sci., 1997. **27**: p. 175-222.

168. Sarid, D., T.G. Ruskell, R.K. Workman, and D. Chen. *Driven nonlinear atomic force microscopy cantilevers: From noncontact to tapping modes of operation*. 1996: AVS.

169. Sarid, D., J.P. Hunt, R.K. Workman, X. Yao, and C.A. Peterson, *The role of adhesion in tapping-mode atomic force microscopy*. 1998.

170. Knoll, A., R. Magerle, and G. Krausch, *Tapping Mode Atomic Force Microscopy on Polymers: Where is the true sample surface*. Macromolecules, 2001. **34**: p. 4159-4165.

171. Delineau, L., R. Brandsch, G. Bar, and M.-H. Whangbo, *Harmonic responses of a cantilever interacting with elastomers in tapping mode atomic force microscopy*. Surface Science, 2000. **448**(1): p. L179-L187.

172. Stark, R.W., G. Schitter, M. Stark, R. Guckenberger, and A. Stemmer, *State-space model of freely vibrating and surface-coupled cantilever dynamics in atomic force microscopy*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 2004. **69**(8): p. 085412-9.

173. Whangbo, M.H., S.N. Magonov, and H. Bengel, *Tip-Sample Force Interactions ans Surface Stiffness in Scanning Probe Microscopy*. Probe Microscopy, 1997. **1**: p. 23-42.

174. Magonov, S.N., J. Cleveland, V. Elings, D. Denley, and M.H. Whangbo, *Tapping-mode atomic force microscopy study of the near-surface composition of a styrene-butadiene-styrene triblock copolymer film*. Surface Science, 1997. **389**(1-3): p. 201-211.

175. Hutter, L.J. and J. Bechhoefer, *Calibration of atomic-force microscope tips*. Review of Scientific Instruments, 1993. **64**: p. 1868-1873.

176. Jaggi, R., D., A. Franco-Obregon, P. Studerus, and K. Ensslin, *Detailed analysis of forces influencing lateral resolution for Q- control and tapping mode*. Applied Physics Letters, 2001. **79**: p. 135-137.

177. Magonov, S.N., V. Elings, and H.M. Whangbo, *Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy*. Surface Science, 1997. **375**: p. L385-L391.

178. Zentrum für Angewandte Forschung und Technologie an der Hochschule für Technik und Wirtschaft in Dresden (FH), *Akustischer Gasfeuchtesensor*, www.htw-dresden.de/fe/zipser/zi_gas.htm, 2003.

179. Köster, U., *Massenbilanzierung einer Wirbelshichtgranulierung*, Dissertation, 2002, Universität Würzburg.

180. Weisenhorn, A.L., P.K. Hansma, T.R. Albrecht, and C.F. Quate, *Forces in atomic force microscopy in air and in water*. Applied Physics Letters, 1989. **54**: p. 2651-2653.

181. Taylor, M.E., *Dynamics of piezoelectric tube scanners for scanning probe microscopy*. Review of Scientific Instruments, 1993. **64**(1): p. 154-158.

182. Cappella, B., S.K. Kaliappan, and H. Sturm, *Using AFM Force-Distance Curves to study the Glass-to-Rubber Transistion of Amorphous Polymers and Their Elastic-Plastic properties as a Funktion of temperature*. Macromolecules, 2005. **38**: p. 111874-1881.

183. Nguyen, A.V., J. Nalaskowski, and J.D. Miller, *A study of bubble-particle interaction using atomic force microscopy*. Minerals Engineering, 2003. **16**(11): p. 1173-1181.

184. Tyrrell, W., G. and J.A.S. Cleaver, *Developement of an instrument for measuring inter-particle forces*. Advanced Powder technology, 2001. **12**: p. 1-15.

185. Butt, H.J. and M. Jaschke, *Calculation of thermal noise in atomic force microscopy*. Nanotechnology, 1995. **6**: p. 1-7.

186. Cleaveland, J.P., S. Manne, D. Bocek, and P.K. Hansma, *A nondestructive methode for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy*. Review of Scientific Instruments, 1993. **64**: p. 403-405.

187. Gibson, C., T., G. Watson, S., and S. Myhra, *Determination of the spring constants of probes for force microscopy/spectroscopy*. Nanotechnology, 1996. **7**: p. 259-262.

188. Torii, A., M. Sasaki, K. Hane, and S. Okuma, *Adhesive force distribution on microstructures investigated by an atomic force microscope*. Sensors and Actuators, 1996. **A44**: p. 153-158.

189. Sader, J.E., J.W.M. Chon, and P. Mulvaney, *Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers*. Review of Scientific Instruments, 1999. **70**(10): p. 3967-3969.

190. Sader, J.E., I. Larson, P. Mulvaney, and L.R. White, *Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers*. Review of Scientific Instruments, 1995. **66**(7): p. 3789-3798.

191. Boehnke, U.-C., H.M. Brodowsky, H. Groothues, and F. Kremer, *Investigations of the Force-Distance Behaviour in Polar Liquids*. J. Phys. Chem.B, 1999. **103**: p. 6741-6745.

192. Sader, J.E., *Parallel beam approximation for V-shaped atomic force microscope cantilevers*. Review of Scientific Instruments, 1995. **66**(9): p. 4583-4587.

193. Drummond, C.J. and T.J. Senden, *Characterization of the mechanical properties of thin film cantilevers with the atomic force microscopy*. Materials Science Forum-Interfaces II, 1995. **189-190**: p. 107-114.

194. Cho, J.M. and W.M. Sigmund, *Direct Measurement of Surface Forces for nanoparticles*. ACS Symposium Series, 2004. **878**: p. 69-78.

195. Instruments, D., *Attaching Particles to AFM Cantilevers*. Support Note No. 226, Rev. A, 1996: p. 226/1-226/6.

196. Baselt, D.R. and J.D. Baldeschwieler, *Imaging spectroscopy with the atomic force microscope*. J. Appl. Phys., 1994. **76**(1): p. 33-38.

197. Radmacher, M., J.P. Cleveland, M. Fritz, H.G. Hansma, and P.K. Hansma, *Mapping interaction forces with the atomic force microscope*. Biophysical Journal, 1994. **66**: p. 2159-2165.

198. Weber, A.P. and S.K. Friedlander, *In situ determination of the activation energy for restructuring of nanometer aerosol agglomerates*. Journal of Aerosol Science, 1997. **28**(2): p. 179-192.

199. Weber, A.P. and S.K. Friedlander, *Relation between coordination number and fractal dimension of aerosol agglomerates*. Journal of Aerosol Science, 1997. **28**(Supplement 1): p. S765-S766.

200. Rajathurai, A.M., *Untersuchung zur Dispergierung und Desagglomeration von submikronen Partikeln*. Diss., Universität Duisburg, Institut für Verbrennung und Gasdynamik, 1990.

201. Froeschke, S., S. Kohler, P.A. Weber, and G. Kasper, *Impact fragmentation of nanoparticle agglomerates*. Journal of Aerosol Science, 2003. **34**(3): p. 275-287.

202. Schwyn, S., E. Garwin, and A. Schmidt-Ott, *Aerosol generation by spark discharge*. Journal of Aerosol Science, 1988. **19**(5): p. 639-642.

203. Heel, A., *Strukturelle Analyse von Nanoskaligen und Submikronen Partikeln mittels Niederdruckimpaktion*, 1999, University of Karsruhe.

204. Fernandez de la Mora, J., N. Rao, and P.H. McMurry, *Inertial impaction of fine particles at moderate reynolds numbers and in the transonic regime with a thin-plate orifice nozzle*. Journal of Aerosol Science, 1990. **21**(7): p. 889-909.

205. Marple, V.A., *A fundamental study of inertial impactors*, 1970, University of Minnesota.

206. Rosen, M.J., *Relationship of strukture to properties in surfactants: II. Efficency in surface and interfacial tension reduction*. Journal of American Oil Chemists`Society, 1974. **51**: p. 461-465.

207. Atkins, W.P., *Physikalische Chemie*. 1996, Weinheim: VCH.

Lebenslauf

Persönliche Angaben	Sabine Dünisch geboren am 15.02.1974 in Bad Kissingen Familienstand: ledig	
Schulbildung:	*1980 - 1984*	Grundschule in Münnerstadt
	1984 - 1985	Hauptschule in Münnerstadt
	1985 - 1994	Humanistisches Gymnasium in Münnerstadt Abschluß mit der allgemeinen Hochschulreife
Berufs-ausbildung:	*1994 - 1997*	Ausbildung zur pharmazeutisch-technischen Assistentin am Berufsbildungszentrum in Würzburg
	Sept. 1996 - Feb. 1997	Praktische Ausbildung an der „Apotheke des Klinikums“ der Universität Würzburg
	April 1997	Erlaubnis der Ausübung des Berufes der pharmazeutisch-technischen Assistentin
Hochschul-ausbildung:	*1997 - 2003*	Studium der Pharmazie in Würzburg
	Feb. 2001 - Sept. 2001	Auslandssemester in Padua/Italien
	April 2002	2. Abschnitt der pharmazeutischen Prüfung
	Mai 2002 - Okt. 2002	Praktische Ausbildung in der Hirsch-Apotheke in Würzburg
	Nov. 2002 - April 2003	Praktische Ausbildung an der Universität Würzburg am Lehrstuhl für Pharmazeutische Technologie
	Juni 2003	3. Abschnitt der pharmazeutischen Prüfung
	Juli 2003	Approbation als Apothekerin
Promotion:	*ab 2003*	Aufnahme der Promotionsarbeit: „Untersuchung der Wirksamkeit von Nanomaterialien“ bei Prof. Dr. I. Zimmermann am Lehrstuhl für Pharmazeutische Technologie der Universität Würzburg