

NANOMATERIALIEN
ALS
FLIEßREGULIERUNGSMITTEL

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES
NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES DER
BAYERISCHEN JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

VORGELEGT VON
KATHRIN MEYER
AUS NÜRNBERG

WÜRZBURG 2003

EINGEREICHT AM: _____

BEI DER FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE

1. GUTACHTER: _____

2. GUTACHTER: _____

DER DISSERTATION

1. PRÜFER: _____

2. PRÜFER: _____

3. PRÜFER: _____

DES ÖFFENTLICHEN PROMOTIONSKOLLOQUIUMS

TAG DES ÖFFENTLICHEN PROMOTIONSKOLLOQUIUMS: _____

DOKTORURKUNDE AUSGEHÄNDIGT AM: _____

MEINEN ELTERN

ES SIND DIE KLEINEN DINGE IM LEBEN, AUF DIE ES ANKOMMT.

GEORGE BERNARD SHAW (1856-1950)

DANKSAGUNG

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

Ich danke allen, die mich während meiner Promotionszeit durch tatkräftige Hilfe und gute Ratschläge unterstützt und so einen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei

- meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Ingfried Zimmermann, unter dessen Betreuung die Anfertigung dieser Arbeit größte Freude bereitet hat.
- der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung der vorliegenden Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Handhabung hochdisperser Pulver“.
- allen Kollegen des Lehrstuhls für Pharmazeutische Technologie für das sehr angenehme Arbeitsklima. Insbesondere Herr Dr. Hermann Walz hat durch seine hervorragende Organisation des Praktikums Arzneiformenlehre II unsere Praktikumsbetreuung erheblich erleichtert.
- Herrn Georg Walter und seinen Kollegen der Werkstatt des Lehrstuhls für Pharmazeutische Technologie für den Bau des Zugspannungstesters.
- Herrn Dr. Steffen Hasenzahl, Degussa AG, für das Zurverfügungstellen diverser hochdisperser Materialien.
- Herrn Dr. Michael Stintz, TU Dresden, für die Anfertigung von Aufnahmen mit Hilfe eines Niederspannungselektronenmikroskops.
- Herrn Dr. Dietmar Schulze, der freundlicherweise die Bestimmung der Fließfähigkeit ff_c einiger charakteristischer Aerosil 200[®]-Maisstärke-Gemische mittels Ring-Scherzelle für mich durchgeführt hat.
- Herrn Professor Dr. Georg Krohne und Frau Claudia Gehrig, Theodor-Boveri-Institut für Biowissenschaften, Elektronenmikroskopie, für die freundliche Einführung und Betreuung bei der Anfertigung der raster- und transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen.
- Herrn Dietmar Bendheimer und Herrn Christof Böhm für die kritische Durchsicht des Manuskripts.
- Meinen Eltern und Brüdern sowie meinem Freund Christof für ihre uneingeschränkte Unterstützung im privaten Bereich, wodurch die Anfertigung dieser Dissertation erst möglich wurde.

PUBLIKATIONEN

Meyer, K.; Zimmermann, I.; Studies on the flowability of pharmaceutical powder mixtures using a tensile strength tester, Proceedings of PARTEC 2001; International Congress for Particle Technology; Nürnberg; 27.-29. März 2001

Meyer, K.; Zimmermann, I.; Effect of glidants in binary powder mixtures; Powder Technology; in print

1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
2	Theorie – Forschungsstand.....	3
2.1	Interpartikuläre Haftkräfte.....	3
2.1.1	Bestimmung interpartikulärer Haftkräfte.....	4
2.1.2	Van-der-Waals-Kräfte.....	7
2.1.3	Einfluss von Oberflächenrauigkeiten.....	9
2.1.3.1	Modell nach Rumpf.....	10
2.1.3.2	Modell nach Pahl und Wicke.....	12
2.2	Fließregulierungsmittel.....	13
2.3	Herstellung von Nanopartikeln.....	14
3	Arbeitshypothese.....	17
4	Material und Methoden.....	18
4.1	Material.....	18
4.1.1	Schüttgüter.....	18
4.1.2	Nanomaterialien.....	19
4.1.2.1	Hydrophile Aerosile.....	21
4.1.2.2	Hydrophobe Aerosile.....	22
4.1.2.3	Metalloxide.....	22
4.1.2.4	Rußprodukte.....	23
4.2	Methoden.....	24
4.2.1	Zugspannungstester.....	24
4.2.1.1	Aufbau.....	24
4.2.1.2	Probenvorbereitung.....	25
4.2.1.3	Messvorgang.....	26
4.2.1.4	Berechnung der Zugspannung.....	27
4.2.1.5	Auswahl der Messparameter.....	28
4.2.1.6	Statistische Auswertung.....	29
4.2.1.7	Verhältnis Haftkraft zu Gewichtskraft.....	29
4.2.1.8	Bestimmung der Porosität der Pulverproben.....	30
4.2.2	Ringschergerät RST-01.pc.....	31
4.2.3	Transmissionselektronenmikroskop Zeiss EM 10.....	32
4.2.4	Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 962.....	32
4.2.5	Rasterelektronenmikroskop DSM 982 Gemini.....	32
4.2.6	Bildanalyzesystem KS 300 [©]	33
4.2.6.1	Größe des Auszählfeldes.....	33
4.2.6.2	Bildanalytische Parameter.....	33

5	Ergebnisse und Diskussion.....	35
5.1	Anzahl, Größe und Lage von Rauigkeiten im Kontaktbereich.....	35
5.1.1	1-Rauigkeiten-Modell.....	37
5.1.2	2-Rauigkeiten-Modell.....	37
5.1.3	3-Rauigkeiten-Modell.....	38
5.1.4	Vergleich der Modelle.....	39
5.1.5	Maisstärke-Maisstärke-Kontakte.....	44
5.2	TEM-Aufnahmen der Nanomaterialien.....	45
5.2.1	Hydrophile Aerosile.....	45
5.2.2	Hydrophobe Aerosile.....	46
5.2.3	Metalloxide.....	47
5.2.4	Rußprodukte.....	48
5.3	Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln.....	49
5.3.1	Einfluss der chemischen Natur des Nanomaterials.....	49
5.3.2	Einfluss der Primärpartikelgröße des Nanomaterials.....	52
5.3.3	Einfluss der Agglomeratgröße und Belegungsdichte.....	53
5.3.3.1	Spezifische Oberfläche des Nanomaterials.....	54
5.3.3.2	Oberflächenbeschaffenheit des Nanomaterials.....	58
5.3.3.3	Hydrophobie und Hydrophilie des Nanomaterials.....	60
5.3.3.3.1	Hydrophobe und hydrophile Aerosile.....	60
5.3.3.3.2	Grad der Hydrophobie der Aerosile.....	62
5.3.3.3.3	Hydrophobe und hydrophile Titandioxide.....	64
5.3.3.4	Elektrostatische Aufladbarkeit des Nanomaterials.....	67
5.3.3.5	Struktur des Nanomaterials.....	69
5.3.4	Haftkraft zwischen Agglomerat und Maisstärke.....	73
5.3.5	Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit.....	74
5.4	Fließregulierung und Oberflächenbelegung.....	75
5.4.1	Zugspannungsergebnisse.....	75
5.4.2	Adsorption des Nanomaterials.....	80
5.4.3	Vier Phasen der Belegung der Maisstärke.....	82
5.4.4	Aerosil 200 [®] -Film auf der Maisstärke.....	86
5.4.5	Belegung einer Modellsubstanz.....	88
5.5	Korrelation: Zugspannung / Fließfähigkeit.....	91
5.6	Korrelation: Zugspannung / Porosität.....	93

5.7	Grenzen der optimalen Fließregulierung.....	97
5.7.1	Einfluss der Konzentration.....	97
5.7.2	Einfluss der Strukturmodifizierung.....	100
5.7.2.1	Zugspannungsergebnisse.....	100
5.7.2.2	Auswirkung auf Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit.....	104
5.8	Modell zur Fließregulierung.....	105
6	Zusammenfassende Diskussion.....	107
7	Summary.....	113
8	Anhang.....	119
8.1	Berechnung: Van-der-Waals-Kräfte.....	119
8.2	Berechnung: Verhältnis Haftkraft zu Gewichtskraft.....	120
8.3	Berechnung: Flächenkorrektur des Auszählfeldes.....	120
8.4	Modelle zur Belegung einer Oberfläche.....	122
8.5	Berechnung: Belegung der Maisstärke.....	123
8.5.1	Anzahl der Primärpartikel in 0,2g Aerosil 200 [®]	123
8.5.2	Oberfläche von 100g Maisstärke.....	123
8.5.3	Maximale Belegung mit 0,2g Aerosil 200 [®]	123
8.5.4	Masse an Aerosil 200 [®] für lückenlose Doppelschicht.....	124
8.6	Berechnung: Belegung für Maisstärke-Maisstärke-Kontakte.....	124
8.7	Berechnung: Haftkraft zwischen Agglomerat und Maisstärke.....	126
8.8	Daten: Diverse Nanomaterialien in Maisstärke.....	127
8.8.1	Daten: Messkörperbelegung und Eintauchtiefe.....	127
8.8.2	Funktioneller Zusammenhang: Eintauchtiefe E / Messkörperbelegung M und jeweils Mischzeit t.....	128
8.8.3	Funktioneller Zusammenhang: Porosität P und Mischzeit t.....	128
8.9	Daten: Aerosil 200[®] in Maisstärke.....	129
8.9.1	Funktioneller Zusammenhang: Belegte Fläche B / Agglomerat-Anzahl A / DCIRCLE D und jeweils Mischzeit t.....	129
8.9.2	Daten: Messkörperbelegung und Eintauchtiefe.....	129
8.9.3	Funktioneller Zusammenhang: Zugspannung Z / Porosität P / Messkörperbelegung M / Eintauchtiefe E und jeweils Mischzeit t.....	130
9	Literaturverzeichnis.....	131

1 Einleitung und Zielsetzung

In vielen Zweigen der Industrie spielt die Fließeigenschaft von Pulvern eine bedeutende Rolle.^[1] So ist in der pharmazeutischen Industrie die Volumendosierung von Pulvern außerordentlich wichtig - z.B. beim Befüllen der Matrizen in Hochleistungstablettenpressen. Die Geometrien der zu befüllenden Hohlräume sind in diesem Fall vorgegeben. In der Mehrzahl der Fälle begünstigen diese das Fließen von Schüttgütern nicht. Im Gegensatz zur Gestaltung von Silos, deren Geometrien an die speziellen Eigenschaften eines Schüttguts angepasst werden, müssen hier diverse Tablettenpressmassen verschiedenster Produkte mit ein und derselben Maschine verarbeitet werden.^[2,3] Da es sich dabei meist um kohäsive Schüttgüter handelt, bereitet deren generell schlechte Fließeigenschaft oftmals Probleme.

Vor diesem Hintergrund steht die Forderung des Arzneibuchs nach Sicherstellung identischer Tablettenmasse selbst bei hohen Produktionsgeschwindigkeiten. Häufig sind derzeit Hilfsmittel wie Rührer oder Luftströme zur Fluidisierung im Einsatz, um die kohäsiven Schüttgüter bei ihrer Verarbeitung und Abfüllung in einen fließfähigen Zustand zu versetzen.^[4] Die systematische Entwicklung optimal fließender Schüttgüter steht noch aus.

Wie aber lassen sich optimal fließende Schüttgüter gezielt entwickeln? Hierzu muss man wissen, wer für die schlechte Fließeigenschaft von Pulvern verantwortlich ist: die Van-der-Waals-Kräfte. Ihre Stärke finden wir in der Natur eindrucksvoll demonstriert: Geckos können sich dank ihrer Hilfe kopfüber an der Zimmerdecke bewegen. Möglich wird dies durch eine extrem große Kontaktfläche: Jeder Fuß eines Geckos ist mit einer halben Million Härchen bedeckt. Jedes Härchen wiederum ist an seiner Spitze aufgespalten in bis zu eintausend winzige Polster. Ein Lösen des Fußes vom Untergrund ist nur durch Abrollen, also durch eine Verringerung der Kontaktfläche, möglich.^[5-7]

Will man die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Partikeln eines Schüttguts reduzieren, muss nach Rumpf und Pahl ebenfalls deren Kontaktfläche verkleinert werden. Dies geschieht durch Oberflächenrauigkeiten. Diese verringern die interpartikulären Haftkräfte zudem, weil sie den Abstand zwischen den interagierenden Partikeln vergrößern.^[8,14]

Wieder dient die Natur als Anschauungsbeispiel: Die Lotusblüte präsentiert sich trotz schlammiger Umgebung immer sauber. Dieser Selbstreinigungsmechanismus erklärt sich durch das Zusammenspiel von mikro- und nanoskaligen Oberflächenrauigkeiten und Oberflächenhydrophobie

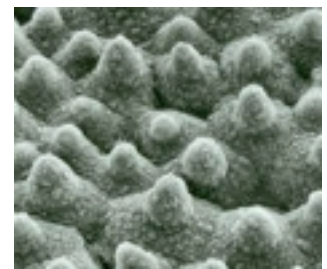


Abb. 1.1: Oberfläche der Lotusblüte^[22]

(vgl. Abb. 1.1). Die Oberflächenrauigkeiten sind dabei für eine verringerte Adhäsion von Schmutzpartikeln auf der Blattoberfläche verantwortlich. Sie bewirken analog zum Modell nach Rumpf und Pahl eine reduzierte Kontaktfläche zwischen Schmutzpartikeln und Blattoberfläche.^[10] Dieser als „Lotusblüten-Effekt“ bezeichnete Selbstreinigungsmechanismus dient in der Technologie bereits als Vorbild.^[11-13]

Kann die Natur auch im Bereich der Fließeigenschaft von Pulvern als Lehrmeister der Technologie fungieren? Können Fließregulierungsmittel als künstliche Oberflächenrauigkeiten wirken? Bewirken sie eine Verringerung der Kontaktfläche und eine Vergrößerung des Abstands zwischen Partikeln? Lassen sich dadurch die Haftkräfte zwischen zwei Partikeln reduzieren? Können demnach alle Materialien unabhängig von ihrer chemischen Natur als Fließregulierungsmittel eingesetzt werden? Ist so die gezielte Entwicklung optimal fließender Schüttgüter möglich?

Zur Beantwortung dieser Fragen ist zu untersuchen, welche Parameter die Wirkung von fließregulierenden Substanzen beeinflussen. Mittels Zugspannungstester werden die interpartikulären Haftkräfte gemessen. Ergänzend werden raster- und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen ausgewertet, welche die Situation auf partikulärer Ebene abbilden. Zum einen werden Parameter zur Charakterisierung der an der Oberfläche des Trägermaterials adsorbierten Partikel aus Nanomaterial, wie z.B. ihre Größe, erfasst. Zum anderen wird die Belegung der Oberfläche des Trägermaterials mit Nanomaterial quantitativ ermittelt. Neben gängigen Fließregulierungsmitteln wird das fließregulierende Potenzial weiterer Nanomaterialien vergleichend bewertet. Schließlich werden Kriterien erarbeitet, die ein fließregulierendes Agens optimal wirken lassen. Am Ende wird deutlich: Bei besserer Kenntnis des Wirkungsmechanismus von Fließregulierungsmitteln können zukünftig Rezepturen für freifließende Pulvermischungen ohne das derzeit noch übliche „trial and error“-Verfahren entwickelt werden.

2 Theorie – Forschungsstand

Der im vorliegenden Kapitel dargestellte aktuelle Forschungsstand bildet die theoretische Grundlage für die Versuche zur Wirkungsweise von Nanomaterialien als Fließregulierungsmittel.

2.1 Interpartikuläre Haftkräfte

Die Fließeigenschaften von Pulvern werden durch interpartikuläre Haftkräfte bestimmt. Neben Van-der-Waals-Kräften, Festkörperbrücken und formschlüssigen Bindungen machen elektrostatische Kräfte und Kapillarkräfte die interpartikulären Haftkräfte aus.^[14,15]

Legt man ein Kugel-Platte-Modell zugrunde, steigen die verschiedenen Haftkräfte mit zunehmendem Kugeldurchmesser linear an (vgl. Diagramm 2.1). Zur Beurteilung des Fließverhaltens ist jedoch nicht die absolute Größe der Haftkraft von Bedeutung, sondern deren Verhältnis zur Gewichtskraft. Da das Partikelgewicht mit der 3. Potenz seines Durchmessers steigt, die Haftkraft sich jedoch nahezu linear zum Partikeldurchmesser verhält, nimmt der Quotient Haftkraft zu Gewichtskraft mit kleiner werdenden Partikeln zu. In der pharmazeutischen Industrie werden meist feinkörnige, kohäsive Schüttgüter verwendet, deren Haftkräfte ihre Gewichtskräfte übersteigen. Dies wird bis zu einer Partikelgröße von ca. 30 μm angenommen.^[16] Erst wenn die Gewichtskraft die interpartikulären Haftkräfte übersteigt, fließt ein Schüttgut frei.

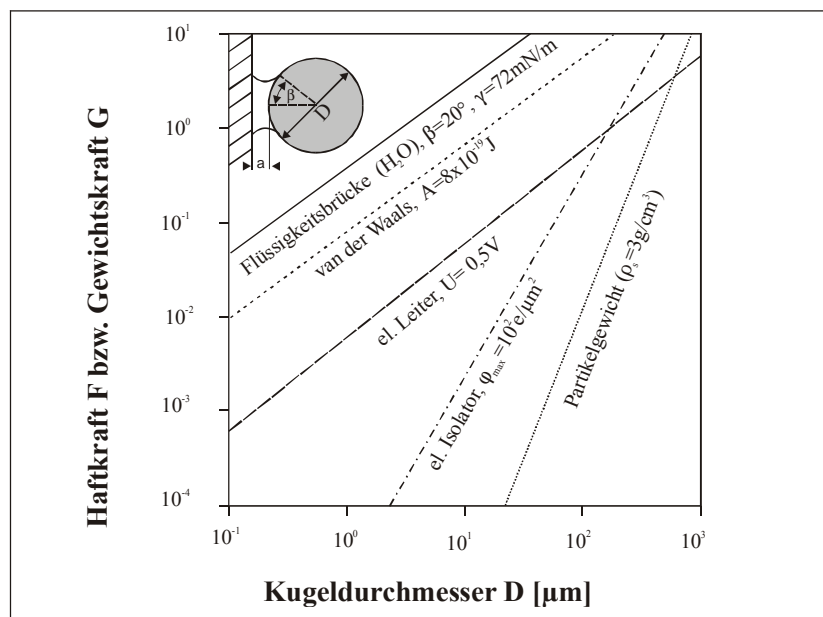


Diagramm 2.1: Haftkräfte und Gewichtskraft als Funktion des Kugeldurchmessers D im Kugel-Platte-Modell im Kontaktabstand a ^[14]; β : Brückenwinkel [$^\circ$]; γ : Oberflächenspannung [mN/m]; φ : Flächenladungsdichte [$\text{e}/\mu\text{m}^2$]; U : Kontaktpotenzial [V]; A : Hamakerkonstante [J]^[14]

2.1.1 Bestimmung interpartikulärer Haftkräfte

Apparativ sehr einfache Methoden zur Charakterisierung der interpartikulären Haftkräfte von Schüttgütern bestehen in der Erfassung des *Böschungswinkels* bzw. des *Abrutschwinkels*.^[33-36] Der Böschungswinkel wird aus Höhe und Radius des Schüttkegels bestimmt, der sich beim Auslaufen des Schüttguts aus einem Trichter bildet (vgl. Gl. 2.1): Je flacher der Kegel ist, desto besser ist die Fließeigenschaft des Pulvers.

$$\tan \alpha_B = \frac{h_K}{r_K} \quad \text{Gl. 2.1}$$

α_B	Böschungswinkel	[°]
h_K	Höhe des Schüttkegels	[m]
r_K	Radius des Schüttkegels	[m]

Der Böschungswinkel charakterisiert den Übergang vom fließenden zum ruhenden Pulver. Der Abrutschwinkel dagegen ergibt sich aus dem ruhenden Pulver. Zu seiner Bestimmung wird die Unterlage mit dem Pulverbett geneigt und der Winkel bestimmt, bei dem das Fließen des Pulvers einsetzt. Je größer der Abrutschwinkel ist, desto kohäsiver ist das Schüttgut.^[33]

Beide Bestimmungen eignen sich nur für eine schnelle und grobe Orientierung. Zur Herausarbeitung von Signifikanzen zwischen Pulvern ähnlicher Fließeigenschaften sind sie nicht geeignet. Quantitative Aussagen über wirkende Haftkräfte lassen beide Methoden nicht zu. Trotz dieses gravierenden Nachteils werden sie zur Beurteilung des Fließverhaltens auch in neuesten Veröffentlichungen häufig herangezogen.^[31,34-41]

Eine von Kaye entwickelte Methode zur Charakterisierung interpartikulärer Haftkräfte leitet sich von der Bestimmung des Abrutschwinkels ab (*ramp-avalanching-method*): Das Schüttgut wird dabei mit einer definierten Geschwindigkeit auf eine Rampe gestreut. Erst wenn eine kritische Pulvermenge überschritten wird, bewegt sich das Pulver die Rampe abwärts. Die Auswertung erfolgt über die Pulvermasse, die am unteren Ende der Rampe aufgefangen wird. Da die Rampe vor der Messung mit Pulver überzogen wird, können Füll- und Transportvorgänge in diesem Versuchsaufbau gut simuliert werden. Die Ergebnisse der Messungen hängen u.a. von der Geschwindigkeit ab, mit der das Pulver auf die Rampe aufgebracht wird. Deshalb sollte man Schüttgüter, die direkt miteinander verglichen werden, unter gleichen Bedingungen vermessen.^[41]

Im Europäischen Arzneibuch 1997 wird zur Beurteilung des Fließverhaltens vorgeschlagen, die Zeit zu messen, die ein Schüttgut zum Ausfließen aus einem *normierten Trichter* benötigt. Empfindlicher ist die Bestimmung der ausgelaufenen Pulvermasse pro Zeit aus einem Trichter nach Weigand. Trägt man die ausgelaufene Pulvermasse als Funktion der Zeit auf, repräsentiert die

Steigung der Geraden die Fließgeschwindigkeit.^[42] Eine daraus weiterentwickelte Apparatur mit differenzierten Röhrelementen ermöglicht über die Erfassung von Drehmoment und Masse Rückschlüsse auf Brückenbildungen im Schüttgut.^[43]

Mit Hilfe des *Pulver-Rheometers* werden Kraft, Drehmoment, Zeit und Strecke, die ein Rührer in einem Schüttgut zurücklegt, zur Charakterisierung des Schüttguts herangezogen. Die Auf- bzw. Abwärtsbewegung des Rührers und die Stellung der Rührflügel lassen vier verschiedene Abläufe zu: Anwendung finden je zwei Auf- und Abwärtsbewegungen. Sie führen je nach Stellung der Rührflügel zu Kompaktierung, Auflockern oder Einschneiden in das Schüttgut. Nachteilig ist, dass die schräge Anordnung der Rührflügel keine Aussage darüber zulässt, mit welcher Kraft das Pulver vertikal verdichtet wird.^[44,45]

Eine weitere gängige Apparatur misst den *kritischen Öffnungsdurchmesser*. Da das Schüttgut einen Wanddruck aufbaut, wird sein Ausfließen durch die Öffnung einer Platte erst ab einem bestimmten Durchmesser möglich. Der Durchmesser des kleinsten Loches wird als Fließfähigkeits-Index bezeichnet.^[46,47] Die Janssen-Gleichung beschreibt hierbei die am Schüttgut angreifenden Kräfte im Gleichgewicht (vgl. Gl. 2.2).

$$\frac{d\sigma_v}{dx} = \rho_b \cdot g + \frac{4 \cdot \tau_w}{D} \quad \text{Gl. 2.2}^{[18]}$$

σ_v	Vertikalspannung über dem Querschnitt des Schüttgutelements	[Pa]
dx	Höhe des Schüttgutelements	[m]
g	Gravitationskonstante	9,81[m/s ²]
τ_w	Wandschubspannung	[Pa]
D	Durchmesser der Auslauföffnung	[m]
ρ_b	Schüttdichte	[g/m ³]

Mit den bisher genannten Verfahren ist ein relativer Vergleich der Schüttgüter möglich. Ebenso ermöglichen sie Aussagen über das Verhalten des Partikelkollektivs. Sie lassen jedoch keine quantitativen Aussagen über die interpartikulär wirksamen Haftkräfte zu.

Daneben existieren Methoden, die ein Partikel-Wand-System simulieren. Sie geben Auskunft über die Haftkräfte zwischen Partikeln und einer Platte. Diese Effekte beeinflussen die pneumatische Förderung hochdisperser Pulver sowie Reinigungsprozesse. Mit der Methode nach Otsuka wird über Schlagbeanspruchung die Kraft bestimmt, die notwendig ist, um 50% der auf einer Glasplatte adsorbierten Partikel zu lösen (*impact-separation-method*).^[48] Die *Vibrationsmethode* dient ebenfalls der Messung der Haftkräfte im Partikel-Wand-System. Das Messprinzip dieser Methode basiert auf der Ablösung eines Partikels aufgrund seiner Massenträgheit bei einer defi-

nierten Beschleunigung der vertikal-sinusförmig schwingenden Oberfläche.^[49] Podczek bestimmt mit Hilfe der *Zentrifugen-Technik* Adhäsions- bzw. Reibungskräfte bei der Ablösung eines Partikels von einer Substratoberfläche aufgrund von Zentrifugalkraft (vgl. Gl. 2.3).^[50]

$$F_{\text{detachment}} = \sin \alpha \cdot F_{\text{adhesion}} + (1 - \sin \alpha) \cdot F_{\text{friction}} \quad \text{Gl. 2.3}^{[50]}$$

$F_{\text{detachment}}$	Kraft zur Ablösung der Partikel von der Substratoberfläche	[N]
F_{adhesion}	Adhäsionskraft der Partikel auf der Substratoberfläche	[N]
F_{friction}	Reibungskraft der Partikel auf der Substratoberfläche	[N]
α	Winkel zwischen dem Vektor der Zentrifugalkraft und der Substratoberfläche	[°]

Über die Veränderung des Winkels zwischen dem Vektor der Zentrifugalkraft und der Substratoberfläche lassen sich Adhäsions- und Reibungskraft getrennt erfassen: Für $\alpha = 0^\circ$ folgt $\sin \alpha = 0$, woraus die Kraft, die zum Ablösen eines Partikels von der Substratoberfläche notwendig ist, gleich der Reibungskraft des Partikels auf der Substratoberfläche ist. Für $\alpha = 90^\circ$ folgt $\sin \alpha = 1$; folglich ist die Kraft, die zum Ablösen eines Partikels von der Substratoberfläche notwendig ist, gleich der Adhäsionskraft des Partikels auf der Substratoberfläche. Nur für Werte $0 < \alpha < 90^\circ$ werden sowohl Adhäsions- als auch Reibungskraft erfasst. Die Zentrifugentechnik zeigt sich den beiden zuvor beschriebenen Messverfahren daher aus zwei Gründen überlegen: Zum einen werden auch Reibungskräfte erfasst, zum anderen ist eine getrennte Erfassung von Adhäsions- und Reibungskraft möglich.

Alle Methoden, die von einem Partikel-Wand-System ausgehen, erlauben keine Aussage über die Haftkräfte zwischen Partikeln. Im Gegensatz dazu berücksichtigen die nachfolgenden Methoden Kontakte zwischen Partikeln. Zudem lassen sie quantitative Aussagen über die Haftkräfte zu.

Die *Jenike-Scherzelle* ist eine gängige Apparatur, die quantitative Aussagen über die Fließeigenschaft von Pulvern erlaubt.^[9,25,38,51-55] Das Verhältnis von Verfestigungsspannung zu Schüttgutfestigkeit wird als Fließfähigkeit ff_c bezeichnet. Aus dem konstruierten Fließort können charakteristische Parameter wie die innere Reibung der zu untersuchenden Substanz abgeleitet werden. Da mit dieser Methode Aussagen über verdichtete Schüttgüter getroffen werden können, eignen sich die auf diese Weise gewonnenen Daten insbesondere zur Auslegung von Silos. Der Vorteil der Weiterentwicklung der Jenike-Scherzelle zur *Ring-Scherzelle* liegt in der Möglichkeit, bei niedrigeren Verfestigungsspannungen deutlich unter 500Pa zu messen.^[53]

Um sich noch weiter an unverdichtete Schüttgüter anzunähern, wurde der *Zugspannungstester* entwickelt.^[25,56] Bei dieser Methode wird die Kraft ermittelt, die nötig ist, zwei Pulverschichten voneinander zu trennen. Als Anregung dienten die Entwicklungen von Fukuzawa, Fukuoka und Schmidt.^[57-59] Zur Berechnung der Zugspannung wird die gemessene Kraft aber nicht wie bei den

drei genannten Autoren auf die an den diversen Körpern anhaftende Pulvermasse bezogen. Schweiger bezieht sie vielmehr auf die Fläche des Messkörpers.

Diese Methode lässt allerdings keine Aussagen über die innere Reibung zu.

Mit dem Zugspannungstester werden interpartikuläre Haftkräfte eines Partikelkollektivs betrachtet. Um ergänzend Aussagen zu Haftkräften zwischen einzelnen Pulverteilchen treffen zu können, ist die Methode des *Rasterkraftmikroskops* geeignet.^[56,60] Wie von Anstett gezeigt wurde, korrelieren die zwischen zwei Partikeln gemessenen Haftkräfte mit den mit Hilfe eines Zugspannungstesters an einem Partikelkollektiv ermittelten Zugspannungen.^[56]

2.1.2 Van-der-Waals-Kräfte

Beim Kontakt von trockenen Schüttgutpartikeln herrscht ein Gleichgewicht zwischen abstoßenden und anziehenden Kräften.^[18] Die *abstoßenden Kräfte* werden durch die sog. Bornsche Abstoßung verursacht. Sie verhindert, dass sich die Elektronenwolken der beiden Körper gegenseitig durchdringen.^[87] Daher existiert ein minimaler Haftabstand, der von Krupp für kolloidale Partikel im Vakuum mit 0,4nm angegeben wird.^[17] Dort erreicht die Haftkraft ihren maximalen Wert.

Die *anziehenden Kräfte* zwischen zwei Partikeln werden weitgehend durch die Van-der-Waals-Kräfte bestimmt. Allerdings besitzen sie nur eine kurze Reichweite von ca. 100nm. Diagramm 2.2 ist zu entnehmen, dass Van-der-Waals-Kräfte im Vergleich mit den übrigen interpartikulären Haftkräften mit steigendem Abstand von der Platte am stärksten abnehmen.

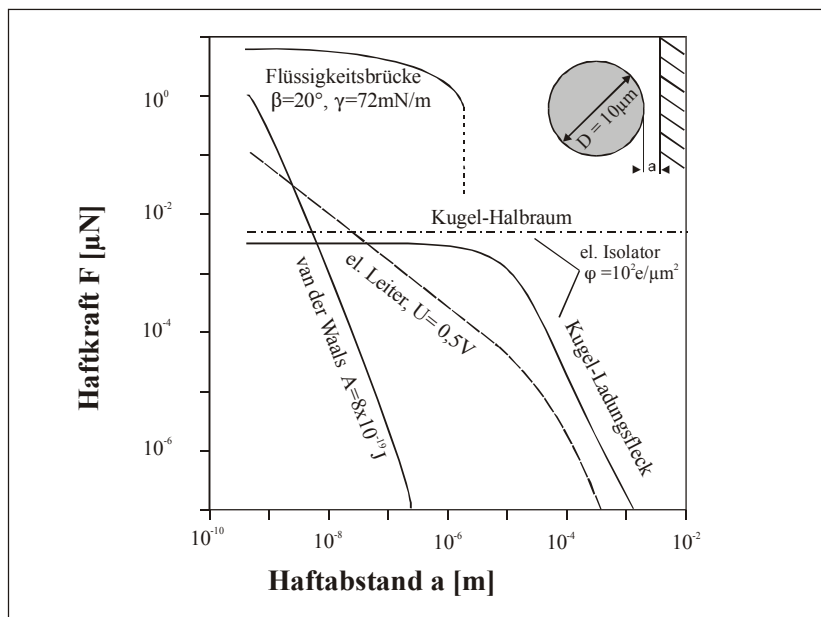


Diagramm 2.2: Haftkraft als Funktion des Haftabstands im Kugel-Platte-Modell; D: Durchmesser [m]; a: Haftabstand [m]; β : Brückenwinkel [°]; γ : Oberflächenspannung [mN/m]; φ : Flächenladungsdichte [$e/\mu\text{m}^2$]; U: Kontaktpotenzial [V]; A: Hamakerkonstante [J]^[14]

Van-der-Waals-Kräfte entstehen durch Schwankungen der Ladungsverteilung. Sie umfassen

- London-Kräfte (wechselseitig induzierte Dipol-Kräfte),
- Keesom-Kräfte (Dipol-Dipol-Kräfte) und
- Debye-Kräfte (Dipol-induzierte Dipol-Kräfte).^[18]

Um die Annahme einer Addition der molekularen Interaktionen nach Hamaker zu umgehen, entwickelte Lifshitz eine Theorie zur Beschreibung der Energie der Interaktion zwischen festen Körpern im Vakuum und im flüssigen Medium (Makroskopische Theorie).^[19] Da dieser Ansatz auf reale Systeme schwer übertragbar ist, wird der von Hamaker vorgezogen (Mikroskopische Theorie): Van-der-Waals-Kräfte bestehen aus einem geometrischen und einem konstanten Teil, der Hamakerkonstante. Sie ist ausschließlich vom Material abhängig. Der stoffspezifische Einfluss in Form der Hamakerkonstante ist jedoch gering: Die Werte bewegen sich für Feststoffe zwischen 10^{-19} und 10^{-18} J.^[20] Die Hamakerkonstante kann über das Ionisierungspotenzial und die Dielektrizitätskonstante des Materials ermittelt werden.^[21]

Für das anziehende Wechselwirkungspotenzial Φ_A zwischen zwei ideal kugelförmigen und vollkommen unelastischen Teilchen der Radien R_1 und R_2 gilt:

$$\Phi_A = -\frac{A_H}{6 \cdot a} \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{(R_1 + R_2)} \quad \text{Gl. 2.4}^{[18]}$$

Φ_A	anziehendes Wechselwirkungspotenzial	[J]
A_H	Hamakerkonstante	[J]
a	Haftabstand zweier Partikel	[m]
$R_1; R_2$	Radius der Partikel 1 und 2	[μm]

Die Van-der-Waals-Kraft erhält man durch die 1. Ableitung des Wechselwirkungspotenzials Φ_A nach dem Haftabstand a :

$$F_{\text{vdW}} = \frac{\partial \Phi_A}{\partial a} = \frac{A_H}{6 \cdot a^2} \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{(R_1 + R_2)} \quad \text{Gl. 2.5}^{[18]}$$

F_{vdW}	Van-der-Waals-Kraft	[N]
------------------	---------------------	-----

Wirken äußere Anpresskräfte auf ein Schüttgut ein, steigen die interpartikulären Kräfte des Schüttguts aus mehreren Gründen an: Durch die äußeren Anpresskräfte sinkt die Porosität. Daher erhöht sich die Zahl der Kontakte. Außerdem wird durch Deformation die Kontaktfläche zwischen Partikeln erhöht und damit auch die pro Partikelkontakt übertragene Kraft.

Schweiger^[25] beobachtet einen linearen Anstieg der Zugspannung mit sinkender Porosität. Chowhan^[26] berichtet von einem linearen Anstieg der Zugspannung mit steigendem Verdichtungsdruck. Allerdings fällt auf, dass bei einem der Autoren nur ein näherungsweise linearer Zusammenhang bestehen kann, da Porosität und Verdichtungsdruck nach der sog. Heckel-Gleichung nicht in einem linearen, sondern einem logarithmischen Zusammenhang stehen (vgl. Gl. 2.6):

$$\ln\left(\frac{1}{1-D'}\right) = K \cdot p + C' \quad \text{mit} \quad D' = 1 - \varepsilon \quad \text{Gl. 2.6}^{[18]}$$

p	Pressdruck	[Pa]
ε	Porosität	
K	materialspezifische Konstante	
D'	relative Dichte	
C'	Konstante	

Laut Schubert steigen in einem ersten Bereich die Haftkräfte durch Anpresskräfte einer quadratischen Funktion folgend an. Dies wird durch Umlagerung der Partikel in eine stabilere Lage und durch plastische Deformation von Nanorauigkeiten verursacht. In einem zweiten Bereich werden Mikrorauigkeiten verformt. Dort steigen die Haftkräfte linear mit der Anpresskraft an.^[27]

2.1.3 Einfluss von Oberflächenrauigkeiten

Rumpf stellt fest, dass tatsächlich gemessene Haftkräfte in Schüttgütern erheblich geringer sind als die theoretisch berechneten für glatte Modellkörper. Er führt dies auf Oberflächenrauigkeiten zurück: Reale Schüttgüter besitzen eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Oberflächenstruktur. Möglicherweise haftet an größeren Partikeln auch Feinanteil. Rauigkeiten vergrößern den Abstand zweier interagierender Partner und verringern auf diese Weise die Van-der-Waals-Kräfte zwischen ihnen. Gleichzeitig reduzieren sie die Kontaktfläche, über welche die interpartikulären Kräfte wirken.^[8,14] Wegen ihrer kurzen Reichweite ist bei den Van-der-Waals-Kräften der Rauigkeitseinfluss am stärksten ausgeprägt (vgl. Diagramm 2.2, S. 7).

2.1.3.1 Modell nach Rumpf

Unter Verwendung des Kugel-Platte-Modells zeigt Rumpf den Verlauf der Van-der-Waals-Kräfte in Abhängigkeit vom Radius einer an einer Kugeloberfläche adsorbierten Rauigkeit auf (vgl. Diagramm 2.3). Der als Halbkugel angenommene kleine Partikel wird durch Van-der-Waals-Kräfte stark an die Oberfläche des größeren Teilchens gebunden.

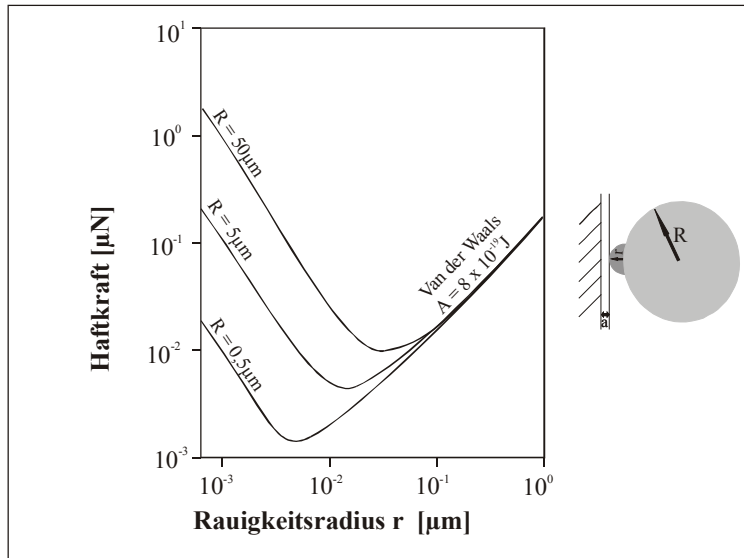


Diagramm 2.3: Haftkraft als Funktion des Radius einer halbkugelförmigen Rauigkeit auf der Oberfläche einer Kugel im Kugel-Platte-Modell^[14]

Nach dem Rauigkeits-Modell nach Rumpf setzt sich die Gesamthaftkraft wie folgt zusammen:

- Wechselwirkung Rauigkeit / Platte
- Wechselwirkung Kugel / Platte.

Die Van-der-Waals-Kraft zwischen Rauigkeit und Platte wird nach Gleichung 2.7 berechnet.

$$F_{\text{vdW}} = \frac{A_{\text{H}}}{6} \cdot \frac{r}{a^2} \quad \text{Gl. 2.7}^{[8]}$$

F_{vdW}	Van-der-Waals-Kraft	[N]
A_{H}	Hamakerkonstante	[J]
r	Radius der Rauigkeit	[µm]
a	Haftabstand	[m]

Für die Van-der-Waals-Kraft zwischen großer Kugel und Platte ist ihr Abstand um den Radius der Rauigkeit vergrößert:

$$F_{\text{vdW}} = \frac{A_{\text{H}}}{6} \cdot \frac{R}{(a+r)^2} \quad \text{Gl. 2.8}^{[8]}$$

R	Radius des großen Partikels	[µm]
-----	-----------------------------	------

Die wirkende Van-der-Waals-Kraft ergibt sich also aus der Summe der beiden wirksamen Kräfte:

$$F_{\text{vdW}} = \frac{A_H}{6} \cdot \left(\frac{r}{a^2} + \frac{R}{(a+r)^2} \right) \quad \text{Gl. 2.9}^{[122]}$$

Im Verlauf der Van-der-Waals-Kräfte lassen sich drei Fälle unterscheiden; dabei ist r_{min} der Radius, der zu minimaler Haftkraft führt (vgl. Diagramm 2.3).

Fall 1 beschreibt die Van-der-Waals-Kräfte für Rauigkeitsradien kleiner als r_{min} : Bei sehr kleinen Radien ist die Wechselwirkung zwischen Kugel und Platte noch groß. Die durch die Rauigkeit bewirkte zusätzliche Wechselwirkung ist sehr viel kleiner als die durch die Abstandsvergrößerung bewirkte Verringerung der Wechselwirkung zwischen Kugel und Platte. Daher sinkt die Haftkraft zwischen Kugel und Platte.

Fall 2 stellt das Minimum der Haftkraft dar. Dieses ist erreicht, wenn die zwischen Platte und Rauigkeit bestehende Wechselwirkung genauso groß ist wie die durch den Rauigkeitsradius bedingte Verringerung der Wechselwirkung zwischen Kugel und Platte.

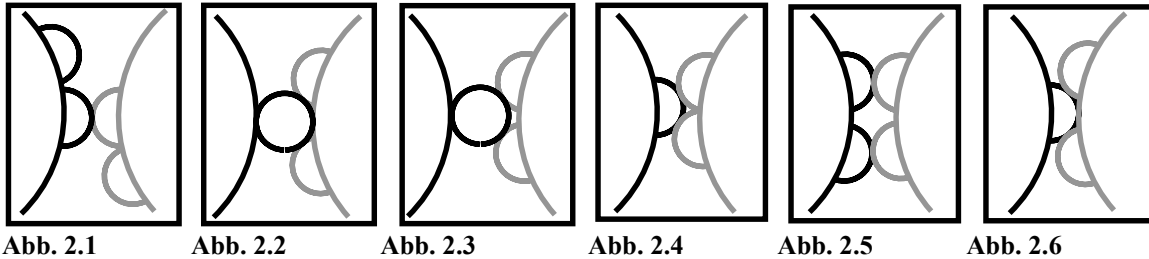
Fall 3 gilt für Rauigkeitsradien größer als r_{min} : Die Wechselwirkung zwischen Rauigkeit und Platte ist größer als die in Folge des Rauigkeitsradius bedingte Verringerung der Wechselwirkung zwischen Kugel und Platte. Netto ergibt sich folglich eine Vergrößerung der Haftkraft.

Auffällig ist, dass Rumpf wie diverse andere Autoren bei der Reduktion von interpartikulären Haftkräften von einer Rauigkeit ausgehen, die sie modellhaft mittig im Kontaktbereich zweier größerer Partikel anordnen.^[14,15,28,30-32,37] Zur Simulation einer Haftkraft-Reduktion ist dies sinnvoll.

Für reale Systeme ist dieser Ansatz jedoch nicht umfassend genug. Deshalb geht Tabor von mehreren Rauigkeiten im Kontaktbereich aus. Er misst die Adhäsionskräfte zwischen glatten, elastischen Gummikugeln und einer aufgerauten Plexiglasplatte. Tabor stellt fest, dass die Haftkräfte durch die Aufrauung stark reduziert werden. Er geht davon aus, dass die Größe der Rauigkeiten hierbei normalverteilt ist. Tabor trifft aber keine Aussage über die Anordnung der Rauigkeiten im Kontaktbereich.^[143] Dagegen gehen Pahl und Wicke in ihren Darstellungen näher auf diesen Sachverhalt ein.^[8,9]

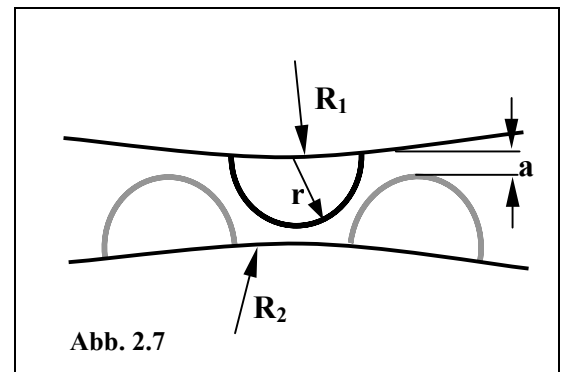
2.1.3.2 Modell nach Pahl und Wicke

Pahl und Wicke arbeiten mit einer Reinsubstanz und nehmen an, dass die Oberflächenrauigkeiten entweder aus Unregelmäßigkeiten des Materials oder aus anhaftendem Feinanteil des Materials bestehen. Ihre Rauigkeitsanordnungen lassen sich wie in Abb. 2.1-2.6 dargestellt beschreiben.^[8]



Mögliche theoretische Rauigkeitserhebungen (Halbkreise) bzw. Anordnung kleiner Teilchen (Kreise) in der Kontaktzone zweier gleich großer Partikel nach Pahl und Wicke^[8]

Pahl und Wicke erscheint das in Abb. 2.6 abgebildete Modell der Kontaktzone zweier Partikel am geeignetsten, um den Rauigkeitseinfluss realer Systeme zu erfassen. In Abb. 2.7 wird es vergrößert dargestellt. Zur Berechnung der Van-der-Waals-Kräfte unter Berücksichtigung mehrerer Rauigkeiten $i = 1 - N$ modifizieren sie Gleichung 2.5 (vgl. S. 8) zu Gleichung 2.10.^[8,9]



$$F_{\text{vdW}} = \frac{A_H}{6} \cdot \left[\frac{R_1 \cdot R_2}{(a + r_{\text{max}})^2 \cdot (R_1 + R_2)} + \sum_{i=1}^{N_K} \frac{r_i \cdot R_i}{a^2 \cdot (r_i + R_i)} \right]$$

Gl. 2.10^[8]

F_{vdW}	Van-der-Waals-Kraft	[N]
A_H	Hamakerkonstante	[J]
N_K	Anzahl der möglichen Rauigkeitserhebungen im Kontaktbereich	
$R_1; R_2$	Radius der Partikel 1 und 2	[μm]
a	Haftabstand	[μm]
r_{max}	maximaler Rauigkeitsradius	[μm]
r_i	Radius der verschiedenen Rauigkeiten	[μm]

Der erste Summand stellt hierbei die Wechselwirkung zwischen den beiden großen Partikeln dar. Ihr Abstand beträgt dabei $a + r_{\text{max}}$ (vgl. Abb. 2.7). Der zweite Summand steht für die Interaktion einer Rauigkeit mit dem berührenden großen Partikel. Für jede weitere Rauigkeit wird dieser erneut addiert. Wicke leitet Gleichung 2.10 ab und nähert für das rauigkeitsbehaftete Kugel-Kugel-System den Rauigkeitsradius r_{min} , mit dem minimale Haftkraft erzeugt wird, wie folgt an:

$$r_{\text{min}} \approx \sqrt[3]{\frac{2 \cdot R_1 \cdot a^2}{4 \cdot N_K}}$$

Gl. 2.11^[9]

Insgesamt erscheint bei der Betrachtung der interpartikulären Kräfte rauigkeitsbehaffeter Systeme die Berücksichtigung mehrerer Rauigkeiten im Kontaktbereich als ein sinnvoller Ansatz für reale Systeme.

Die Arbeiten von Rumpf und Pahl aus den 70er und 80er Jahren bilden eine Grundlage der vorliegenden Arbeit. Sie nehmen jedoch lediglich eine Beschreibung der Reduktion von interpartikulären Haftkräften durch Rauigkeiten vor. Auf fließregulierende Wirkung zielen sie nicht ab.

2.2 Fließregulierungsmittel

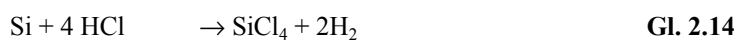
Es existiert eine sehr große Anzahl an Methoden, um interpartikuläre Haftkräfte zu beurteilen und quantitativ zu erfassen. Hinsichtlich der Beschreibung der Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln erweist sich die Literatur jedoch als äußerst lückenhaft. Wie reduzieren Fließregulierungsmittel die Haftkräfte zwischen zwei Partikeln? Nicht selten dient bisher als Erklärung der Kugellager-Effekt.^[34,61,62,120]

Eine andere Erklärung wird von Kono vorgeschlagen: Er verwendet zwei verschiedene Fließregulierungsmittel, die sich in ihren Größen unterscheiden. Ihnen ordnet er zwei Typen von Wirkungsmechanismen zu. Fließregulierungsmittel Nr. 1 wird an die Oberfläche des kohäsiven Materials adsorbiert und als α -Typ bezeichnet. Hierbei nimmt er an, dass die Kontaktpunkte zwischen den Trägerpartikeln durch das Fließregulierungsmittel ersetzt werden. Für Stärke, sein Fließregulierungsmittel Nr. 2, stellt er als Wirkmechanismus den β -Typ fest. Hier sind die interpartikulären Haftkräfte geringer als die Haftkräfte der zweiten Mischungskomponente. Demnach wird das Fließverhalten um so mehr gesteigert, je größer der Anteil des sog. Fließregulierungsmittels ist. Kono postuliert eine Primärpartikelgröße der Fließregulierungsmittel von 0,1-30 μm .^[55]

In der vorliegenden Arbeit dagegen werden Fließregulierungsmittel im Submikronbereich untersucht.^[34,63] Sie werden an die Oberfläche einer zweiten Komponente adsorbiert. Ausschließlich diese mit dem α -Typ nach Kono Übereinstimmenden werden hier als Fließregulierungsmittel bezeichnet. Für Substanzen des β -Typs sollte, wie z.B. Schweiger dies tut, nur die Beeinflussung des Fließverhaltens durch diverse Mischungskomponenten festgehalten werden. Auf die Bezeichnung als Fließregulierungsmittel sollte dagegen verzichtet werden.^[25]

2.3 Herstellung von Nanopartikeln

Da in der vorliegenden Arbeit Fließregulierungsmittel im Submikronbereich untersucht werden, sind die Herstellungsmethoden von Nanomaterialien kritisch zu diskutieren. Ein gängiges Verfahren zur Zerkleinerung eines Schüttguts ist das *Mahlen*.^I Die *laserinduzierte Verdampfung*^{II} und die *Zerstäubungspyrolyse*^{III} hingegen beschränken sich auf die Gewinnung von Oxiden. Das etablierteste Verfahren zur Herstellung hochdispenser Siliziumdioxide und Metalloxide ist die *Flammenhydrolyse*.^[115] Diese Herstellungsart ist durch Kreislaufführung der entstehenden Salzsäure umweltfreundlich, da diese wiederum als Ausgangsstoff der Gewinnung des Siliziumtetrachlorids dient (vgl. Gl. 2.12-Gl. 2.14).



Eine Methode zur Gewinnung von Nanopartikeln, die nicht auf Oxide beschränkt ist, beruht auf dem *Einsatz überkritischer Gase*. Ein Gas in einem überkritischen Zustand befindet sich oberhalb der kritischen Temperatur und des dazugehörigen kritischen Drucks. Um mit Hilfe überkritischer Gase nanoskaliges Material zu gewinnen, muss eine gute Löslichkeit des Stoffes im überkritischen Gas gegeben sein.^{IV} Abrupte Änderungen der Konzentrations-, Druck- bzw. Temperaturverhältnisse führen zur Kristallisation des Feststoffes aus dem binären System.^[106-114]

Eine weitere Methode zur Herstellung hochdispenser Substanzen ist das *Furnaceruß-Verfahren*. Mit ihm lassen sich Rußprodukte verschiedenster Strukturen im unteren Nanometerbereich erzeugen.^V

^I Bei der Trockenmahlung ist aufgrund der differenziellen und integralen Bruchenergiebedingungen eine Zerkleinerung eines Schüttguts nur bis durchschnittlich 1µm möglich. Der konkrete Zerkleinerungsgrad ist dabei sowohl vom Material als auch vom Mühlentyp abhängig.^[64] Beim Nassmahlen setzt die Benetzung der Teilchen die Grenzflächenspannung herab. Dies verringert den Risswiderstand. Dadurch ist es möglich, bei gleichem Energieaufwand kleinere Teilchen als bei der Trockenmahlung zu erhalten.^[93]

^{II} Mittels Laser wird ein reiner Metalldraht verdampft. Es erfolgt eine Reaktion mit der umgebenden Gasatmosphäre.^[96,97]

^{III} *Flame-assisted Ultrasonic Spray Pyrolysis (FAUSP)*: Hier erfolgt die Herstellung feiner Pulver aus alkoholischen Lösungen ihrer Metallsalze. Mit einem Ultraschall-Vernebler wird aus der Ausgangslösung ein fein verteilter Nebel erzeugt. Wird dieser in einer Kammer verbrannt, entstehen pulvrige Oxide.^[103]

^{IV} Häufig wird Kohlendioxid als überkritisches Gas verwendet, da es umweltfreundlich und ungiftig ist. Es verfügt außerdem über einen niedrigen kritischen Druck ($p_{\text{krit.}}=73 \text{ bar}$) und eine niedrige kritische Temperatur ($T_{\text{krit.}}=304 \text{ °C}$).^[106,114]

^V Flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffe werden dazu in einer aus Erdgas und erhitzter Luft erzeugten Flamme verbrannt.^[116]

Die Vor- und Nachteile der genannten Herstellungsmethoden werden in Tab. 2.1 einander gegenübergestellt.

Herstellungsverfahren	Vorteile	Nachteile
Nassmahlung ^[94,95]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ jedes beliebige Material zerkleinerbar ▪ Partikelgrößen bis zu 250nm 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ stunden- bzw. tagelange Mahlzeiten ▪ Agglomeration der Nanopartikel
Laserinduzierte Verdampfung ^[96,97]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ kugelförmige Partikel ▪ Primärpartikel: 2-100nm 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Herstellung auf Metalloxide beschränkt ▪ keine Aussage über Aggregatgröße ▪ geringe Ausbeute: 3g/h Oxide ▪ Agglomeration der Nanopartikel
Zerstäubungspyrolyse (FAUSP) ^[103]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ enge Korngrößenverteilung ▪ kugelförmige Partikel ▪ Partikelgrößen: 0,8-1µm 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Herstellung auf Metalloxide beschränkt ▪ Agglomeration der Nanopartikel
Überkritische Gase ^[106-108, 110-114]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Primärgrößen bis zu 100nm (Streulichtmessung während der Herstellung) => ▪ mannigfaltige Produkteigenschaften durch Veränderung der Eigenschaften der überkritischen Gase durch Druck- oder Temperaturänderung ▪ „maßgeschneiderte“ Partikel mit enger Korngrößenverteilung ▪ spezielle Mikrokomposite ▪ keine thermische Beanspruchung der Stoffe ▪ Umweltfreundlichkeit und geringer Betriebsmittelaufwand durch effektive Stromführung ▪ keine Verunreinigung durch dritte Komponenten (keine Verwendung von Fällungsmitteln) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ nach dem Herstellungsprozess: Vergrößerung der Teilchen ▪ Agglomeration der Nanopartikel ▪ teilweise ungeklärter Elementarmechanismus ▪ Probleme in der Maßstabsübertragung ▪ meist geringe Ausbeute ▪ hohe Anlagekosten
Flammenhydrolyse ^[115]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ geringer Material- und Zeitaufwand ▪ Aggregate im unteren Nanometerbereich 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Herstellung auf Oxide beschränkt ▪ Agglomeration der Nanopartikel
Furnaceruß-Verfahren ^[116]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ geringer Material- und Zeitaufwand ▪ Aggregate im unteren Nanometerbereich 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Herstellung auf Ruße beschränkt ▪ Agglomeration der Nanopartikel

Tab. 2.1: Vor- und Nachteile der Verfahren zur Gewinnung von Nanopartikeln

Grundsätzlich erweist sich bei allen Herstellungsmethoden die Neigung der nanoskaligen Teilchen zu Agglomeration und Aggregation als Problem. Die Hersteller jedoch charakterisieren Nanomaterialien über ihre Primärpartikelgröße. Sie bestimmen die Größenverteilung der Primärteilchen über die bildanalytische Auswertung von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM-Aufnahmen).^[121] Die Angabe der Primärpartikelgröße ist jedoch irreführend, da Primärteilchen zwar auf TEM-Aufnahmen erkennbar sind, in den meisten Fällen aber nicht frei vorliegen (vgl. Abb. 2.8).

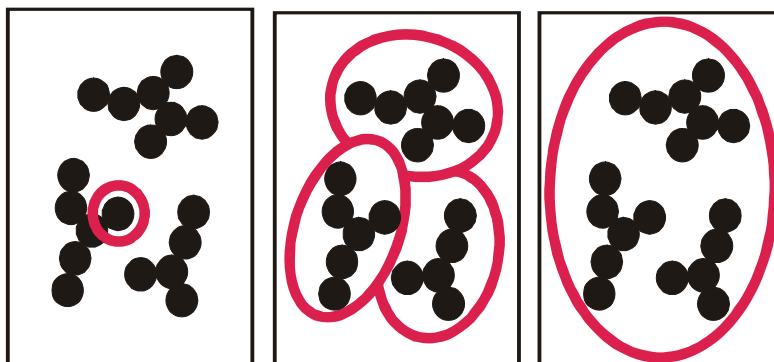


Abb. 2.8: Schematische Darstellung: Primärpartikel, Aggregate und Agglomerat (jeweils rot umrandet)

Ein festverwachsender Verband von Primärteilchen wird als Aggregat verstanden (vgl. Abb. 2.8). In ihm sind die Primärteilchen über Feststoffbrücken des eigenen Materials verbunden.^[101] Aggregate werden beim Dispergieren in der Regel nicht zerstört.^[102,121] Folgerichtig bezeichnet Singhal Aggregate als Sekundärpartikel.^[128]

Agglomerate hingegen sind lockere Zusammenballungen von Aggregaten und/oder freien Primärteilchen über Kohäsionskräfte. Sie können beim Dispergieren zerteilt werden (vgl. Abb. 2.8).^[121,127] Konsequenterweise wären Agglomerate Tertiärpartikel zu nennen, wobei deren Größe durch Luftfeuchte und Aufbereitung einer Probe wie z.B. Ultraschallbehandlung beeinflussbar ist. Die Größe der Agglomerate befindet sich häufig im Mikrometerbereich. Betrachtet man den Aufbau von Aggregaten bzw. Agglomeraten, so wird ersichtlich, warum Abgrenzungen zwischen Agglomeraten/Aggregaten und Primärteilchen nie einer gewissen Willkür entbehren.^[121]

Momentan erweisen sich die Flammenhydrolyse und das Furnaceruß-Verfahren als besonders effektive Möglichkeiten, Agglomerate bzw. Aggregate im unteren Nanobereich herzustellen. Leider beschränken sich diese Verfahren auf die Herstellung von Oxiden bzw. Rußen. Eine zukunftssträchtige Methode zur Gewinnung von Nanopartikeln, insbesondere im Bereich der Wirkstoffe, stellt die Verwendung von überkritischen Gasen dar.

Sollte sich herausstellen, dass jedes beliebige nanoskalige Material als Fließregulierungsmittel eingesetzt werden kann, sind die Herstellungsverfahren insbesondere im Hinblick auf die erzielbare Größe der Aggregate bzw. Agglomerate kritisch miteinander zu vergleichen und gegebenenfalls als Auswahlkriterium für ein optimales Fließregulierungsmittel heranzuziehen.

3 Arbeitshypothese

Nach dem bisherigen Stand der Forschung können die Haftkräfte zwischen zwei Partikeln durch Oberflächenrauigkeiten reduziert werden. Diese bewirken eine Verringerung der Kontaktfläche und gleichzeitig eine Vergrößerung des Abstands zwischen zwei Partikeln.^[8,9,14]

Als Fließregulierungsmittel kommen vor allem kolloidale Kieselsäuren zum Einsatz. Diese liegen als Aggregate bzw. Agglomerate vor, deren Größe sehr viel kleiner ist als jene der kohäsiven Schüttgutpartikel. Selbst bei den Kieselsäureagglomeraten, deren Durchmesser größtenteils noch im Nanometerbereich liegen, ist die an ihnen angreifende Schwerkraft noch sehr viel kleiner als die zwischen ihnen und den größeren Schüttgutpartikeln wirkenden Anziehungskräfte. Infolgedessen werden einzelne Agglomerate des Fließregulierungsmittels sehr stark an die Oberfläche der Schüttgutpartikel gebunden. Dieser Sachverhalt führt zur Hypothese, dass die adsorbierten Agglomerate des Fließregulierungsmittels den gleichen Effekt wie Oberflächenrauigkeiten bewirken. Sie vergrößern den Abstand zwischen den kohäsiven Schüttgutpartikeln und reduzieren so deren anziehende Wechselwirkung. Falls diese Hypothese zutrifft, sollte auf der Grundlage des von Rumpf entwickelten Modells zur Wirkung von Oberflächenrauigkeiten die Wirkung von Fließregulierungsmitteln ausschließlich von zwei Faktoren abhängen:

- von der Größe der an den Schüttgutpartikeln anhaftenden Agglomerate des Fließregulierungsmittels und
- von der Dichte, mit der diese Agglomerate die Oberflächen der Schüttgutpartikel belegen.

Da die als Fließregulierungsmittel eingesetzten Nanomaterialien stets agglomeriert vorliegen, sollte die Größe der Primärpartikel, aus denen die Agglomerate aufgebaut sind, für die Beurteilung ihres fließregulierenden Potenzials nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die Größe und Stabilität der Agglomerate wird durch die zwischen ihren Primärteilchen und/oder Aggregaten wirkenden Kräfte bestimmt. Als solche kommen vor allem Van-der-Waals-Kräfte sowie elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken in Frage. Die chemische Natur eines Fließregulierungsmittels sollte nur insofern von Bedeutung sein, als sie die wirksamen Kräfte beeinflusst.

Sollte es gelingen, eine Korrelation zwischen den interpartikulären Haftkräften, der Größe der Agglomerate sowie deren Dichte auf der Oberfläche des Trägers nachzuweisen, so wäre dies eine Bestätigung für die Hypothese, dass Fließregulierungsmittel als Oberflächenrauigkeiten wirken. Die vorliegende Arbeit will den Nachweis führen, dass Nanomaterialien das Fließverhalten eines kohäsiven Stoffes verbessern, indem sie einen Abstand zwischen den Trägerpartikeln erzeugen und die Kontaktfläche zwischen ihnen verringern.

4 Material und Methoden

4.1 Material

4.1.1 Schüttgüter

In den meisten Arzneimitteln bilden Hilfsstoffe den Hauptbestandteil. Hilfsstoffe können also für das Fließverhalten einer Pulvermischung maßgeblich verantwortlich sein. Dies ist der Grund, warum in den Versuchen der vorliegenden Arbeit als Schüttgut hauptsächlich ein pharmazeutisch relevanter Hilfsstoff - Maisstärke - zum Einsatz kommt. Daneben wird für die Untersuchung des Fließverhaltens auch Polystyrol eingesetzt:

- Maisstärke Cerestar GL 03406[®] (Cerestar Deutschland GmbH, Krefeld)
- Polystyrol micromer[®] (micromod Partikeltechnologie GmbH, Rostock)

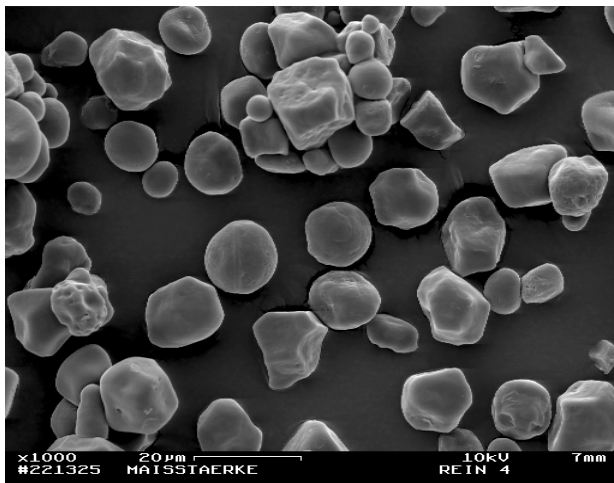


Abb. 4.1: Maisstärke Cerestar[®] (x1.000)

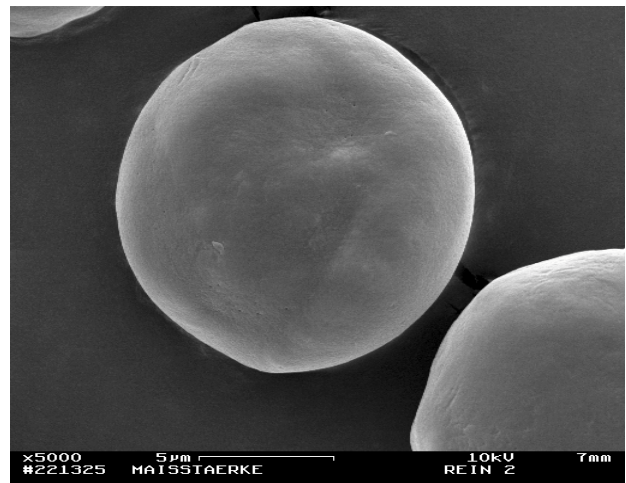


Abb. 4.2: Maisstärke Cerestar[®] (x5.000)

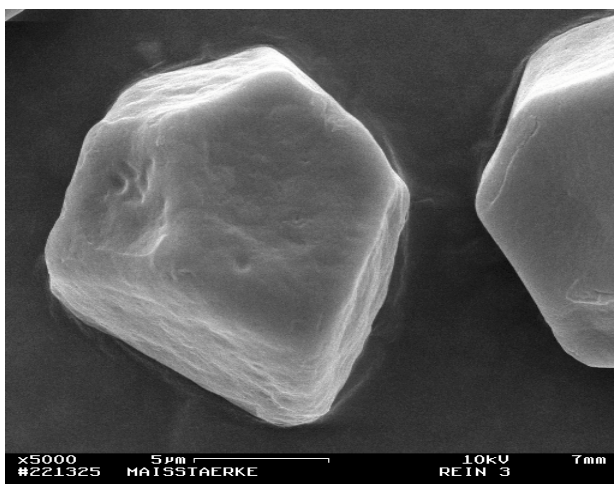


Abb. 4.3: Maisstärke Cerestar[®] (x5.000)

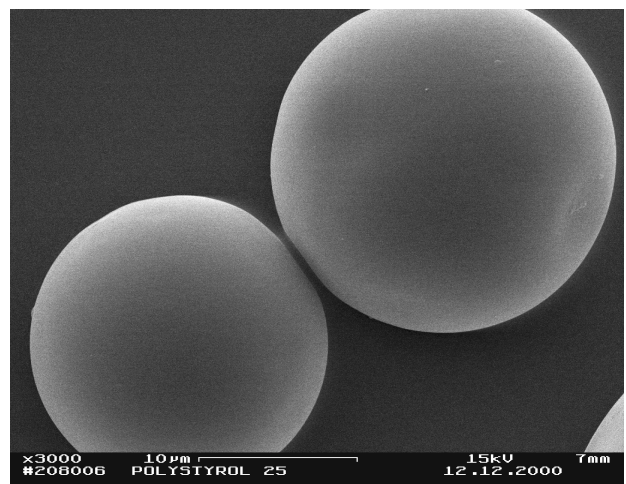


Abb. 4.4: Polystyrol micromer[®] (x3.000)

Maisstärke Cerestar[®] ist die Hauptkomponente der in dieser Arbeit untersuchten binären Mischungen. Ihr werden verschiedene potenzielle Fließverbesserer zugemischt. Die Wahl fällt aus

drei Gründen auf Maisstärke: Erstens handelt es sich hierbei um einen pharmazeutisch gebräuchlichen Hilfsstoff, der sich in der Tablettenherstellung als Spreng- und Füllmittel bewährt. Zweitens besitzt Maisstärke modellhafte Vorzüge wie weitgehend runde und glatte Partikel ohne Feinanteil (vgl. Abb. 4.1): Die runden Partikel stammen aus dem Mehlendosperm (vgl. Abb. 4.2), die selteneren kantigen Strukturen aus dem Hornendosperm der Pflanze (vgl. Abb. 4.3).^[135] Drittens erweisen sich die durchschnittlich 22 μm großen Primärpartikel als kohäsiv,^[14] da bei Schüttgütern bis zu einer Größe von 30 μm die Van-der-Waals-Kräfte größer sind als ihre Gewichtskraft.^[16] Deshalb lässt sich bei Maisstärke die Reduktion der Haftkraft über ein weites Spektrum hinweg verfolgen.

Um die Auswirkung der Behandlung mit Fließverbesserern auf eine Modellschubstanz mit idealer Kugelform zu untersuchen, wird Polystyrol micromer[®] herangezogen (vgl. Abb. 4.4). Seine Größenverteilung ist annähernd monodispers. Die mittlere Primärpartikelgröße von 22 μm ist dabei bewusst mit der von Maisstärke identisch gewählt. Mit dieser Modellschubstanz gelingt ein Übergang von realen auf ideale Schüttgüter.

4.1.2 Nanomaterialien

Zur Untersuchung der Veränderung des Fließverhaltens wird jeweils eines der folgenden Nanomaterialien (alle: Degussa AG, Hanau) einer Trägerschubstanz zugemischt:

- Aerosil 380[®]
- Aerosil 300[®]
- Aerosil 200[®]
- Aerosil OX 50[®]
- Aluminiumoxid C[®]
- Titandioxid P 25[®]
- Titandioxid T 805[®]
- Aerosil R 812[®]
- Aerosil R 805[®]
- Aerosil R 972[®] Original
- Aerosil R 972[®] strukturmodifiziert
- Printex 95[®]
- Printex G[®]
- Printex 25[®]

Für den Hauptteil der Zugspannungsversuche werden Mischungen aus Maisstärke und jeweils einer Substanz der oben genannten Nanopartikel in 0,2%iger Konzentration (m/m) hergestellt. Obwohl in der Literatur ein 0,5 bis 1%iger Zusatz an Fließregulierungsmittel zu Maisstärke als optimal eingestuft wird,^[39,61] wird die Konzentration aus folgendem Grund niedriger gewählt: Mit 0,2% (m/m) kann theoretisch nur mit den kleinsten Primärpartikeln von 7nm auf der Oberfläche der Maisstärke eine monoprimarypartikuläre Belegung zustande kommen. Somit können Bi- oder Polyschichten von fließverbessernden Partikeln auf der Maisstärke ausgeschlossen werden (vgl. Anhang 8.5.1-8.5.3, S. 123).

Zusätzlich werden jedoch auch die Folgen der Variation der Konzentration von Fließregulierungsmittel zwischen 0,2 und 4% (m/m) untersucht.

In einem weiteren Versuch wird Maisstärke gegen Polystyrol ausgetauscht und mit 0,2% (m/m) Aerosil 200[®] gemischt.

Bei der Auswahl der verschiedenen Nanopartikel soll ein möglichst breites Spektrum verschiedenster Substanzen abgedeckt werden. Dies ist gegeben durch die Vielfalt der

- chemischen Naturen,
- Primärpartikelgrößen,
- spezifischen Oberflächen,
- Oberflächenbeschaffenheiten,
- chemisch-physikalischen Eigenschaften wie Hydrophobie / Hydrophilie,
- elektrostatischen Aufladbarkeit und
- Strukturen.

Zur näheren Charakterisierung werden die Nanomaterialien in vier Gruppen unterteilt: Hydrophile Aerosile - hydrophobe Aerosile - Metalloxide - Rußprodukte. Die ersten drei genannten Gruppen werden industriell mittels Flammenhydrolyse hergestellt. Teilweise erfolgt zusätzlich eine Hydrophobisierung durch Oberflächenmodifizierung.^[115,139] Die Rußprodukte erhält man hingegen durch das Furnaceruß-Verfahren.^[116,140] In der pharmazeutischen Industrie sind diese Nanomaterialien größtenteils nicht zur Fließregulierung in Gebrauch.

4.1.2.1 Hydrophile Aerosile

Das gängigste in der Galenik eingesetzte Fließregulierungsmittel ist Aerosil 200[®]. Es unterscheidet sich von Aerosil 300[®] und Aerosil OX 50[®] nur durch seine Primärpartikelgröße. Sie beträgt bei Aerosil 200[®] 12nm, bei Aerosil 300[®] 7nm und bei Aerosil OX 50[®] 40nm (vgl. Tab. 4.2: Faltblatt, S. 23). Die Oberfläche dieser drei Aerosile ist glatt und porenlos.^[141] Im Gegensatz hierzu besitzt Aerosil 380[®] - wie Aerosil 300[®] mit einer Primärpartikelgröße von 7nm ausgestattet - eine genarbte Oberfläche.^[142] Der Hersteller schließt über Adsorptions-Isothermen in Kombination mit der Primärteilchengröße auf die Rauigkeit des Materials.^[137] Generell können die hydrophilen hochdispersen Kieselsäuren zur Verdickung verschiedenster Systeme eingesetzt werden.^[142]

Die vier Aerosile sind - ebenso wie das Trägermaterial Maisstärke - hydrophiler Natur. Wie Teunou am Beispiel von Mehl^{VI} belegt, verschlechtert sich die Fließeigenschaft dieses Materials aufgrund von Wasseradsorption mit steigender Luftfeuchte.^[145] Ebenso stellt Shotton für verschiedene Stärken mit steigender Feuchte eine Veränderung der Kohäsion der Teilchen fest. Im Falle der Kartoffelstärke ist der Einfluss der Feuchte auf die Kohäsivität der Teilchen jedoch ausgeprägter als bei Maisstärke.^[39,146]

Zwischen 20 und 40% relativer Feuchte bewegt sich die Wasseraufnahme der hydrophilen Aerosile zwischen 0,5 und 1%.^[147] Auch wenn diese Wasseraufnahme reversibel ist,^[115] will man derartige Schwankungen der Wasseradsorption in den Versuchen der vorliegenden Arbeit ausschließen. Ebenso sollen Flüssigkeitsbrücken ausgeschlossen werden, die sich je nach Material ab relativen Dampfdrücken von ca. 0,6 ausbilden.^[51,148] Des Weiteren sind die Fließeigenschaften von Pulvern neben Luftfeuchte auch gegen Temperaturschwankungen empfindlich. Ob sie sich mit steigender Temperatur verbessern oder verschlechtern, ist materialspezifisch.^[145]

Aus den genannten Gründen werden die Messungen dieser Arbeit in einem klimatisierten Raum vorgenommen (T=19,6-24,3°C). Auf diese Weise gelingt es, die Luftfeuchte konstant bei 30% zu halten.

^{VI} Hauptbestandteil: Stärke

4.1.2.2 Hydrophobe Aerosile

Bei den Aerosilen mit dem Zusatz R^{VII} handelt es sich um hydrophobe Aerosile. Die Silanolgruppen sind mit Silanen^{VIII} umgesetzt und verhalten sich daher hydrophob.

Aerosil R 812[®] ist das Resultat einer Umsetzung von Aerosil 300[®] mit Hexamethyldisilazan.^[115,152] Da es aus Aerosil 300[®] weiterentwickelt wird, besitzt es eine identische Größe der Primärteilchen von 7nm. Aerosil R 812[®] kommt bevorzugt als Verdickungszusatz von Vinyl-esterharzen zum Einsatz.^[152,153]

Auch Aerosil 200[®] kann hydrophobisiert werden. Aerosil 200[®] wird mit Trimethoxyoctylsilanen modifiziert; es entsteht Aerosil R 805[®]. Dieses wird bevorzugt zur Verdickung und Thixotropierung von Lacken angewendet.^[152-154]

Aerosil R 972[®] entsteht durch Umsetzung von Aerosil 130[®] mit Dimethyldichlorsilan.^[115,152] Es findet als fließregulierendes Agens in Feuerlöschpulvern Anwendung.^[147] Neben dem Originalprodukt stellt Degussa AG für die Untersuchung der Fließeigenschaften in dieser Arbeit ein daraus strukturmodifiziertes Aerosil zur Verfügung. Dieses ist auf dem Markt noch nicht erhältlich. Innerhalb der hydrophoben Aerosile besitzen die beiden Aerosile R 972[®] mit 16nm die größten Primärpartikel.

4.1.2.3 Metalloxide

Daneben werden für die Untersuchungen zur Fließregulierung als dritte Substanzgruppe hochdisperse Metalloxide eingesetzt. Aluminiumoxid C[®], das in Leuchtstoffmischungen als Fließregulierungsmittel verwendet wird, neigt zu einer elektrostatisch positiven Aufladung. Dies lässt sich besonders beim Kontakt mit Kunststoffpulvern beobachten. Ursache hierfür ist die im Vergleich zu den meisten Kunststoffen hohe Dielektrizitätskonstante von 5^[66]. Gemäß der Regel nach Coehn lädt sich beim Kontakt zweier Stoffe derjenige mit der höheren Dielektrizitätskonstante positiv auf.^[67,68]

Fast alle Kunststoffpulver laden sich bei Reibung mit anderen Materialien, insbesondere mit Isolatoren, elektrostatisch negativ auf, so dass es zu unerwünschten Adhäsionserscheinungen an Behälterwänden oder Rohrleitungen kommt. Verarbeitungsvorgänge werden dadurch erschwert.^[69] Mit 0,5% Aluminiumoxid C[®] lässt sich diese Ladung jedoch neutralisieren und ein Kunststoffpulver erreicht so die gewünschte Fließeigenschaft.^[63,66]

^{VII} repellent=wasserabstoßend^[115]

^{VIII} Silane sind Analoga zu Alkanen, bei denen die C-Atome durch Si-Atome ersetzt sind.

Außerdem werden zwei verschiedene Titandioxide verwendet. Beim Produkt Titandioxid T 805[®] sind in Analogie zu den Aerosilen wiederum die oberflächenständigen Hydroxylgruppen^{IX} des hydrophilen Produkts Titandioxid P 25[®] mit Trialkoxyoctylsilanen umgesetzt.^[117,139] Die beiden Titandioxide sind in der Lage, UV-Strahlung zu streuen. Sie stellen daher eine effektive Ergänzung der organischen UV-Filter in Sonnenschutzmitteln dar. Die Überlegenheit des hydrophoben Titandioxids, die Transmission des UV-Lichts zu senken, liegt an seiner besseren Dispergierbarkeit.^[139]

4.1.2.4 Rußprodukte

Bei den drei Printex-Produkten handelt es sich um Rußprodukte unterschiedlicher Primärpartikelgröße von 15 bis 56nm. Die Primärpartikel des Printex 95[®] sind 15nm groß, die des Printex G[®] 51nm. Mit 56nm besitzt Printex 25[®] die größten Primärpartikel aller hier vorgestellten Nanomaterialien. Außer in der Primärpartikelgröße unterscheiden sich die Produkte in ihrer Struktur. Die stark verzweigte Struktur des Printex G[®] bezeichnet man als sog. hohe Struktur, die unverzweigte des Printex 25[®] und des Printex 95[®] als sog. niedrige Struktur.^[82,140]

Die verwendeten Pigmentruße sind industriell besonders als Abtönruße für Lacke, Druckfarben und für das Tiefschwarzfärben von Kunststoffen geeignet.^[84] Sie finden außerdem in der Reifenindustrie Verwendung.^[83] Pigmentruße können geringe Mengen an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen enthalten.^[82] Es handelt sich hierbei um Stoffe mit möglicherweise kanzerogenem Potenzial.^[86]

Die Tabellen auf dem Faltblatt geben einen Überblick über die physikalischen Daten der verwendeten Schüttgüter und Nanomaterialien.

^{IX} An der Oberfläche des Titandioxids befinden sich aufgrund von Wasseradsorption Hydroxylgruppen, die den Titan-Atomen in der Grenzfläche ermöglichen, die energetisch günstige Sechser-Koordination beizubehalten.^[66]

	Schüttgüter	Durchmesser [µm]	Porosität ^X [%]	Feststoffdichte [g/cm ³]	Spezifische Oberfläche [m ² /g]
	Maisstärke Cerestar [®]	22 ^{XI}	66,3	1,478 ^[123]	0,422 ^[124]
	Polystyrol micromer [®]	22 ^[125]	-	1,03 ^[126]	0,446 ^[125]

Tab. 4.1: Physikalische Daten der verwendeten Schüttgüter (- = Herstellerangaben nicht verfügbar)

	Nanomaterialien	Primärpartikeldurchmesser [nm]	Feststoffdichte [g/cm ³]	Spezifische Oberfläche [m ² /g]	
H Y D R O P H I L	Hydrophile Aerosile				
	Aerosil 380 [®]	7 ^[149]	2,2 ^[150]	380±30 ^[149]	
	Aerosil 300 [®]	7 ^[149]	2,2 ^[121]	300±30 ^[149]	
	Aerosil 200 [®]	12 ^[149]	2,2 ^[121]	200±25 ^[149]	
	Aerosil OX 50 [®]	40 ^[149]	2,2 ^[121]	50±15 ^[149]	
	Metalloxide				
	Aluminiumoxid C [®]	13 ^[149]	2,9 ^[71]	100±15 ^[149]	
	Titandioxid P 25 [®]	21 ^[149]	3,8 ^[72]	50±15 ^[149]	
		Titandioxid T 805 [®]	21 ^[139]	3,5 ^[74]	45±10 ^[139]
	H Y D R O P H O B	Hydrophobe Aerosile			
Aerosil R 812 [®]		7 ^[155]	2,0 ^[144]	260±30 ^[149]	
Aerosil R 805 [®]		12 ^[29]	2,0 ^[119]	150±25 ^[149]	
Aerosil R 972 [®] Original		16 ^[149]	2,0 ^[23]	110±20 ^[149]	
Aerosil R 972 [®] strukturmodifiziert		16 ^[149]	2,0 ^[23]	111 ^[24]	
Rußprodukte					
Printex 95 [®]		15 ^[140]	1,8 ^[77]	250 ^[140]	
Printex G [®]	51 ^[140]	1,8 ^[78]	30 ^[140]		
Printex 25 [®]	56 ^[140]	1,8 ^[79]	45 ^[140]		

Tab. 4.2: Physikalische Daten der verwendeten Nanomaterialien; hydrophil: grau, hydrophob: weiß

^X Die Ermittlung der Porosität erfolgt nach Kapitel 4.2.1.8 (vgl. S. 30).

^{XI} Der mittlere Partikeldurchmesser der Maisstärke wird mittels Laserbeugung bestimmt (Coulter LS 230).

4.2 Methoden

4.2.1 Zugspannungstester

4.2.1.1 Aufbau



Abb. 4.5: Zugspannungstester nach Schweiger^[25] mit Modifikation des Messkörpers nach Anstett^[56]

Die interpartikulären Haftkräfte der Schüttgüter dieser Arbeit werden mit Hilfe eines Zugspannungstesters nach Schweiger erfasst.^[25,129] Diese Messapparatur mit einer Modifikation des Messkörpers nach Anstett^[56] ist in Abb. 4.5 dargestellt. Sie besteht aus mehreren Einzelkomponenten, die im Folgenden näher erläutert werden:

Für die zu vermessenden Pulverproben wird ein Messgefäß aus Aluminium verwendet. Sein Volumen beträgt $4,62\text{cm}^3$ (Durchmesser=3,43cm; Höhe=0,50cm).

Der Messkörper ist zylindrisch aufgebaut. Seine Auflagefläche beträgt $0,385\text{cm}^2$ (Durchmesser=0,70cm). Er ist fest mit einer starren Drahtkonstruktion aus Aluminium verbunden; über diese wird er an einer Wägezelle ZER 10 aufgehängt (Wipotec GmbH, Kaiserslautern). Der Messbereich der Wägezelle beträgt 2g, ihre Auflösung 0,1mg. Die an der Wägezelle angreifende Masse wird über die Software der Wägezelle Wipotec-Terminal 3,78 mit 3 Messwerten pro Sekunde aufgezeichnet.^[130]

Über einen Proben­tisch ist das Probenge­fäß mit einem Linearpositionierer M-410.21 verbunden. Die Steuerung erfolgt durch den Controller C-832.00 (Physik Instrumente GmbH&Co., Waldhorn). Mit seiner Hilfe ist es möglich, das Messgefäß in vertikaler Richtung zu bewegen. Hierbei können Geschwindigkeiten zwischen $0,017\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ und $3\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ eingestellt werden. Die Steuerungsbefehle können über die Software des Linearpositionierers ProMove 2.20 am PC eingegeben und die Schrittbewegungen am Bildschirm simultan verfolgt werden.^[131]

4.2.1.2 Probenvorbereitung

Zur Herstellung der Gemische wird zuerst das Nanomaterial und dann die zweite Mischungs­komponente in ein 500ml Braunglas eingewogen. Hierfür wird eine Waage Mettler Toledo PB3002 DeltaRange[®] verwendet (Mettler-Toledo GmbH, Greifensee). Der Gesamt­füllungsgrad für eine Mischung von 100g beträgt ca. 0,4. Er liegt somit im für den Turbulamischer geforderten Bereich von unter 0,8.^[33] Um das Nanomaterial homogen zu verteilen, wird die Pulvermischung im Turbulamischer mit 42Upm gemischt (Typ T2C Nr. 950353, Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik, Basel). Die Mischzeit variiert zwischen 1 Minute und 4320 Minuten ($\triangleq 72\text{h}$).^{XII}

Die Reinsubstanz bzw. ihre Pulvermischungen werden durch ein Sieb der Maschenweite $315\mu\text{m}$ in das Messgefäß des Zugspannungstesters eingesiebt. Um größere unregelmäßige Hohlräume auszuschließen, wird das gefüllte Messgefäß leicht auf eine weiche Unterlage aufgeklopft. Der überstehende Anteil wird, ohne die Pulvermasse zu verdichten, mit Hilfe eines Spatels abgehoben. Es entsteht eine glatte Pulveroberfläche (vgl. Abb. 4.6).



Abb. 4.6: Pulverprobe im Messgefäß

^{XII} Obwohl man laut Duden die Zahlen eins bis zwölf ausschreibt, werden in dieser Arbeit für Parameter wie z.B. Mischzeit ausschließlich Ziffern verwendet. Auf diese Weise können sie im Text leichter erfasst werden.

4.2.1.3 Messvorgang

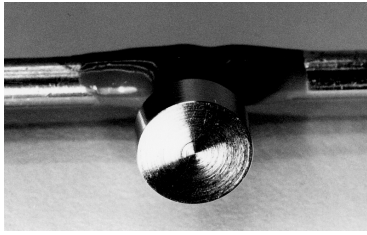


Abb. 4.7: Messkörper vor der Präparation

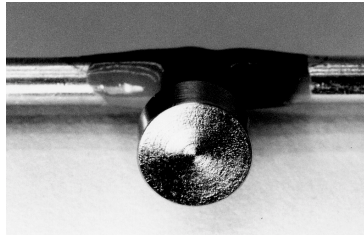


Abb. 4.8: Messkörper mit Vaseline

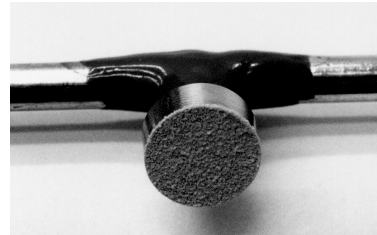


Abb. 4.9: Messkörper mit Pulverschicht

Das pulvergefüllte Messgefäß wird erschütterungsfrei mittig auf den Positioniertisch des Zugspannungstesters gestellt. Man besprüht den Messkörper (vgl. Abb. 4.7) mit 5%iger Vaseline-Petrolether-Lösung. Da Petrolether innerhalb weniger Sekunden verdampft, verbleibt eine homogene dünne Vaselineschicht auf dem Messkörper (vgl. Abb. 4.8). Sie fungiert als Klebeagens.

In einer definierten Ausgangsposition wird der präparierte Messkörper eingehängt (vgl. Abb. 4.10). Der Linearpositionierer bringt das Probengefäß in eine festgelegte Nullpunktlage knapp über dem Pulverbett (vgl. Abb. 4.11). Mit Hilfe des Linearpositionierers wird anschließend das Messgefäß mit einer Geschwindigkeit von $3,4\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ nach oben gefahren, bis der präparierte Messkörper auf dem Pulverbett aufliegt und eine definierte Vorlast erreicht ist (vgl. Abb. 4.12). Dann hält der Positionierer an. Nach einer Wartezeit von 10 Sekunden senkt man das Messgefäß mit einer verminderten Geschwindigkeit von $1,7\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ sehr langsam wieder ab. Man trennt somit den idealerweise mit einer monopartikulären Pulverschicht belegten Messkörper von einer zweiten Pulverschicht, dem verbleibenden Pulverbett im Probengefäß (vgl. Abb. 4.9/Abb. 4.13). Die zur Trennung benötigte Masse wird mit Hilfe der Wägezelle registriert und anschließend mittels der Gravitationskonstanten g in Kraft umgerechnet. Anschließend wird das Messgefäß in die Ausgangsposition zurückgefahren. Um eine weitere Messung durchführen zu können, wird der Messkörper mit einem weichen Tuch von der Vaseline- und Pulverschicht befreit.

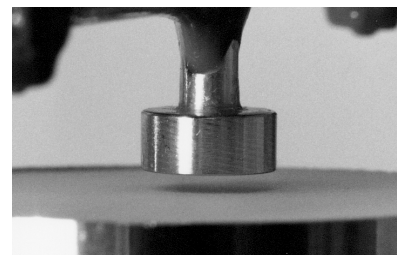


Abb. 4.10: Messkörper in Ausgangsposition



Abb. 4.11: Messkörper in Nullpunktlage

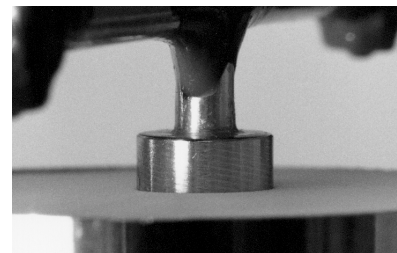


Abb. 4.12: Messkörper beim Erreichen der Vorlast

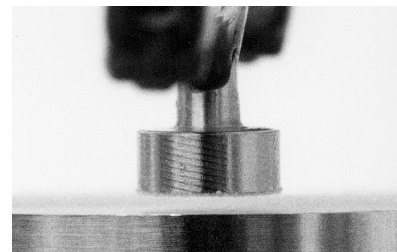


Abb. 4.13: Messkörper nach der Trennung vom Pulverbett

Der beschriebene Messprozess wird pro gefülltem Pulvergefäß insgesamt 6-13mal durchgeführt (vgl. Abb. 4.14-Abb. 4.16). Aus statistischen Gründen wird diese Messreihe für jede Pulvermischung je einmal mit einem neu gefüllten Probengefäß wiederholt.



Abb. 4.14: Pulverprobe nach 1. Messung

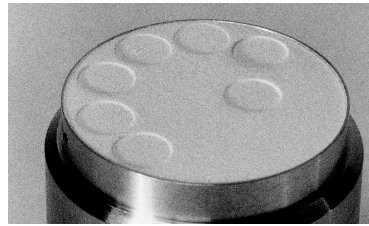


Abb. 4.15: Pulverprobe nach 7. Messung

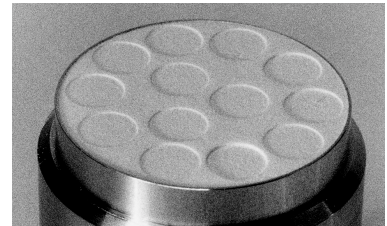


Abb. 4.16: Pulverprobe nach 13. Messung

4.2.1.4 Berechnung der Zugspannung

Die Wägezelle registriert während des gesamten Messvorgangs drei Massewerte pro Sekunde. Mittels der Gravitationskonstanten g wird die erhaltene Masse in Kraft umgerechnet.

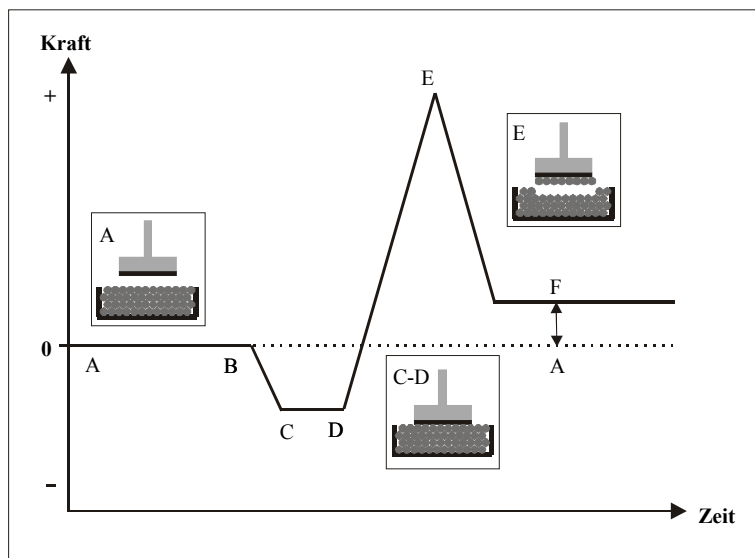


Diagramm 4.1: Darstellung des Kraftverlaufs während einer Zugspannungsmessung^[56]

Diagramm 4.1 zeigt schematisch den Kraftverlauf während der Messung: Man tariert den mit Vaseline beschichteten Messkörper in der definierten Ausgangsposition auf 0. Es greift keine Kraft am Messkörper an (A). Die Pulverprobe wird nun mittels Linearpositionierer nach oben auf den beschichteten Messkörper zubewegt. Die Masse bzw. Kraft ändert sich erst, wenn der Messkörper auf dem Pulverbett aufliegt. Der Messkörper wird angehoben und somit die gemessene Kraft negativ (B-C). Ist die definierte Vorlast erreicht, stoppt man den Linearpositionierer (C). Aus Gründen der Gleichgewichtseinstellung lässt man den Messkörper eine definierte Zeit aufliegen, ohne die Vorlast weiter zu erhöhen (C-D). Senkt man anschließend das Messgefäß wieder ab, so steigt die angreifende Kraft bis zu einem maximalen Wert an (E). Die beiden Pulver-

schichten trennen sich. Bei weiterem Absenken des Messgefäßes fällt die Kraft solange ab, bis nur noch diejenige Kraft registriert wird, die durch die am Messkörper anhaftende Pulverschicht verursacht wird (F).

Der zur Auswertung der Zugspannungsmessungen herangezogene Parameter ist die maximal registrierte Kraft abzüglich der Kraft, die am Ende der Messung durch die anhaftende Pulverschicht verursacht wird ($E-F$). Es handelt sich hierbei um die Kraft, die notwendig ist, zwei idealerweise monopartikuläre Pulverschichten voneinander zu trennen. Eine Pulverschicht haftet durch die Vaselinebeschichtung am Messkörper. Die Gegenschicht, von der diese Pulverschicht abgetrennt wird, verbleibt im Messgefäß. Die Zugspannung erhält man, indem die Kraft auf die Auflagefläche des Messkörpers bezogen wird (vgl. Gl. 4.1).

$$\sigma = \frac{F_E - F_F}{A_M} \quad \text{Gl. 4.1}$$

σ	Zugspannung	[Pa]
F_E	Kraft am Punkt E	[N]
F_F	Kraft am Punkt F	[N]
A_M	Fläche des Messkörpers	[m ²]

Neben den errechneten Zugspannungswerten werden sowohl die maximale Schrittzahl bis zum Erreichen der definierten Vorlast als auch die Masse der am Messkörper anhaftenden Pulverschicht protokolliert. Pro Schritt wird das Probengefäß um 0,017 μm bewegt. Daher gibt die maximale Schrittzahl Aufschluss über den Weg vom Nullpunkt bis zum Erreichen der definierten Vorlast. Sie wird als Eintauchtiefe bezeichnet.

4.2.1.5 Auswahl der Messparameter

Aus Gründen der Reproduzierbarkeit wird analog zu Anstett ein Messkörper aus Aluminium für die Versuche gewählt.^[56] Die von Anstett ausgewählte Geschwindigkeit von 3,4 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, mit der die Probe an den Messkörper angenähert wird, wird beibehalten; ebenso die von Schweiger als optimal ermittelte Messgeschwindigkeit von 1,7 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.^[25]

Wenn nach Anstett der Stempel mit einer Fläche von 0,385 cm^2 mit einer Masse von 1,3g auf der Probe aufliegt, entspricht dies einer Vorlast von 331Pa.^[56] Vorteilhafterweise konnte in dieser Arbeit die Vorlast von 331Pa auf 153Pa gesenkt werden. Dies hat zwei Gründe: Vorlast ist immer mit einer - wenn auch geringen - Verdichtung verbunden. Halbiert man also die Vorlast, so gelingt es besser, sich bei der Erfassung der interpartikulären Haftkräfte an ein unverdichtetes

Schüttgut anzunähern. Zweitens ist diese reduzierte Vorlast für die zu vermessenden Mischungen ausreichend, um den Messkörper auf dem Pulverbett aufliegen zu lassen. Bei einer Vorlast von 331Pa taucht der Messkörper ungünstigerweise so tief in das Pulverbett ein, dass auch seine Ränder mit Pulver behaftet sind.

Die Auflagezeit des Messkörpers auf dem Pulverbett von 10 Sekunden wird in Anbetracht der möglichen Gleichgewichtseinstellung des Systems beibehalten.

4.2.1.6 Statistische Auswertung

Um zu entscheiden, ob sich die Mittelwerte mehrerer Messreihen signifikant oder zufällig unterscheiden, werden die ermittelten Daten einer einfaktoriellen Varianzanalyse unterzogen. Damit kann überprüft werden, ob eine Methode reproduzierbare Ergebnisse liefert. Des Weiteren wird auf diese Art überprüft, ob die Veränderung eines Parameters wie Mischzeit oder Konzentration des Nanomaterials signifikanten Einfluss auf die Zielgröße Zugspannung ausübt. Im Anschluss an die Varianzanalyse wird ein Scheffée-Test durchgeführt. Damit werden die Messreihen ermittelt, die sich mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,05 signifikant von anderen Datenreihen unterscheiden. Die Berechnungen werden mit dem Statistikprogramm Statistical Analysis System (SAS) Version 6.12 durchgeführt.

4.2.1.7 Verhältnis Haftkraft zu Gewichtskraft

Ob sich ein Schüttgut noch kohäsiv verhält, kann über die Berechnung des Verhältnisses von Haftkraft zu Gewichtskraft bestimmt werden. Übertrifft die Gewichtskraft der Partikel die interpartikulären Haftkräfte, fließt ein Schüttgut frei. Für die Trägerpartikel gelten idealisierte Annahmen wie Kugelform und Monodispersität. Zunächst wird die Gewichtskraft F_G eines Partikels berechnet (vgl. Gl. 4.2).

$$F_G = \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \right) \cdot \rho_s \cdot g \quad \text{Gl. 4.2}$$

F_G	Gewichtskraft eines Partikels	[N]
R	Radius eines Partikels	[m]
ρ_s	Feststoffdichte	[kg/m ³]
g	Gravitationskonstante	9,81[m/s ²]

Die gemessene Zugspannung wird in N/m² angegeben. Nun muss die Haftkraft ermittelt werden, die auf die Messkörperfläche von 0,385cm² wirkt. Die erhaltene Kraft wird durch die am Mess-

körper theoretisch anhaftende Zahl an Trägerpartikeln dividiert. Unter Berücksichtigung einer hexagonalen Anordnung der Pulverpartikel berechnet sich die Anzahl der Partikel auf dem Messkörper nach Gleichung 4.3.

$$N_M = A_M / A_H \quad \text{Gl. 4.3}$$

N_M	Anzahl der Partikel auf dem Messkörper	
A_M	Fläche des Messkörpers	[cm ²]
A_H	Platzbedarf eines Partikels im Hexagon-Modell	[cm ²]

mit

$$A_H = 2 \cdot \sqrt{3} \cdot R^2 \quad \text{Gl. 4.4 (vgl. Anhang 8.4, S. 122)}$$

A_H	Platzbedarf eines Partikels im Hexagon-Modell	[cm ²]
R	Radius eines Partikels	[cm]

Da nun sowohl die Haftkraft F_H pro Partikel als auch seine Gewichtskraft F_G bekannt sind, kann das Verhältnis von Haftkraft zu Gewichtskraft pro Partikel gebildet werden.

4.2.1.8 Bestimmung der Porosität der Pulverproben

Neben den interpartikulären Haftkräften wird auch die Porosität der jeweiligen Schüttgüter ermittelt. Für diese Bestimmung werden die für die Spannungsmessungen verwendeten Mischungen unter gleichen Bedingungen erneut hergestellt: Man siebt sie in das Messgefäß des Spannungstesters ein und streicht den Pulverüberschuss ohne Verdichtung ab. Danach wird die Masse des Gefäßinhalts bestimmt. Im Anschluss wird nach Gleichung 4.5 die Porosität der Pulvermasse berechnet. Dazu wird die Dichte des Trägermaterials herangezogen. Das adsorbierte Nanomaterial wird vernachlässigt, da sein Zusatz in den vorliegenden Versuchen nur maximal ein Fünfundzwanzigstel der Masse des Trägermaterials beträgt.

Aus jeweils mindestens 7 ermittelten Porositäten pro Mischung bildet man den Mittelwert.

$$\varepsilon = V_H / V_{\text{gesamt}} \quad \text{Gl. 4.5}^{[18]}$$

mit $V_H = V_{\text{gesamt}} - V_{\text{Pulver}}$ und $V_{\text{Pulver}} = m_{\text{Pulver}} / \rho_s$

ε	Porosität	
V_H	Hohlraumvolumen	[m ³]
V_{gesamt}	Gesamtvolumen	[m ³]
V_{Pulver}	Feststoffvolumen	[m ³]
m_{Pulver}	Masse des Pulvers	[g]
ρ_s	Feststoffdichte	[g/m ³]

4.2.2 Ringschergerät RST-01.pc

Mit Hilfe einer Ring-Scherzelle wird die Fließfähigkeit ff_c von Schüttgütern bestimmt. Somit kann über den Vergleich mit den Ergebnissen des Zugspannungstesters überprüft werden, ob eine Korrelation zwischen Zugspannung und Fließverhalten existiert. Die Fließfähigkeit ff_c wird als das Verhältnis von Verfestigungsspannung σ_1 zu Schüttgutfestigkeit σ_c definiert (vgl. Gl. 4.6).^[38,53,54]

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \quad \text{Gl. 4.6}$$

σ_1	Verfestigungsspannung	[Pa]
σ_c	Schüttgutfestigkeit (verdichtet mit der Spannung σ_1)	[Pa]
ff_c	Fließfähigkeit	

Nach Jenike erfolgt die Unterteilung der Fließfähigkeit ff_c in:

10	< ff_c		frei fließend
4	< ff_c	<10	gut fließend
2	< ff_c	<4	kohäsiv
	ff_c	<2	sehr kohäsiv und nicht fließend. ^[54]

Wie schon der Zugspannungstester ermöglicht auch die Ring-Scherzelle das Arbeiten mit wenig verdichteten Schüttgütern. Die Messungen werden mit dem automatischen Ringschergerät RST-01.pc durchgeführt (Dr.-Ing. Dietmar Schulze Schüttgutmesstechnik, Wolfenbüttel). Das Volumen der Scherzelle liegt bei 200cm^3 , die Verfestigungsspannung beträgt 5,5-7kPa.^[138] Neben der Reinsubstanz Maisstärke werden 0,2%ige (m/m) Aerosil 200[®]-Maisstärke-Gemische der Mischzeiten 1 Minute, 180, 360, 2880 und 4320 Minuten vermessen.

4.2.3 Transmissionselektronenmikroskop Zeiss EM 10

Die TEM-Aufnahmen der Agglomerate/Aggregate/Primärpartikel der nanoskaligen Fließverbesserer werden an einem Transmissionselektronenmikroskop Zeiss EM 10 am Theodor-Boveri-Institut für Biowissenschaften der Universität Würzburg aufgenommen (Zeiss GmbH, Oberkochen). Die Nanomaterialien werden hier in einer Vergrößerung von 100.000 gezeigt. Die Beschleunigungsspannung beträgt 80kV. Es kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die Nanomaterialien durch eine 1minütige Ultraschallvorbehandlung bis zu Aggregaten zerstört werden; laut Degussa AG wird eine Zerstörung der Aggregate nicht angenommen.^[102]

4.2.4 Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 962

Die optische Charakterisierung der an der Trägersubstanz adsorbierten Agglomerate/Aggregate/Primärpartikel erfolgt mittels Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 962 (Zeiss GmbH, Oberkochen). Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, im Folgenden abgekürzt mit REM-Aufnahmen, stammen ebenfalls vom Theodor-Boveri-Institut für Biowissenschaften der Universität Würzburg. Für die Aufnahmen wird eine maximal 10.000fache Vergrößerung bei einer Beschleunigungsspannung von 10kV gewählt, da beim Überschreiten dieser Vergrößerung das Probenmaterial zerstört wird.

4.2.5 Rasterelektronenmikroskop DSM 982 Gemini

Da mit dem Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 962 bei 10.000facher Vergrößerung die Grenzen der Belastbarkeit der Maisstärke erreicht sind, wurde für höhere Vergrößerungen das digitale Rasterelektronenmikroskop DSM 982 Gemini gewählt (Zeiss GmbH, Oberkochen). Sein Vorteil liegt in der Möglichkeit, mit niedrigeren Spannungen zu arbeiten. Auf diese Weise gelingt es, Bilder höherer Vergrößerungen aufzunehmen ohne das Produkt zu zerstören.

Die Aufnahmen stammen vom Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der TU-Dresden, Zentrum für Partikeltechnik. Es wird bei einer Spannung von 3kV gearbeitet. Die Vergrößerung beträgt 100.000.

4.2.6 Bildanalyzesystem KS 300[©]

Die Auswertung der REM-Aufnahmen erfolgt mit Hilfe des Bildanalyzesystems KS 300[©] (Carl Zeiss, Mikroskopie, Göttingen).^[132,133] Beabsichtigt ist, die Belegung der Oberfläche der Maisstärke mit Nanomaterial sowie bildanalytische Parameter zur Charakterisierung der Agglomerate quantitativ zu erfassen. Hierzu nutzt das Programm die Helligkeitsunterschiede zwischen den weiß erscheinenden Agglomeraten und der dunkel abgebildeten Maisstärke.

4.2.6.1 Größe des Auszählfeldes

Mit Hilfe des Bildanalyzesystems KS 300[©] werden verschiedene Parameter zur Charakterisierung der adsorbierten Agglomerate auf der Oberfläche der Maisstärke erfasst. Da die Maisstärke aufgrund ihrer Kugelform verschiedene Fokusebenen besitzt, werden das Maisstärkekorn und seine adsorbierten Agglomerate im Randbereich der angefertigten Bilder unscharf abgebildet. Es wird deshalb ein $16\mu\text{m}^2$ großes quadratisches Auszählfeld gewählt. In diesem Bereich ist es möglich, die Agglomerate mit ausreichend guter Auflösung zu erfassen.

Auf REM-Aufnahmen ist es nicht möglich, die Krümmung der Maisstärke zu erfassen. Deshalb entspricht die hier ausgezählte quadratische Fläche von $16\mu\text{m}^2$ zweidimensionaler Darstellung real einer größeren Fläche. Für einen relativen Vergleich der Belegungen der Maisstärkepartikel zu verschiedenen Mischzeiten ist die absolute Fläche von untergeordneter Bedeutung. Möchte man jedoch die mit den REM-Aufnahmen erzielten Daten mit denen des Rasterkraftmikroskops nachfolgender Arbeiten vergleichen, so ist die wahre Größe der ausgezählten Fläche von Bedeutung. Folglich ist die analysierte Fläche in das entsprechende Kugelsegment umzurechnen. Sieht man ein Maisstärkekorn mit einem Durchmesser von $22\mu\text{m}$ als ideal kugelförmig an, so entspricht ein $16,00\mu\text{m}^2$ großer quadratischer Bildausschnitt real einer Fläche von $16,09\mu\text{m}^2$. Die tatsächliche Fläche ist also um 0,6% größer als die projizierte Fläche (vgl. Anhang 8.3, S. 120). Dieser geringe Unterschied ist jedoch vernachlässigbar.

4.2.6.2 Bildanalytische Parameter

Zur statistischen Erfassung und Charakterisierung der Belegung der Maisstärke mit Agglomeraten werden verschiedene Parameter herangezogen:

- Anzahl der Agglomerate N_A
- Fläche, die ein Agglomerat auf der Oberfläche der Maisstärke beansprucht
- Formfaktor zur Charakterisierung der beanspruchten Fläche
- Durchmesser der Agglomerate

Es werden hinsichtlich dieser Parameter $16\mu\text{m}^2$ der Maisstärke-Oberfläche auf jeweils 4 Bildern statistisch ausgewertet. Im entsprechenden Kapitel wird jeweils ein Bild exemplarisch abgebildet.

- Anzahl der Agglomerate N_A

Mit Hilfe des Bildanalyse-Systems KS 300[©] wird die Anzahl der Agglomerate auf $16\mu\text{m}^2$ der Maisstärke-Oberfläche erfasst.

- Fläche, die ein Agglomerat auf der Oberfläche der Maisstärke beansprucht

Die Fläche, die ein Agglomerat auf der Oberfläche der Maisstärke beansprucht, wird mit der Funktion AREAF des Bildanalyse-Systems erfasst.^[133] Der prozentuale Anteil der durch Agglomerate belegten Fläche im gesamten Auszählfeld wird ebenfalls erfasst.

- Formfaktor zur Charakterisierung der beanspruchten Fläche

Zur Charakterisierung der durch ein Agglomerat belegten Fläche auf der Maisstärke wird ein Formfaktor definiert und erfasst. Dem Formfaktor liegt nach DIN 66160 2.2.16 folgende Definition zugrunde: „Der Formfaktor ist ein dimensionsloser Quotient aus kennzeichnenden Längen, Flächen oder Volumina des dispersen Elementes.“^[134] Um einen Formfaktor für die vom Kreis abweichende Form der zweidimensional abgebildeten Agglomerate festzulegen, scheint folgende Eigendefinition eines Formfaktors F sinnvoll:

$$F = \frac{\text{tatsächlich gemessener Umfang eines abgebildeten Agglomerats}}{\text{Umfang des flächengleichen Kreises}}$$

- Durchmesser der Agglomerate

Mit der Funktion DCIRCLE wird aus der Fläche, die ein Agglomerat auf der Oberfläche der Maisstärke beansprucht, der Durchmesser eines flächengleichen Kreises errechnet.^[183]

Mit Hilfe dieser vorgestellten Parameter sollen Unterschiede in der fließregulierenden Wirkung verschiedener Nanomaterialien auf partikulärer Ebene erklärt werden. Ziel dieser Auswertung soll die Erkenntnis sein, wann ein Nanomaterial optimal fließregulierend wirkt: Wie groß sollten die Partikel des Fließverbesserers hierfür bestenfalls sein? Welche Struktur sollten sie besitzen? Wie dicht sollten sie angeordnet sein, um optimal fließregulierend zu wirken?

5 Ergebnisse und Diskussion

Im vorliegenden Ergebnisteil wird die Arbeitshypothese überprüft. Sind die Größe der Agglomerate eines Nanomaterials und deren Belegungsdichte auf der Oberfläche eines Trägers diejenigen Faktoren, welche die fließregulierende Eigenschaft eines Materials bestimmen? Den praktischen Versuchen und ihren Auswertungen werden theoretische Überlegungen vorangestellt, weshalb neben der Größe der adsorbierten Partikel deren Belegungsdichte den Abstand zwischen zwei Schüttgutpartikeln entscheidend mitbestimmt.

5.1 Anzahl, Größe und Lage von Rauigkeiten im Kontaktbereich

Gängige wissenschaftliche Darstellungen gehen bei der Beschreibung und Berechnung der Haftkraftverringern durch Rauigkeiten davon aus, dass eine Rauigkeit mittig im Kontaktbereich zweier größerer Partikel angeordnet ist. Bei einer idealen Größe der Rauigkeit ergibt sich ein Minimum der Van-der-Waals-Kraft.^[14,28,30]

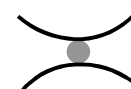


Abb. 5.1

In diesen Ansätzen bleibt jedoch der Einfluss der Belegungsdichte unbeachtet.

Dieses Kapitel soll zeigen, weshalb die Belegungsdichte für den Abstand zwischen zwei Partikeln theoretisch eine ebenso wichtige Rolle spielen muss wie die Größe der adsorbierten Rauigkeiten.



Abb. 5.2

In den nebenstehenden Skizzen symbolisieren die großen Kreise die großen Kugeln bzw. die Maisstärkepartikel. Die kleineren Kreise stehen für die an der Maisstärke adsorbierten Rauigkeiten bzw. Agglomerate. In die Berechnungen geht der durchschnittliche Radius der Maisstärke mit $11\mu\text{m}$ ein. Der Radius der Agglomerate wird in Anlehnung an die in dieser Arbeit ermittelten Radien mit $0,04\mu\text{m}$ angenommen.

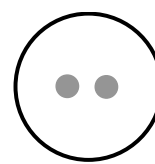


Abb. 5.3

Betrachtet man zwei Trägerpartikel isoliert, kann eine Rauigkeit mittig im Kontaktbereich angeordnet werden (vgl. Abb. 5.1). Da sich die interpartikulären Kontaktflächen zwischen den Partikeln während eines Schüttvorgangs fortwährend ändern, ist dieser Zustand aber als instabil anzusehen. Der Übergang in einen stabilen Kugel-Kugel-Kontakt ist vorstellbar (vgl. Abb. 5.2). Dieser Kontakt ist durch erhöhte interpartikuläre Haftkräfte gekennzeichnet.

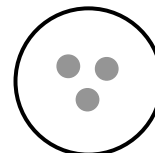


Abb. 5.4

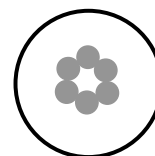


Abb. 5.5

Schon Pahl und Wicke sprechen von sog. stabilen Mehrpunktlagen, erläutern diese jedoch nicht. Deshalb wird dieser Aspekt hier näher betrachtet: Die Auflage der großen Kugel auf zwei kugelförmigen Rauigkeiten ist ebenfalls instabil (vgl. Abb. 5.3, S. 35). Eine dichtere Belegung der Kugeloberfläche mit Rauigkeiten ermöglicht den Übergang der großen Kugel in einen stabilen 3-Punkt-Kontakt (vgl. Abb. 5.4, S. 35). Die größere Kugel liegt hier gleichberechtigt auf drei Rauigkeiten auf. Sie ist in ihrer Position fixiert. Weitere Rauigkeiten von identischer Größe hätten nur dann mit der Kugel Kontakt, wenn sie ringförmig angeordnet würden (vgl. Abb. 5.5, S. 35). Dies wirkt sich jedoch weder auf die Lage noch die Stabilität der großen Kugel aus.

Der maximale Abstand zwischen zwei Partikeln wird mit der Anordnung einer Rauigkeit mittig im Kontaktbereich erzeugt (vgl. Abb. 5.6/Abb. 5.11). Berücksichtigt man 2- oder 3-Punkt-Kontakte, so sind, je nach Anordnung der Rauigkeiten, verschiedene Abstände zwischen den Kugeln möglich: Der maximale Abstand zweier Kugeln bei einem 2- und 3-Punkt-Kontakt ergibt sich, wenn sich die Oberflächenrauigkeiten untereinander berühren (vgl. Abb. 5.7/Abb. 5.12). Vergrößert man den Abstand zwischen den zwei oder drei Rauigkeiten, so verringert sich der Kontakt-Abstand zwischen den großen Kugeln (vgl. Abb. 5.7-Abb. 5.9/Abb. 5.12-Abb. 5.14). Ein maximaler Abstand pro Rauigkeitsgröße begrenzt den 2- und 3-Punkt-Kontakt. Bei einer weiteren Vergrößerung des Abstands der Rauigkeiten berühren sich die beiden großen Partikel (vgl. Abb. 5.10/Abb. 5.15).

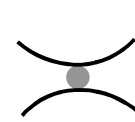


Abb. 5.6

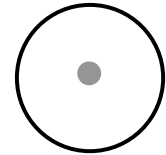


Abb. 5.11

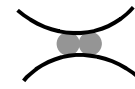


Abb. 5.7

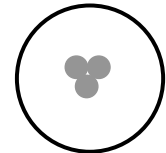


Abb. 5.12

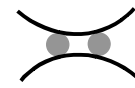


Abb. 5.8

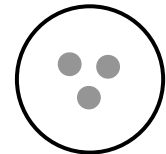


Abb. 5.13

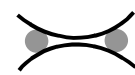


Abb. 5.9

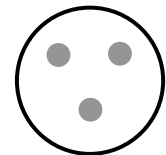


Abb. 5.14



Abb. 5.10

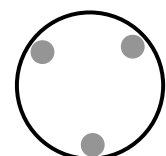


Abb. 5.15

Die 1-, 2- und 3-Rauigkeiten-Modelle werden nun detaillierter vorgestellt und miteinander verglichen. Die Auswirkung einer Veränderung der folgenden drei Parameter wird untersucht:

- Rauigkeitsradius r
- Kontakt-Abstand der großen Kugeln y
- Abstand der Rauigkeiten x

5.1.1 1-Rauigkeiten-Modell

Eine Rauigkeit wird mittig im Kontaktbereich angeordnet (vgl. Abb. 5.1, S. 35). Der Kontakt-Abstand zwischen den Kugeln ist durch den Durchmesser der Rauigkeit gegeben. Er wächst mit steigendem Radius r der Rauigkeit einer Ursprungsgerade folgend an: $y = 2 \cdot r$.

5.1.2 2-Rauigkeiten-Modell

Anhand Abb. 5.16 ist es möglich, die Gleichung zur Ermittlung des Abstands zwischen den großen Kugeln aufzustellen (vgl. Gl. 5.1):

$$(r + x_1)^2 + (R + y_1)^2 = (R + r)^2 \quad \text{Gl. 5.1}$$

$$y_1 = \sqrt{(R + r)^2 - (r + x_1)^2} - R \quad \text{Gl. 5.2}$$

$$x_1 = \sqrt{(R + r)^2 - (R + y_1)^2} - r \quad \text{Gl. 5.3}$$

r	Radius einer Rauigkeit	$[\mu\text{m}]$
R	Radius einer großen Kugel	$[\mu\text{m}]$
$x = 2 \cdot x_1$	Abstand zwischen zwei Rauigkeiten	$[\mu\text{m}]$
$y = 2 \cdot y_1$	Kontakt-Abstand zwischen den großen Kugeln	$[\mu\text{m}]$

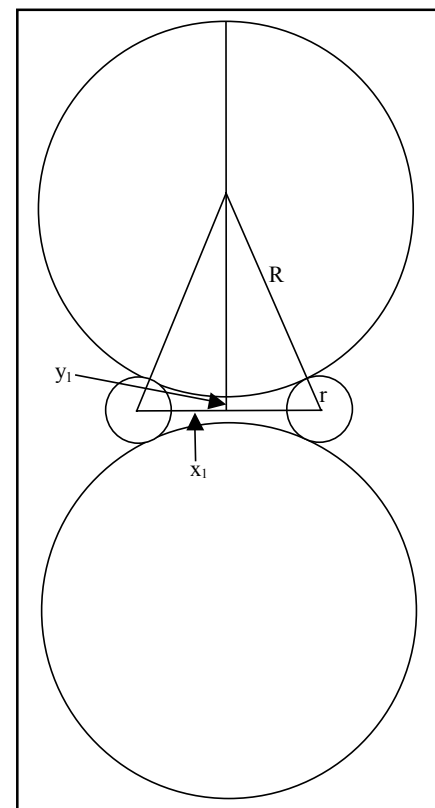
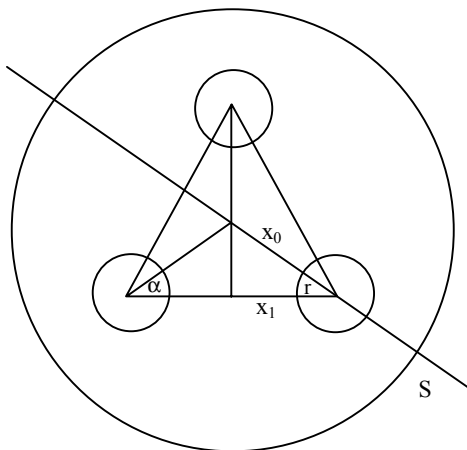


Abb. 5.16: Darstellung des Kontakt-Abstands zweier großer Kugeln in Abhängigkeit vom Radius zweier Rauigkeiten (2-Rauigkeiten-Modell)

Die vorangegangene Gleichung 5.1 stellt den allgemeinen Zusammenhang zwischen dem Abstand der Rauigkeiten und dem Kontakt-Abstand der Maisstärkepartikel dar, wenn zwei Rauigkeiten der in der Kontaktzone liegen. Der Kontakt-Abstand zwischen den beiden großen Kugeln beträgt demnach $y = 2 \cdot y_1$, der Abstand zwischen den beiden Rauigkeiten $x = 2 \cdot x_1$ (vgl. Gl. 5.2-Gl. 5.3).

5.1.3 3-Rauigkeiten-Modell

Auch im 3-Rauigkeiten-Modell soll der Kontakt-Abstand zweier Kugeln in Abhängigkeit vom Rauigkeitsradius und dem Abstand der Rauigkeiten berechnet werden (vgl. Abb. 5.17). Für die Schnittebene S gilt die in Abb. 5.16 dargestellte Beziehung (vgl. S. 37). Im Unterschied zu Abb. 5.16 liegt die zweite Kugel jedoch nicht in der Schnittebene S. Die zweite sowie die dritte Kugel liegen vor bzw. hinter der Schnittebene S. Da die Strecke der Seitenhalbierenden von der Ecke des Dreiecks bis zum Schnittpunkt der drei Seitenhalbierenden mit $x_0 + r$ definiert ist, kann nun der Abstand zwischen zwei Kugeln $y = 2 \cdot y_1$ mit Gleichungen 5.4-5.6 berechnet werden. Dazu wird das rechtwinklige Dreieck betrachtet, das auf der Zeichenebene von Abb. 5.16 senkrecht steht und die Strecke $x_0 + r$ als eine Kante aufweist. Der Abstand zwischen je zwei Rauigkeiten $x = 2 \cdot x_1$ wird nach Gleichung 5.7 berechnet.



r	Radius einer Rauigkeit	$[\mu\text{m}]$
R	Radius einer großen Kugel	$[\mu\text{m}]$
$x = 2 \cdot x_1$	Abstand zwischen je zwei Rauigkeiten	$[\mu\text{m}]$
$y = 2 \cdot y_1$	Kontakt-Abstand zwischen den großen Kugeln	$[\mu\text{m}]$
α	$\frac{1}{2}$ Innenwinkel des gleichseitigen Dreiecks	$[\text{°}]$
S	Schnittebene	
$x_0 + r$	Strecke der Seitenhalbierenden von der Ecke des Dreiecks bis zum Schnittpunkt der drei Seitenhalbierenden	$[\mu\text{m}]$

Abb. 5.17: Darstellung zum Kontakt-Abstand zweier großer Kugeln in Abhängigkeit vom Radius dreier Rauigkeiten (3-Rauigkeiten-Modell)

$$y_1 = \sqrt{(R+r)^2 - (r+x_0)^2} - R \quad \text{Gl. 5.4}$$

$$\cos\alpha = \frac{x_1 + r}{x_0 + r} \quad \text{Gl. 5.5} \quad \Rightarrow \quad x_0 = \frac{x_1 + r}{\cos\alpha} - r \quad \text{mit} \quad \alpha = 30^\circ = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{3}$$

$$y_1 = \sqrt{(R+r)^2 - \frac{4}{3} \cdot (x_1 + r)^2} - R \quad \text{Gl. 5.6}$$

$$x_1 = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{3} \cdot \sqrt{(R+r)^2 - (R+y_1)^2} - r \quad \text{Gl. 5.7}$$

5.1.4 Vergleich der Modelle

In diesem Kapitel werden die drei Modelle vergleichend diskutiert und bewertet:

In Diagramm 5.1 ist der Abstand der beiden Oberflächenrauigkeiten gegen den Radius der Rauigkeiten aufgetragen (2-Rauigkeiten-Modell). Die beiden Kurvenverläufe zeigen jeweils einen definierten Abstand zwischen den beiden großen Kugeln von 0 bzw. $0,04\mu\text{m}$. Man sieht: Diese identischen Abstände zwischen zwei großen Kugeln können durch verschieden große Rauigkeiten erzeugt werden, indem der Abstand zwischen den Oberflächenrauigkeiten variiert. Mit steigendem Rauigkeitsradius muss der Abstand zwischen den zwei Rauigkeiten vergrößert werden, um identische Kugel-Kugel-Abstände zu erhalten. Falls nun ein Fließregulierungsmittel als Rauigkeit wirkt, heißt dies: Wenn Rauigkeiten größer sind, können sie lichter angeordnet werden und verhindern trotzdem Maisstärke-Maisstärke-Kontakte. Man kann deshalb annehmen, dass ein Fließregulierungsmittel mit einer kleineren Anzahl an größeren Agglomeraten einen identischen Abstand der Maisstärkepartikel bewirkt wie ein zweites mit einer größeren Anzahl an kleineren Agglomeraten. Dementsprechend müsste laut Arbeitshypothese ein vergleichbarer fließregulierender Effekt erzielt werden.

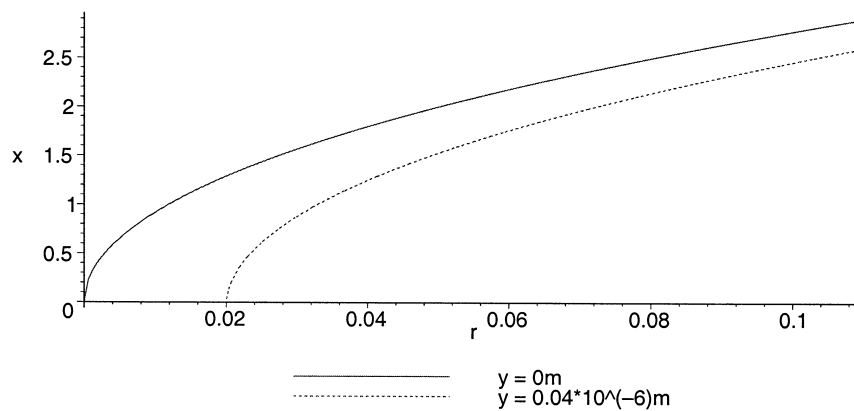


Diagramm 5.1: Abstand zweier Rauigkeiten x in Abhängigkeit ihres Rauigkeitsradius r (x [μm], r [μm]); Der Kontakt-Abstand zwischen den großen Kugeln ist mit 0 bzw. $0,04\mu\text{m}$ konstant.

Tab. 5.1 zeigt, bei welchem Abstand zweier Rauigkeiten mit definiertem Radius der Kontakt-Abstand zwischen zwei größeren Partikeln gleich Null wird. Der in Abb. 5.10 dargestellte Fall tritt ein (vgl. S. 36). Beim Einpassen eines Maisstärkepartikels in zwei Rauigkeiten eines Radius von $0,04\mu\text{m}$, die mindestens $1,80\mu\text{m}$ auseinander liegen, wird ein Maisstärkepartikel das andere berühren. Wirkt ein Fließregulierungsmittel als Oberflächenrauigkeit, dann kommt - trotz Rauigkeit - ein Maisstärke-Maisstärke-Kontakt mit unverminderter Haftkraft zustande.

Rauigkeitsradius r [μm]	$\frac{1}{2}$ Abstand zwischen zwei Rauigkeiten x_1 [μm]	Abstand zwischen zwei Rauigkeiten $x=2 \cdot x_1$ [μm]
0,03	0,78	1,56
0,04	0,90	1,80
0,05	1,00	2,00

Tab. 5.1: Abstand zweier Rauigkeiten, der ein Berühren der großen Kugeln erlaubt (2-Rauigkeiten-Modell)

In Diagramm 5.2 vergleicht man den Abstand je zweier Rauigkeiten in Abhängigkeit vom Rauigkeitsradius im 2- und 3-Rauigkeiten-Modell miteinander. Im Falle des 3-Rauigkeiten-Modells sind durchweg niedrigere Abstände zwischen je zwei Rauigkeiten nötig, um denselben definierten Kugel-Kugel-Abstand zu erzeugen wie im 2-Rauigkeiten-Modell.

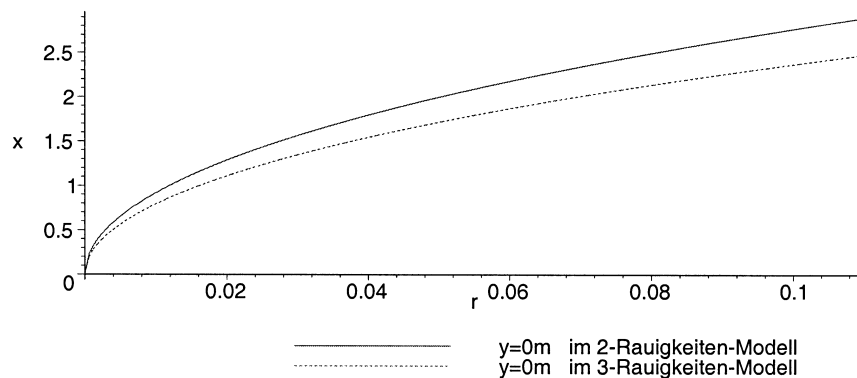


Diagramm 5.2: Vergleich des 2- und 3-Rauigkeiten-Modells: Abstand je zweier Rauigkeiten x in Abhängigkeit ihres Rauigkeitsradius r (x [μm], r [μm]); Der Kontakt-Abstand zwischen den großen Kugeln ist mit $0 \mu\text{m}$ konstant.

Durchgängig kann in Diagramm 5.3 gezeigt werden, dass im 3-Rauigkeiten-Modell bei gleichem Abstand der Rauigkeiten und bei gleicher Rauigkeitsgröße ein geringerer Kontakt-Abstand zwischen den beiden idealisierten Maisstärkepartikeln ermittelt wird als im 2-Rauigkeiten-Modell. Das 2-Rauigkeiten-Modell wiederum zeigt immer einen geringeren Kontakt-Abstand als das 1-Rauigkeiten-Modell.

Damit ist nachgewiesen, dass durch die Anzahl der Rauigkeiten im Kontaktbereich die Rauigkeitsgröße relativiert wird.

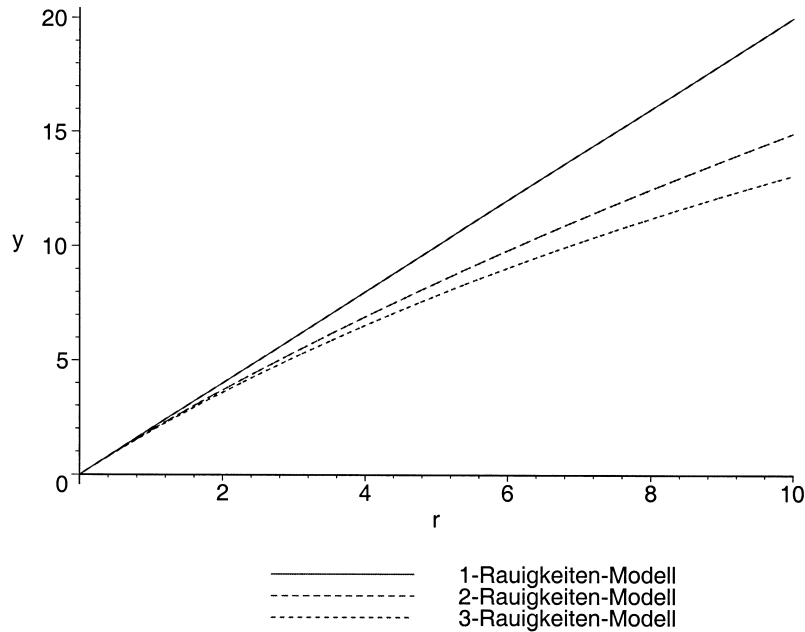


Diagramm 5.3: Vergleich der Modelle:

Kontakt-Abstand zweier großer Kugeln y in Abhängigkeit vom Rauigkeitsradius r (y [μm], r [μm]);
 Der Abstand der Rauigkeiten ist mit $x=0\mu\text{m}$ für das 2- und das 3-Rauigkeiten-Modell konstant.

Nun wird für jedes Modell die Ableitung dy/dr gebildet und gegen den Rauigkeitsradius aufgetragen (vgl. Diagramm 5.4). Daraus wird ersichtlich, dass die Sensitivität der Kugel-Kugel-Abstände gegenüber Schwankungen des Rauigkeitsradius vom 1- über das 2- zum 3-Rauigkeiten-Modell hin abnimmt; d.h. der Kontakt-Abstand zwischen zwei großen Kugeln ist im 3-Rauigkeiten-Modell gegenüber Schwankungen im Rauigkeitsradius am unempfindlichsten.

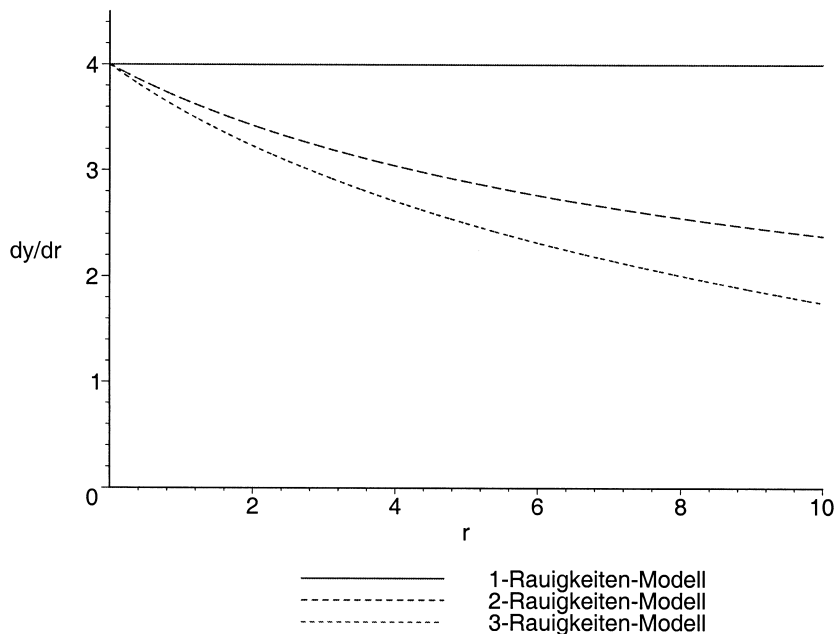


Diagramm 5.4: Vergleich der Modelle: dy/dr in Abhängigkeit vom Rauigkeitsradius r (r [μm]);
 Der Abstand der Rauigkeiten ist mit $x=0\mu\text{m}$ für das 2- und das 3-Rauigkeiten-Modell konstant.

In Diagramm 5.5 ist der Kontakt-Abstand y zweier großer Kugeln bezüglich des Abstands x zweier Rauigkeiten dargestellt. Das 1-Rauigkeiten-Modell ist unabhängig vom Abstand der Rauigkeiten, da nur eine Rauigkeit vorliegt. Im 2- und 3-Rauigkeiten-Modell sinkt der Abstand zweier Maisstärkepartikel mit steigendem Abstand der Oberflächenrauigkeit, bis sich die beiden Maisstärkepartikel berühren. Der Kontakt-Abstand der großen Kugeln sinkt für das 3-Rauigkeiten-Modell schneller ab. Liegen die Rauigkeiten im 3-Rauigkeiten-Modell $1,6\mu\text{m}$ weit auseinander, so berühren sich die großen Kugeln bei einem konstanten Rauigkeitsradius von $0,04\mu\text{m}$ bereits. Im 2-Rauigkeiten-Modell berühren sich die großen Kugeln bei diesem Abstand der Rauigkeiten dagegen noch nicht.

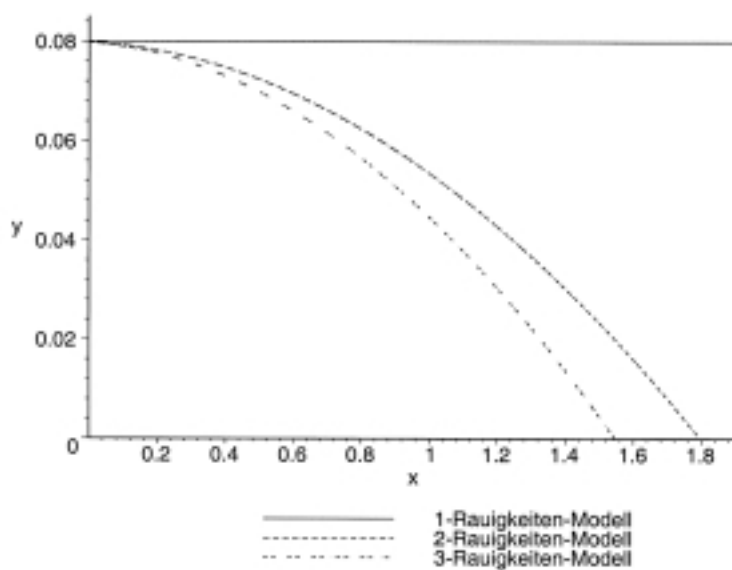


Diagramm 5.5: Vergleich der Modelle: Kontakt-Abstand zweier großer Kugeln y in Abhängigkeit vom Abstand der Rauigkeiten x (y [μm], x [μm]); Der Radius der Rauigkeiten ist mit $r=0,04\mu\text{m}$ konstant.

Mit Rauigkeiten eines konstanten Rauigkeitsradius r können also je nach Anzahl und Lage der Rauigkeiten im Kontaktbereich verschiedene Kontakt-Abstände zwischen zwei großen Kugeln erzeugt werden. Der maximale Kontakt-Abstand, der zwischen zwei Kugeln erreicht werden kann, nimmt vom 1-Rauigkeiten- über das 2-Rauigkeiten- zum 3-Rauigkeiten-Modell ab. Er beträgt:

$$y = 2 \cdot r$$

1-Rauigkeiten-Modell

$$y = 2 \cdot \sqrt{(R+r)^2 - r^2} - R$$

2-Rauigkeiten-Modell

$$y = 2 \cdot \sqrt{(R+r)^2 - \frac{4}{3} \cdot r^2} - R$$

3-Rauigkeiten-Modell

In Diagramm 5.6 sind die Ableitungen dy/dx der drei Modelle bezüglich des Abstands der Rauigkeiten aufgetragen. Das 1-Rauigkeiten-Modell ist unabhängig vom Abstand der Rauigkeiten. Es zeigt sich, dass das 3-Rauigkeiten-Modell bezüglich Änderungen des Rauigkeitsabstands empfindlicher ist als das 2-Rauigkeiten-Modell.

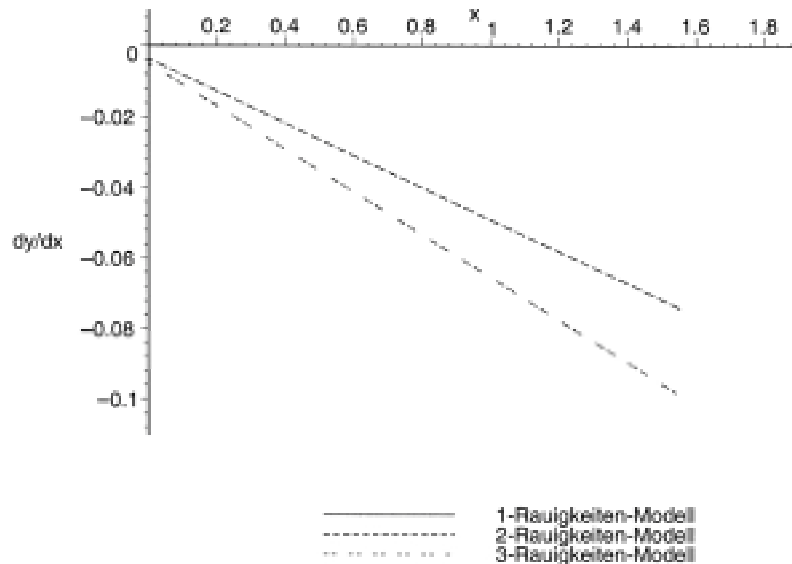


Diagramm 5.6: Vergleich der Modelle: dy/dx in Abhängigkeit vom Abstand der Rauigkeiten x (x [μm]); Der Radius der Rauigkeiten ist mit $r=0,04\mu\text{m}$ konstant.

Aus Stabilitätsgründen werden in Schüttgütern neben 1- und 2-Punkt-Kontakten überwiegend Drei- oder Mehrpunkt-Kontakte vorliegen. In Abhängigkeit von der Anzahl und der Lage der Rauigkeiten im Kontaktbereich können also trotz unterschiedlicher Rauigkeitsgröße gleiche Kontakt-Abstände zwischen den Maisstärkepartikeln geschaffen werden. Es tritt folglich eine Relativierung der Rauigkeitsgröße ein.

Wenn ein Fließregulierungsmittel tatsächlich als Oberflächenrauigkeit wirkt, die den Kontakt-Abstand zwischen zwei Schüttgutpartikeln verändert, dann muss den vorgestellten Überlegungen zufolge die Belegungsdichte beachtet werden. Sie scheint für die Beeinflussung der interpartikulären Haftkräfte rechnerisch die ausschlaggebende Größe zu sein.

5.1.5 Maisstärke-Maisstärke-Kontakte

Es stellt sich die Frage, ab welcher Belegung der Maisstärke-Oberfläche theoretisch ein Übergang von Maisstärke-Maisstärke-Kontakten zu Maisstärke-Agglomerat-Maisstärke-Kontakten stattfindet. Der Berechnung liegt das 3-Rauigkeiten-Modell (vgl. S. 38) zugrunde.

In Abb. 5.18 symbolisiert der große Kreis ein Maisstärkepartikel, die drei kleineren Kreise Agglomerate auf seiner Oberfläche. Ein zweites Maisstärkekorn wird auf die Rauigkeiten gelegt. Die drei Rauigkeiten liegen so weit auseinander, dass sich die beiden Maisstärkepartikel berühren. Diese Entfernung der Rauigkeiten wird als jene Belegungsgrenze gewählt, bis zu der gerade noch Maisstärke-Maisstärke-Kontakte möglich sind. Die Berechnung dieses Abstands der Rauigkeiten wurde bereits in Kapitel 5.1.3 erarbeitet (vgl. S. 38).

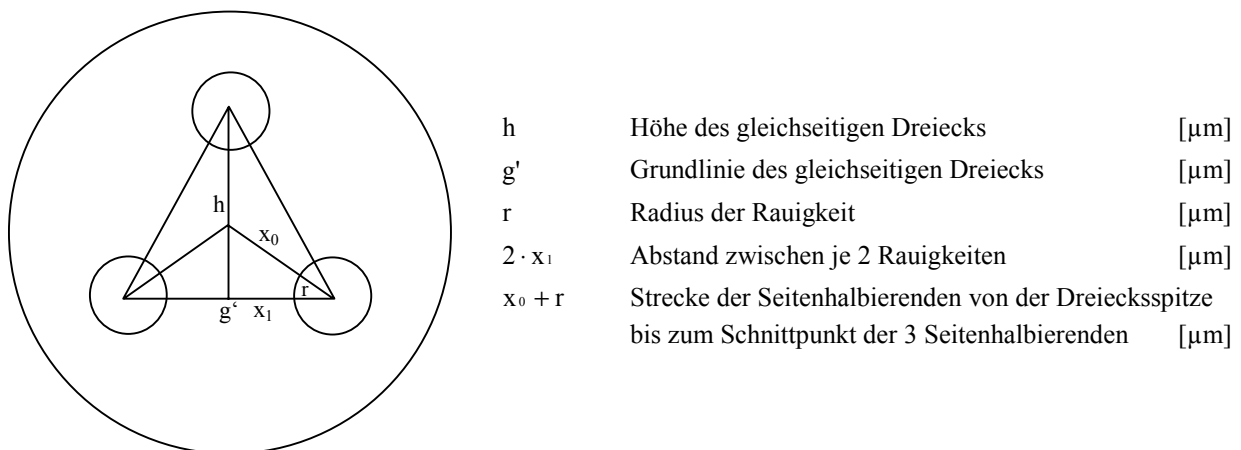


Abb. 5.18: Schematische Aufsicht auf ein Maisstärkepartikel mit drei Rauigkeiten

Auf der Fläche, die das gleichseitige Dreieck abdeckt, ist durchschnittlich ein halbes Agglomerat adsorbiert (vgl. Abb. 5.18). Verdoppelt man diese Fläche, so entspricht dies einer Belegung mit durchschnittlich einem Agglomerat. Hieraus lässt sich die prozentuale Belegung der Oberfläche der Maisstärke berechnen, die gerade noch Maisstärke-Maisstärke-Kontakte zulässt (vgl. Anhang 8.6, S. 124). Zu beachten ist dabei, dass die Belegungsdichte, ab der die Maisstärke-Maisstärke-Kontakte in Maisstärke-Agglomerat-Maisstärke-Kontakte übergehen, von der Größe der Agglomerate abhängt.

5.2 TEM-Aufnahmen der Nanomaterialien

Zur Überprüfung der theoretischen Überlegungen werden nun die Ergebnisse der praktischen Versuche zur Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln vorgestellt. In diesem Rahmen werden 14 hochdisperse Substanzen auf ihr Vermögen untersucht, die Fließeigenschaft von Schüttgütern zu verbessern. Sie werden zunächst mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops näher charakterisiert.

5.2.1 Hydrophile Aerosile

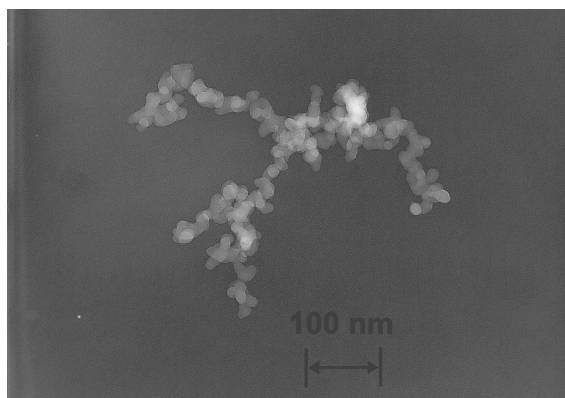


Abb. 5.19: Aerosil 200® (x100.000)

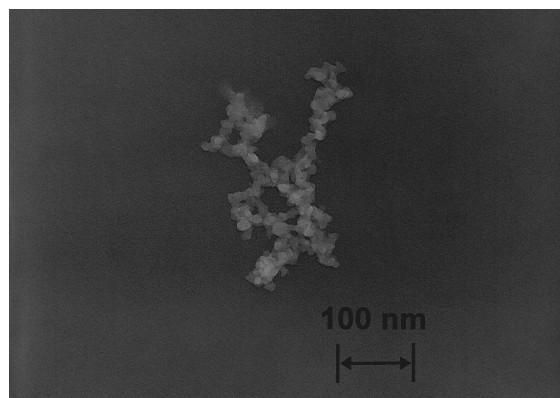


Abb. 5.21: Aerosil 380® (x100.000)

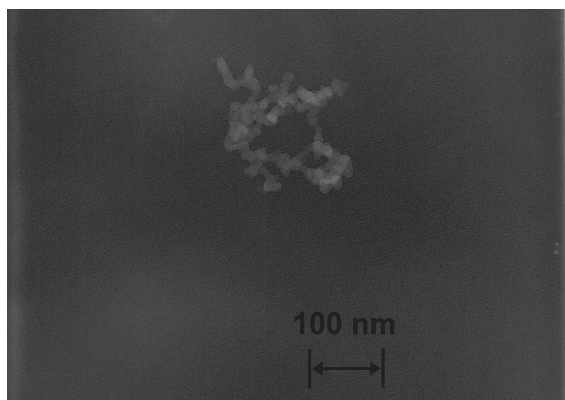


Abb. 5.20: Aerosil 300® (x100.000)

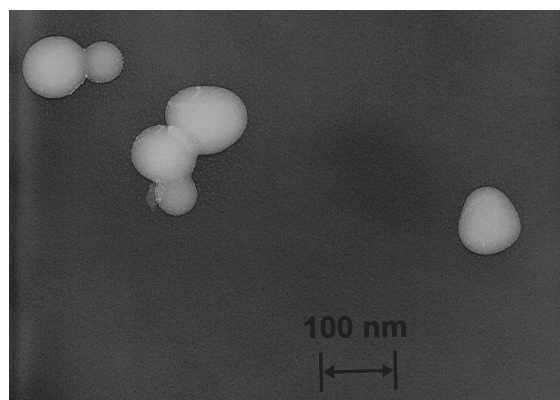


Abb. 5.22: Aerosil OX 50® (x100.000)

Die TEM-Aufnahmen der hydrophilen Aerosile zeigen, dass in den Produkten Aerosil 200®, 300® und 380® keine freien Primärteilchen vorliegen (vgl. Abb. 5.19-Abb. 5.21). Aufgrund des bäumchenartigen Aufbaus ist es nicht möglich, zwischen Aggregaten und Agglomeraten zu unterscheiden. Es können durchaus mehrere Aggregate miteinander verhakt vorliegen, die durch die vorangegangene Ultraschallbehandlung nicht entzweit wurden.

Insgesamt ähneln sich die Aufnahmen von Aerosil 300® und 380® sehr stark. Für Aerosil 200® kann bestätigt werden, dass seine Primärteilchen größer sind als die der beiden anderen Produkte.

Eine Rauigkeit oder Narbigkeit des Aerosil 380[®] kann auf den Bildern nicht beobachtet werden. Degussa AG schließt über Adsorptions-Isothermen in Kombination mit der Primärteilchengröße auf die Rauigkeit des Materials.^[115,137]

Freie Primärpartikel können vereinzelt nur in Aerosil OX 50[®] entdeckt werden (vgl. Abb. 5.22). Dies bestätigen Literaturangaben.^[121] Ansonsten sind Aggregate anzunehmen, da die erkennbaren Strukturen unverzweigt sind. Auf dem vorliegenden Bild enthalten sie 2 bis 3 Primärpartikel.

5.2.2 Hydrophobe Aerosile

Bei Aerosil R 805[®] und R 812[®] können die Aggregate nicht von Agglomeraten unterschieden werden (vgl. Abb. 5.23/Abb. 5.24). Die Primärteilchen des Aerosil 805[®] sind größer als die des Aerosil R 812[®]. Bei Aerosil R 805[®] können freie Primärpartikel erkannt werden.

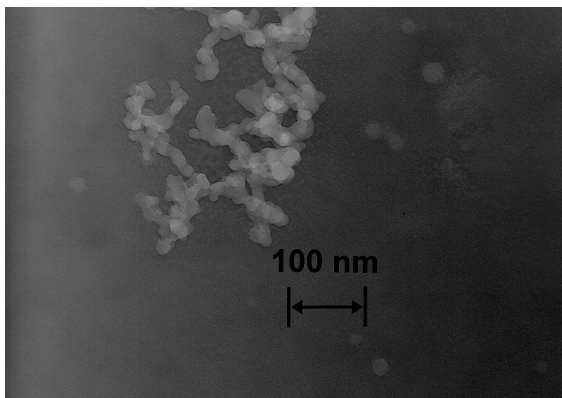


Abb. 5.23: Aerosil R 805[®] (x100.000)

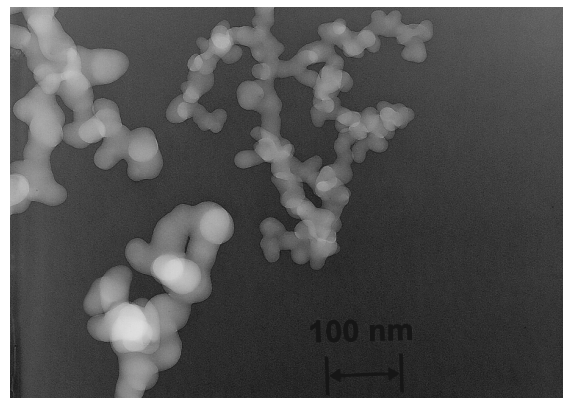


Abb. 5.25: Aerosil R 972[®]Original (x100.000)

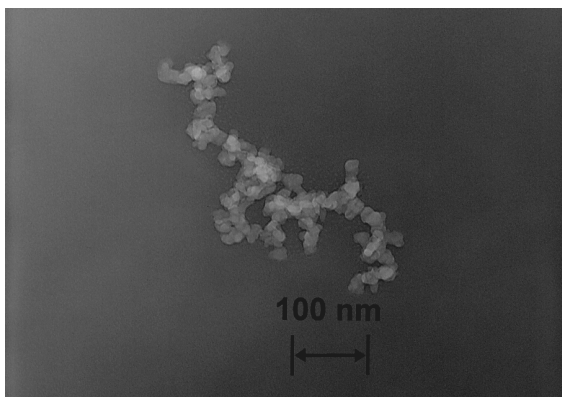


Abb. 5.24: Aerosil R 812[®] (x100.000)

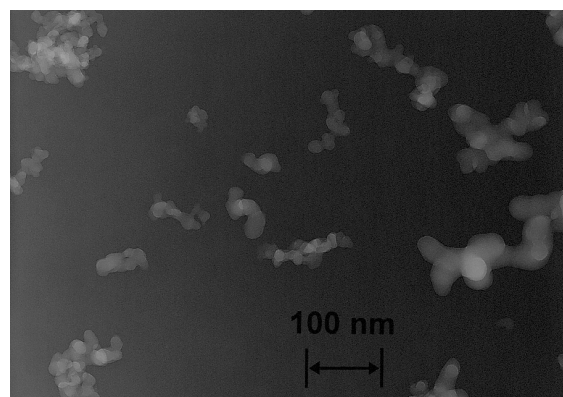


Abb. 5.26: Aerosil R 972[®]strukturmodifiziert (x100.000)

Aerosil R 972[®]Original weist große Agglomerate mit vielen Verzweigungen auf (vgl. Abb. 5.25). Die Größen seiner Primärpartikel unterscheiden sich gravierend; mit einem mittleren Durchmesser von 16nm sind sie deutlich größer als die des Aerosil 200[®] und Aerosil R 805[®] mit 12nm. Die Auswirkung der Strukturmodifizierung ist auf den TEM-Aufnahmen bestens nachvollziehbar. Es sind kleine Aggregat-Bruchstücke zu erkennen, die im ursprünglichen Produkt fehlen

(vgl. Abb. 5.26). Daneben sind im strukturmodifizierten Pendant noch große Agglomerate bzw. Aggregate zu finden. Stark differierende Primärpartikelgrößen bleiben auch beim strukturmodifizierten Produkt offensichtlich.

5.2.3 Metalloxide

Aluminiumoxid C[®] liegt stark aggregiert bzw. agglomeriert vor; dies zu unterscheiden ist unmöglich (vgl. Abb. 5.27).

Die hochdispersen Titandioxide besitzen als einzige der Nanomaterialien kantige Primärpartikel. Für beide Titandioxide sind vereinzelt freie Primärpartikel vorhanden (vgl. Abb. 5.28/Abb. 5.29). Im Gegensatz zu diesem Ergebnis wird in der Literatur für Titandioxid P 25[®] das Vorliegen von freien Primärteilchen bestritten.^[121]

Auffällig sind Primärpartikel stark unterschiedlicher Größe innerhalb der Aggregate. Die Aggregate des hydrophilen Titandioxids P 25[®] scheinen größer und stärker verzweigt zu sein als die des hydrophoben Produkts (vgl. Abb. 5.28/Abb. 5.29).

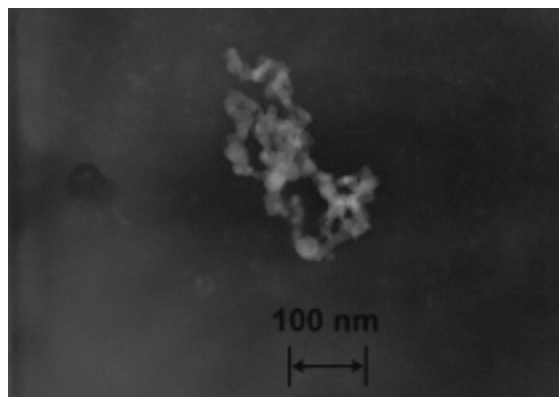


Abb. 5.27: Aluminiumoxid C[®] (x100.000)

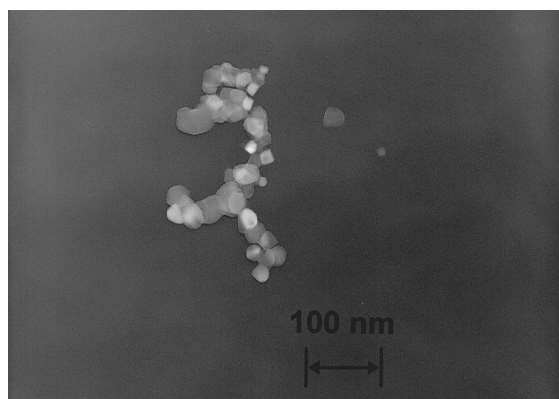


Abb. 5.28: Titandioxid P 25[®] (x100.000)

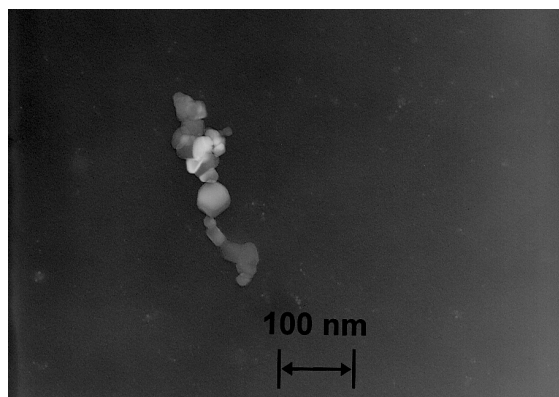


Abb. 5.29: Titandioxid R 805[®] (x100.000)

5.2.4 Rußprodukte

Im Produkt Printex 95[®] sind keine freien Primärteilchen zu erkennen. Es sind teilweise kompakte, runde Strukturen vorhanden, die aus minimal 5 Primärpartikeln bestehen. Seine Aggregate bzw. Agglomerate besitzen eine geringere Porosität als die der Aerosile und des Aluminiumoxid C[®] (vgl. Abb. 5.30).

Abb. 5.31 zeigt die hochverzweigte Struktur des Printex G[®]. Auch hier liegen keine freien Primärpartikel vor.

Printex 25[®] weist eine kompakte Struktur auf. Wie in der Literatur aufgeführt, zeichnet es sich durch einen geringen Verzweigungsgrad aus.^[82] Die Primärteilchen sind so miteinander verwachsen, dass ihre Struktur kaum noch abzugrenzen ist. Neben den Aggregaten ist auf Abb. 5.32 ein freies Primärteilchen auszumachen.

Die Primärteilchen des Printex G[®] und Printex 25[®] sind um ein Vielfaches größer als die des Printex 95[®].

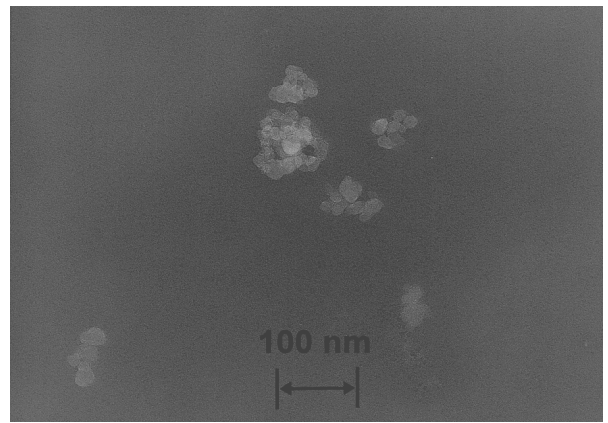


Abb. 5.30: Printex 95[®] (x100.000)

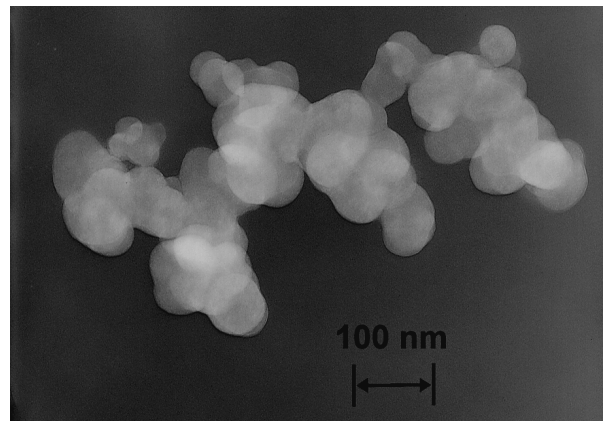


Abb. 5.31: Printex G[®] (x100.000)

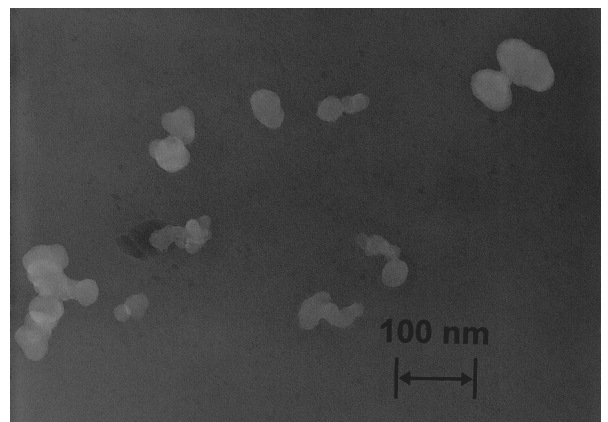


Abb. 5.32: Printex 25[®] (x100.000)

Zusammenfassend wird bei der Betrachtung der TEM-Aufnahmen deutlich, dass die Agglomerate bäumchenförmig aufgebaut sind. Bei den hydrophilen Produkten ist es nicht möglich, mittels Transmissionselektronenmikroskopie zwischen Aggregaten und Agglomeraten zu unterscheiden. Die Primärteilchen der hochdispersen Materialien weisen kugelförmige Struktur auf. Nur die beiden Titandioxide unterscheiden sich in der Form der Primärpartikel von den übrigen Nanomaterialien. Sie besitzen kantige Teilchen. Freie Primärpartikel sind nur vereinzelt für 5 von 14 hochdispersen Substanzen zu verzeichnen, nämlich für Aerosil OX 50[®], Aerosil R 805[®], beide Titandioxide und Printex 25[®]. Auch in den genannten Ausnahmen überwiegen Aggregate bzw. Agglomerate.

Trägermaterial	Zugspannung [Pa]			Zugspannungsreduktion reiner Maisstärke [%]			Primärpartikel-durchmesser [nm]
	2 Minuten	6 Minuten	30 Minuten	2 Minuten	6 Minuten	30 Minuten	
Maisstärke	26,94±2,65			-			22·10 ³
Nanomaterial	2 Minuten	6 Minuten	30 Minuten	2 Minuten	6 Minuten	30 Minuten	
Aerosil 380 [®]	14,66±3,46	11,04±2,11	1,95±1,41	45,6	59,0	93,0	7
Printex G [®]	12,85±3,16	11,09±2,73	8,01±2,32	52,3	58,9	70,3	51
Aerosil 300 [®]	10,30±2,14	4,71±1,83	0,92±0,58	61,8	82,5	96,6	7
Aerosil OX 50 [®]	9,61±1,92	5,58±1,02	2,68±0,59	64,3	79,3	90,1	40
Titandioxid P 25 [®]	8,30±3,59	3,43±1,23	1,05±0,19	69,2	87,3	96,1	21
Aerosil 200 [®]	8,24±2,36	5,85±1,95	1,38±0,41	69,4	78,3	94,9	12
Titandioxid T 805 [®]	5,36±2,16	2,97±0,59	1,04±0,24	80,1	89,0	96,1	21
Printex 25 [®]	3,05±0,42	2,07±0,45	1,54±0,38	88,7	92,3	94,3	56
Aerosil R 805 [®]	2,64±0,36	0,70±0,17	0,29±0,14	90,2	97,4	98,9	12
Aluminiumoxid C [®]	1,50±0,40	0,40±0,15	0,28±0,11	94,4	98,5	99,0	13
Aerosil R 812 [®]	0,58±0,10	0,17±0,06	0,06±0,03	97,9	99,4	99,8	7
Printex 95 [®]	0,38±0,14	0,21±0,10	0,08±0,04	98,6	99,2	99,7	15

Tab. 5.2: Zugspannung von 0,2% (m/m) Nanomaterial in Maisstärke zu verschiedenen Mischzeiten und ihre prozentuale Reduktion der Zugspannung reiner Maisstärke; Anzahl der Messwerte für die Ermittlung der Zugspannung: 12-26
Fett markiert sind Primärpartikelgrößen $\geq 40\text{nm}$.^{xiii} hydrophil: grau, hydrophob: weiß

Mischzeit [min]	Agglomerat-Anzahl/16 μm^2			DCIRCLE [nm]			Belegte Fläche [%]		
	2	6	30	2	6	30	2	6	30
Aerosil 380 [®]	27±1	92±19	237±53	65±27	63±28	64±24	0,6±0,1	2,1±0,1	5,2±1,3
Printex G [®]	8±3	9±3	13±1	233±78	268±102	252±102	2,2±0,9	3,7±0,3	4,6±1,0
Aerosil 300 [®]	36±6	109±16	321±20	98±38	93±36	83±36	1,9±0,1	5,2±0,6	12,6±1,3
Aerosil OX 50 [®]	22±3	28±5	49±3	162±76	156±68	164±74	3,3±0,8	3,9±0,7	7,7±1,1
Titandioxid P 25 [®]	25±1	58±8	219±27	79±36	74±36	63±33	0,9±0,1	1,9±0,4	5,2±0,6
Aerosil 200 [®]	39±4	96±8	255±28	89±43	70±29	63±30	1,8±0,4	2,6±0,8	6,0±0,9
Titandioxid T 805 [®]	62±13	113±30	200±52	82±40	73±39	66±32	2,4±0,6	3,7±1,0	5,2±1,7
Printex 25 [®]	67±10	95±20	138±27	86±43	93±45	91±45	2,9±0,9	4,9±1,4	6,8±1,1
Aerosil R 805 [®]	83±6	130±23	351±54	81±41	74±37	66±33	3,2±0,7	4,3±0,7	9,1±2,0
Aluminiumoxid C [®]	207±42	214±33	463±12	62±35	76±35	75±38	5,0±1,0	7,3±0,8	15,6±2,5
Aerosil R 812 [®]	194±34	287±67	588±59	72±36	66±32	65±32	6,0±1,6	7,4±1,9	14,8±3,0
Printex 95 [®]	601±115	889±144	1477±68	50±18	49±19	48±21	8,1±2,6	11,7±2,1	19,2±2,3

Tab. 5.3: Ergebnisse der Bildanalyse: 0,2% (m/m) Nanomaterial in Maisstärke zu verschiedenen Mischzeiten; Anzahl der Messwerte für die Ermittlung des DCIRCLE = Agglomerat-Anzahl/16 μm^2 ·Anzahl der ausgewerteten Bilder (± 4); hydrophil: grau, hydrophob: weiß

^{xiii} Die Unterschiede der Zugspannungen bei Verwendung der folgenden Nanomaterialien sind statistisch nicht signifikant:

- 2 Min.: Aerosil 380[®] und Printex G[®]
Aerosil OX 50[®] und Aerosil 300[®]
Aerosil OX 50[®], Titandioxid P 25[®] und Aerosil 200[®]
- 6 Min.: Printex G[®] und Aerosil 380[®]
Aerosil 200[®], Aerosil OX 50[®] und Aerosil 300[®]
Titandioxid P 25[®] und Titandioxid T 805[®]
Printex 95[®] und Aerosil R 812[®]
- 30 Min.: Aerosil 380[®], Printex 25[®] und Aerosil 200[®]
Titandioxid P 25[®], Titandioxid T 805[®] und Aerosil 300[®]
Aerosil R 805[®] und Aluminiumoxid C[®]

5.3 Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln

Der fließregulierende Effekt der verschiedenen Nanomaterialien wird mit Spannungsmessungen erfasst. In den nachfolgenden Versuchsreihen wird die Auswirkung ihrer 0,2%igen Zugabe auf die Zugspannung reiner Maisstärke untersucht. Es werden Mischzeiten von 2, 6 und 30 Minuten gewählt. Der Mischprozess dient dazu, das Nanomaterial homogen zu verteilen. In den folgenden Zugspannung-Mischzeit-Diagrammen dürfen streng genommen nur diskrete Ergebnisse eingezeichnet werden. Um jedoch den Verlauf der Zugspannung schneller erfassen zu können, werden die diskreten Messwerte verbunden.

Zur Systematisierung der Ergebnisse werden die Substanzen unter dem Aspekt verschiedener Einflussfaktoren diskutiert. Als erstes wird der Einfluss der chemischen Natur der Nanomaterialien auf die Zugspannung anhand von vier Substanzgruppen untersucht:

Hydrophile Aerosile - hydrophobe Aerosile - Metalloxide - Rußprodukte.

5.3.1 Einfluss der chemischen Natur des Nanomaterials

Die erste Substanzgruppe, die der Maisstärke zugemischt wird, besteht aus hydrophilen Aerosilen. Neben den in der Pharmaindustrie häufig als Fließregulierungsmittel verwendeten Aerosilen 200[®] und 300[®] werden hier auch Aerosil OX 50[®] und Aerosil 380[®] untersucht. Ihre Zugabe bewirkt bei den drei Mischzeiten jeweils eine signifikante Reduktion der ursprünglichen Zugspannung reiner Maisstärke. Obwohl die chemische Natur dieser Aerosile identisch ist, bewirken sie deutlich unterschiedliche Zugspannungen (vgl. Diagramm 5.7).

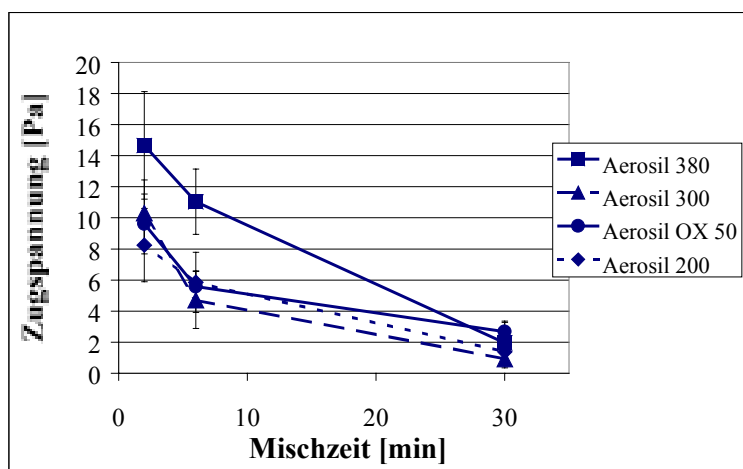


Diagramm 5.7: Zugspannung von 0,2% (m/m) Aerosil 300[®] / Aerosil 380[®] / Aerosil 200[®] / Aerosil OX 50[®] in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit (vgl. Tab. 5.2: Faltblatt, S. 49)

Chemisch modifizierte Aerosile bilden die zweite Substanzgruppe: Aerosil R 812[®] und Aerosil R 805[®]. Werden sie mit Maisstärke vermisch, verkleinern sie ebenfalls die interpartikulären Haftkräfte der Maisstärke (vgl. Diagramm 5.8).

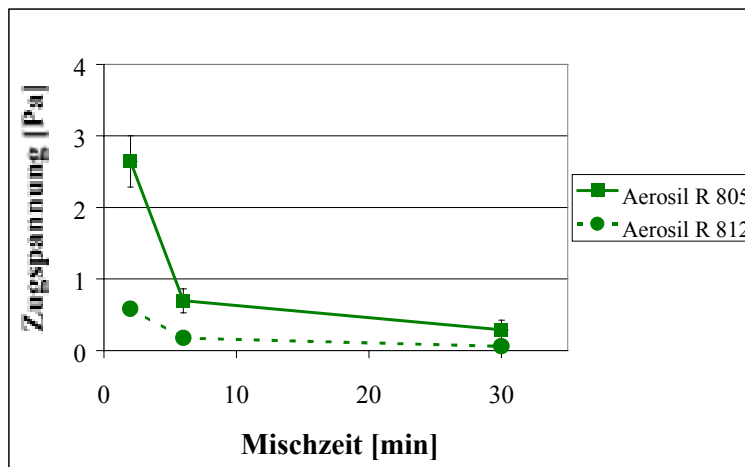


Diagramm 5.8: Zugspannung von 0,2% (m/m) Aerosil R 812[®] / Aerosil R 805[®] in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit (vgl. Tab. 5.2: Faltblatt, S. 49)

Die dritte Substanzgruppe, die im Nanobereich verfügbar ist, beinhaltet Metalloxide. Als Beispiele dienen Titandioxide und Aluminiumoxid. Trotz ihrer unterschiedlichen chemischen Herkunft zeigen sie hinsichtlich der Eigenschaft als Fließregulierungsmittel ein ähnliches Verhalten wie die vorangegangenen Gruppen: Auch sie bewirken eine signifikante Reduktion der Zugspannung reiner Maisstärke (vgl. Diagramm 5.9).

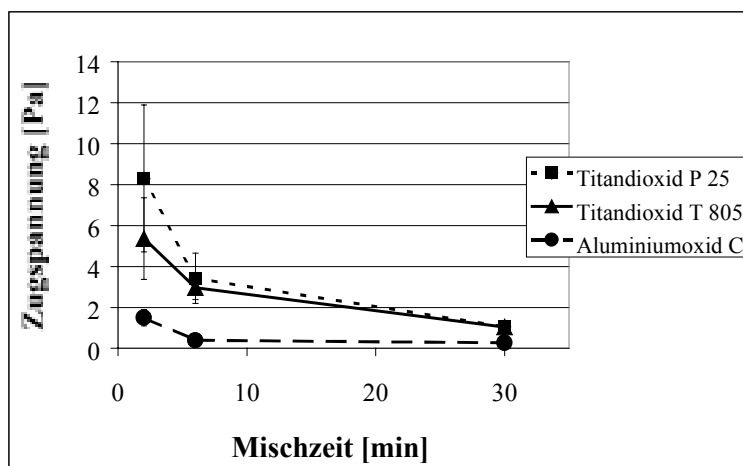


Diagramm 5.9: Zugspannung von 0,2% (m/m) Titandioxid P 25[®] / Titandioxid T 805[®] / Aluminiumoxid C[®] in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit (vgl. Tab. 5.2: Faltblatt, S. 49)

Außer Metalloxiden werden auch Rußprodukte zur Untersuchung des Zugspannungsverhaltens zugemischt. Sie bilden die vierte Substanzgruppe. Verschiedene Rußprodukte mit identischer chemischer Natur reduzieren die Zugspannung der Reinsubstanz Maisstärke zu allen Mischzeiten

signifikant. Dabei ist das Ausmaß der Reduktion der Zugspannung innerhalb dieser Gruppe stark unterschiedlich (vgl. Diagramm 5.10).

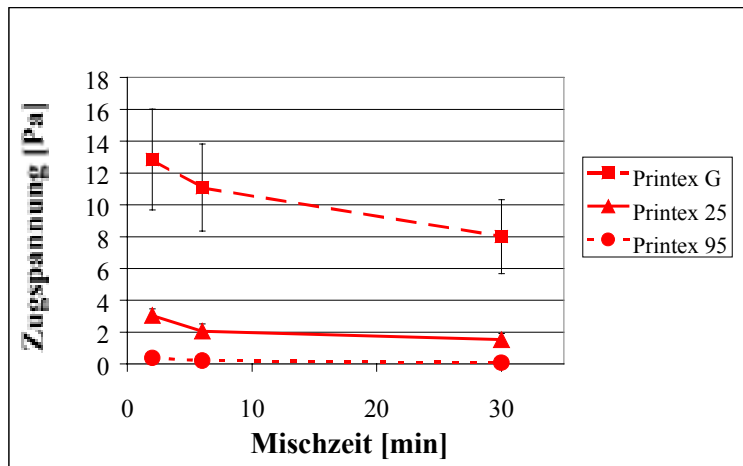


Diagramm 5.10: Zugspannung von 0,2% (m/m) Printex 95[®] / Printex 25[®] / Printex G[®] in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit (vgl. Tab. 5.2: Faltblatt, S. 49)

Zusammenfassend lässt sich sagen: Alle Zusätze hochdisperser Substanzen setzen die Zugspannung reiner Maisstärke zu allen Mischzeiten signifikant herab (vgl. Diagramm 5.11).

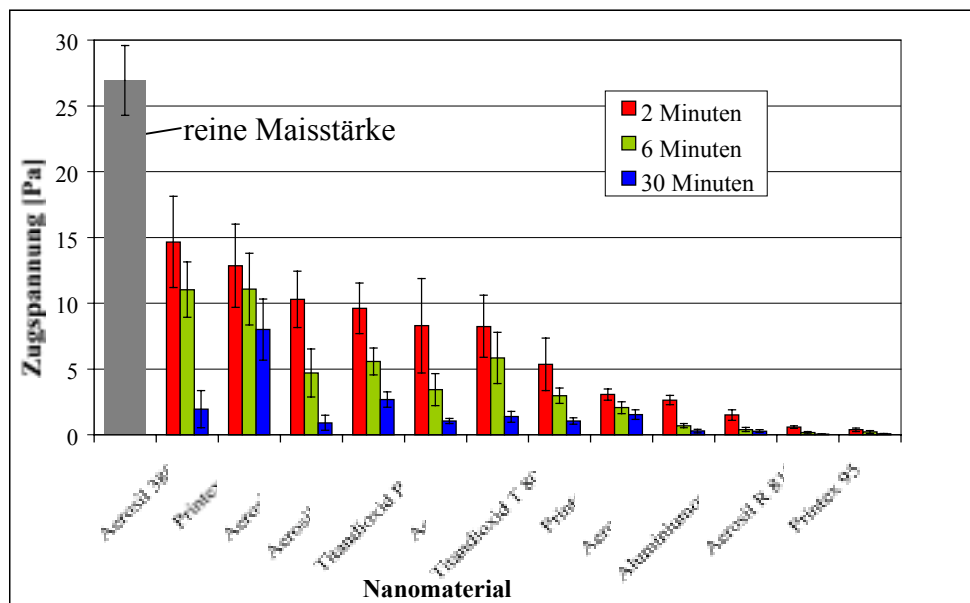


Diagramm 5.11: Zugspannung von 0,2% (m/m) diverser Nanomaterialien in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit (vgl. Tab. 5.2: Faltblatt, S. 49)

Das bedeutet: Alle getesteten hochdispersen Substanzen sind zu allen Mischzeiten fähig, als Fließregulierungsmittel zu wirken. Die interpartikulären Haftkräfte der Maisstärke können durch die Zumischung dieser Nanomaterialien nach 2minütiger Mischzeit um mindestens 46% reduziert werden (vgl. Tab. 5.2: Faltblatt, S. 49). Weitere signifikante Reduktionen der Zugspannung erfolgen bei einer Verlängerung der Mischzeit von 2 auf 6 Minuten und von 6 auf 30 Minuten. Printex

G[®] macht hierbei eine Ausnahme: Durch die Zumischung von Printex G[®] nimmt die Zugspannung bei einer Verlängerung der Mischzeit von 2 auf 6 Minuten zwar ab; der Unterschied der Ergebnisse ist jedoch nicht signifikant. Die Zugspannung, die nach einer 30minütigen Mischzeit ermittelt wird, liegt dagegen wie bei den anderen Mischungen signifikant unter dem Ergebnis von 6 Minuten.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Reduktion der Zugspannung unabhängig von der chemischen Natur des Fließregulierungsmittels zu sein scheint. Die Ursachen für den unterschiedlichen Grad der Zugspannungsreduktion, auch bei Substanzen identischer chemischer Natur, soll in den nächsten Kapiteln untersucht und systematisiert werden.

5.3.2 Einfluss der Primärpartikelgröße des Nanomaterials

Das Verhalten einer Substanz als Fließregulierungsmittel ist laut Arbeitshypothese abhängig von der Größe ihrer Partikel, weil diese den Abstand zwischen zwei Schüttgutteilchen verändern. Da die Nanomaterialien größtenteils nicht als freie Primärpartikel vorliegen, sondern als Agglomerate, sollte in der Reihenfolge sinkender Primärpartikelgröße der hochdispersen Zusätze kein verbessertes Fließverhalten zu erwarten sein. Hierbei gilt den Produkten mit Primärpartikelgrößen $\geq 40\text{nm}$ besonderes Augenmerk. Sie bewirken nach 2minütiger Mischzeit eine höchst unterschiedliche Reduktion der Zugspannung von 52% bis hin zu 89%. Ebenso wird die geringste Reduktion der Zugspannung der Maisstärke um 46% von Aerosil 380[®] mit der kleinsten eingesetzten Primärpartikelgröße von nur 7nm erzielt. Aerosil R 812[®], von identischer Primärpartikelgröße wie Aerosil 380[®], reduziert die Zugspannung reiner Maisstärke bei gleicher Mischzeit hingegen um 98%. Die tatsächliche Reihenfolge der Herabsetzung der Zugspannung stimmt also nicht mit der Reihenfolge sinkender Primärpartikelgröße überein. Nach einer Mischzeit von 2 Minuten ist keine Korrelation zwischen Primärpartikelgröße und Reduktion der Zugspannung messbar (vgl. Tab. 5.2: Faltblatt, S. 49). Der Korrelationskoeffizient beträgt nur 0,17.

Nach einer Verlängerung der Mischzeit auf 30 Minuten kann bestenfalls ein ungefährender Zusammenhang zwischen der Primärpartikelgröße und der Reduktion der Zugspannung hergestellt werden. Der Korrelationskoeffizient verbessert sich auf 0,66. Es wird zumindest offensichtlich, dass die Gruppe der hochdispersen Substanzen mit einer Primärpartikelgröße $\geq 40\text{nm}$ die Zugspannung im Vergleich mit den verbleibenden 9 Nanomaterialien relativ schwach herabsetzt.

Betrachtet man die Zugspannungsreduktionen durch die verschiedenen Nanomaterialien, so folgt daraus: Die Größe der Primärpartikel ist nicht der entscheidende Faktor, der die Effektivität eines hochdispersen Stoffes als Fließregulierungsmittel bestimmt.

5.3.3 Einfluss der Agglomeratgröße und Belegungsdichte

Die bisher getroffene Feststellung, dass nicht Primärpartikel als Abstandhalter zwischen den Maisstärkepartikeln wirken, wird durch die Betrachtung der REM-Aufnahmen bestätigt. Auf diesen sind Agglomerate zu erkennen. Dabei unterscheidet sich das Agglomerationsverhalten der verwendeten hochdispersen Substanzen und die Verteilung ihrer Agglomerate auf der Oberfläche der Maisstärke beträchtlich. Als Ursachen kommen verschiedene Einflussfaktoren wie ihre spezifische Oberfläche, ihre Oberflächenbeschaffenheit, ihre Hydrophilie oder Hydrophobie, ihre elektrostatische Aufladbarkeit und ihre Struktur in Betracht. Laut Arbeitshypothese wird angenommen, dass diese Faktoren die im Agglomerat wirksamen Kohäsionskräfte beeinflussen. Vor dem Hintergrund dieser Aspekte erfolgt die Diskussion der Effektivität der hochdispersen Substanzen als Fließregulierungsmittel. Dabei wird der Zusammenhang zwischen Zugspannung einerseits und Agglomeratgröße sowie Belegung der Oberfläche der Maisstärke andererseits überprüft.

Auf den entsprechenden REM-Aufnahmen ist jeweils ein einziges Maisstärkekorn bzw. ein Ausschnitt desselben abgebildet. Die Agglomerate sind als helle Formen auf dem dunkleren Maisstärkekorn zu erkennen. Da die Agglomerate an der Oberfläche der Maisstärke adsorbiert sind, wird diese in Anlehnung an andere Autoren auch als Trägermaterial bezeichnet.^[70,73,85,91,92]

Die ausführlichen Daten der Bildauswertung sind Tab. 5.3 zu entnehmen (vgl. Faltblatt, S. 49).

5.3.3.1 Spezifische Oberfläche des Nanomaterials

In diesem Kapitel werden drei Aerosile untersucht, die identische chemische Natur besitzen. Sie unterscheiden sich in ihren spezifischen Oberflächen. Wie wirken sich diese Unterschiede auf die Größe und Zahl der an der Maisstärke adsorbierten Agglomerate aus?

Der Zahlenwert im Produktnamen der diskutierten Aerosile gibt Aufschluss über die spezifische Oberfläche in m^2/g . Diagramm 5.12 zeigt die Zugspannungen, die ein 0,2%iger Zusatz von Aerosil 200[®], Aerosil 300[®] bzw. Aerosil OX 50[®] zu Maisstärke bewirkt:

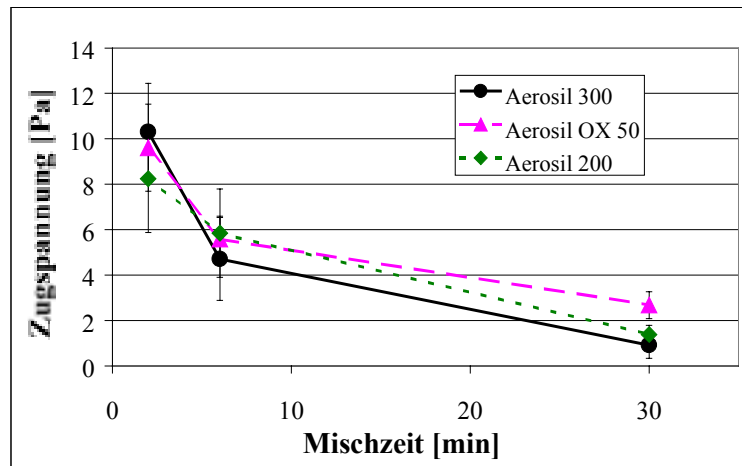


Diagramm 5.12: Zugspannung von 0,2% (m/m) Aerosil 200[®] / Aerosil 300[®] / Aerosil OX 50[®] in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit

Bei einer Mischzeit von 2 Minuten reduziert Aerosil 200[®] mit seiner Primärpartikelgröße von 12nm die Zugspannung stärker als Aerosil 300[®] mit seiner Primärpartikelgröße von 7nm. Die Zugspannungswerte von Aerosil 300[®] und Aerosil OX 50[®] sind dagegen trotz stark differierender Primärpartikelgröße von 7 und 40nm statistisch gleich.

Nach 6minütiger Mischzeit können die Zugspannungen der drei Aerosile in Maisstärke statistisch nicht unterschieden werden.

Nach 30 Minuten sind die Zugspannungen der drei Gemische verschieden. Nun reduziert Aerosil OX 50[®] die interpartikulären Kräfte der Maisstärke am geringsten. Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei 2 Minuten hat das Aerosil 300[®]-Gemisch nun eine signifikant niedrigere Zugspannung als das Aerosil 200[®]-Gemisch.

Allgemein gilt: Die drei Aerosile in Maisstärke führen bei steigender Mischzeit zu einer signifikant verringerten Zugspannung.

Zunächst werden die REM-Aufnahmen der Fließverbesserer Aerosil 200[®] und 300[®] betrachtet (vgl. Abb. 5.33-Abb. 5.38, S. 56): Von beiden Substanzen ist nach 2minütiger Mischzeit nur ein Bruchteil der eingesetzten Masse adsorbiert. Der Rest der hochdispersen Substanz liegt also - zu Agglomeraten zusammengelagert - frei in der Mischung vor. Teilweise sind diese Agglomerate

sogar makroskopisch sichtbar. Die freien Agglomerate werden nicht adsorbiert, da ihre Gewichtskraft die interpartikulären Haftkräfte übersteigt. Nur eine kleine Anzahl von Agglomeraten ist aufgrund ihrer Größe zu einer dauerhaften Adsorption an der Oberfläche geeignet. Die Aufnahmen belegen jedoch, dass mit fortschreitender Mischdauer mehr adsorbierbares Material zur Verfügung steht. Wie entsteht diese größere Menge an adsorbierbaren Einheiten? Die Maisstärkepartikel verhalten sich wie die Kugeln in einer Kugelmühle. Sie zerstören mit steigender Mischzeit freie sowie adsorbierte Agglomerate.^[73,80] Deshalb sinkt die Größe der Agglomerate auf der Oberfläche der Maisstärke für Aerosil 300[®] und Aerosil 200[®] mit steigender Mischzeit signifikant (vgl. Tab. 5.4, S. 56). Gleichzeitig korreliert die durch die Nanomaterialien beobachtete Verringerung der Zugspannung jeweils mit einer dichteren Belegung der Oberfläche des Trägermaterials. Je dichter die Agglomerate angeordnet sind, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass beim Berühren zweier Partikel tatsächlich ein Maisstärke-Agglomerat-Maisstärke-Kontakt zustande kommt. Dieser ist durch reduzierte interpartikuläre Haftkräfte gekennzeichnet.

Verglichen mit Aerosil 200[®] verursacht die kleinere Anzahl an Aerosil 300[®]-Agglomeraten nach 2minütiger Mischzeit eine geringere Reduktion der Zugspannung (vgl. Abb. 5.33/Abb. 5.36). Die niedrigere Belegung hat zwei Gründe: Erstens ist sie mit dem für die Agglomeration ausschlaggebenden Verhältnis von Haftkraft zu Gewichtskraft zu erklären: Aufgrund seiner Primärpartikelgröße von 7nm agglomeriert Aerosil 300[®] stärker als Aerosil 200[®]. Als zweiter Grund ist die Anzahl der Silanolgruppen zu nennen: Die Silanolgruppen-Dichte der hydrophilen Aerosile ist mit ungefähr 2,5 Silanolgruppen/nm² unabhängig von der spezifischen Oberfläche. Da jedoch Aerosil 300[®] eine um 1/3 größere spezifische Gesamtoberfläche als Aerosil 200[®] besitzt, steht ihm bei gleicher Masse eine größere Anzahl an Silanolgruppen zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zur Verfügung.^[117] Die verstärkte Agglomeration im Produkt Aerosil 300[®] ist vorwiegend auf die erhöhte Anzahl der Silanolgruppen zurückzuführen: Die Bindungsenergie der Wasserstoffbrücken übertrifft mit 10-30kJ·mol⁻¹ die Bindungsenergie durch Van-der-Waals-Kräfte mit 0,2-0,5kJ·mol⁻¹ um das bis zu 150fache.^[76] Im Falle des Aerosil 300[®] können also, verglichen mit Aerosil 200[®], in einem höheren Ausmaß intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sowie Wasseradsorption angenommen werden. Dies führt zu einer kleineren Anzahl von Agglomeraten, die an der Maisstärke haften. Die Kohäsionskräfte im Agglomerat bestimmen also, wie schnell und wie umfassend Agglomerate im Mischprozess zerkleinert werden können.

Nach 6minütigem Mischen ist die Anzahl der adsorbierten Agglomerate von Aerosil 200[®] und 300[®] mit durchschnittlich 96 bzw. 109 Agglomeraten/16µm² ähnlich (vgl. Abb. 5.34/Abb. 5.37, Tab. 5.4). Deshalb unterscheiden sich die Zugspannungen der Aerosil 200[®]- und Aerosil 300[®]-

Maisstärke-Gemische nicht signifikant. Nach einer Mischdauer von 30 Minuten ist die Oberfläche der Maisstärke mit Aerosil 300[®] dichter belegt als mit Aerosil 200[®] (vgl. Abb. 5.35/Abb. 5.38, Tab. 5.4). Daher misst man nun für Aerosil 300[®] eine niedrigere Zugspannung.

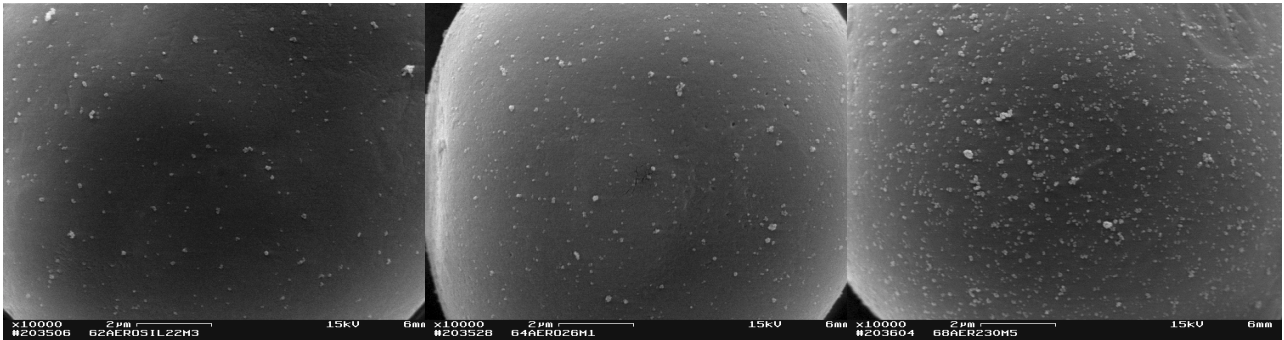


Abb. 5.33: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

Abb. 5.34: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

Abb. 5.35: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

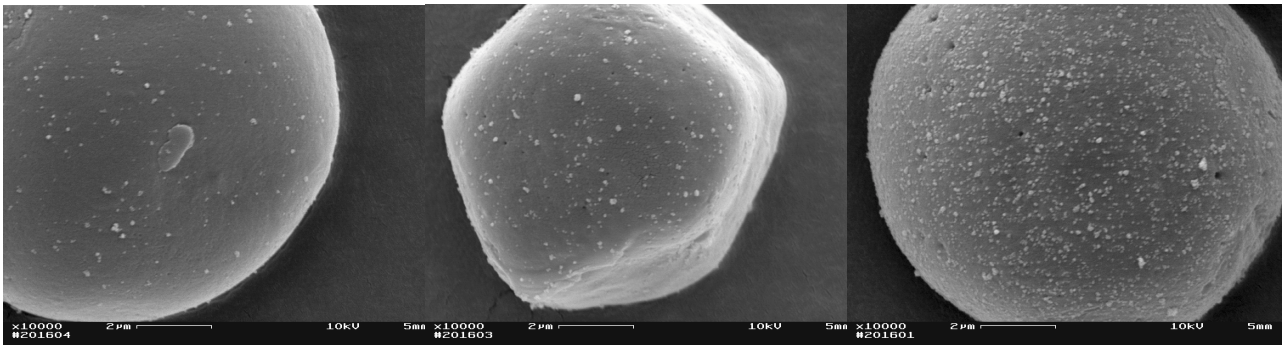


Abb. 5.36: Aerosil 300[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 300[®] in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

Abb. 5.37: Aerosil 300[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 300[®] in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

Abb. 5.38: Aerosil 300[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 300[®] in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

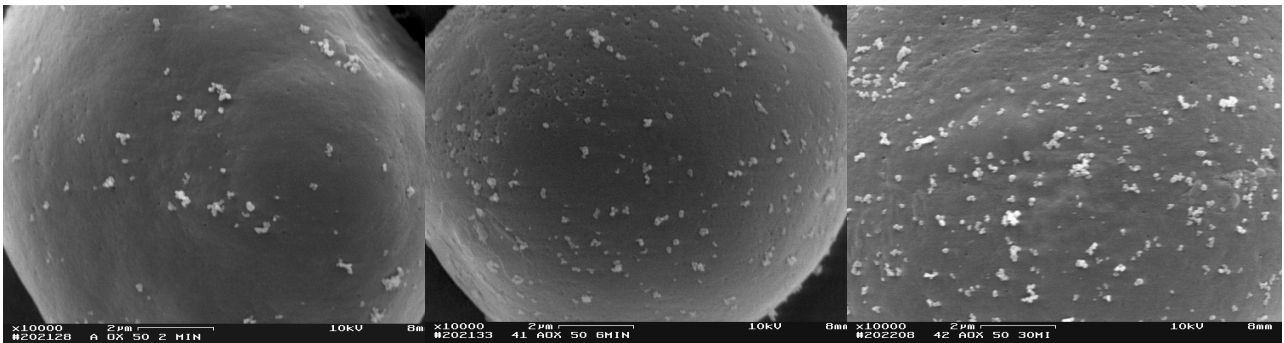


Abb. 5.39: Aerosil OX 50[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil OX 50[®] in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

Abb. 5.40: Aerosil OX 50[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil OX 50[®] in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

Abb. 5.41: Aerosil OX 50[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil OX 50[®] in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

Mischzeit [min]	Zugspannung [Pa]			Agglomerat-Anzahl/16 μm^2			DCIRCLE [nm]		
	2	6	30	2	6	30	2	6	30
Aerosil 200 [®]	8,24 \pm 2,36	5,85 \pm 1,95	1,38 \pm 0,41	39 \pm 4	96 \pm 8	255 \pm 28	89 \pm 43	70 \pm 29	63 \pm 30
Aerosil 300 [®]	10,30 \pm 2,14	4,71 \pm 1,83	0,92 \pm 0,58	36 \pm 6	109 \pm 16	321 \pm 20	98 \pm 38	93 \pm 36	83 \pm 36
Aerosil OX 50 [®]	9,61 \pm 1,92	5,58 \pm 1,02	2,68 \pm 0,59	22 \pm 3	28 \pm 5	49 \pm 3	162 \pm 76	156 \pm 68	164 \pm 74

Tab. 5.4: Ergebnisse der Bildanalyse von 0,2% (m/m) Nanomaterial in Maisstärke im Vergleich mit den Zugspannungen; Anzahl der Messwerte für die Ermittlung des DCIRCLE = Agglomerat-Anzahl/16 μm^2 ·Anzahl der ausgewerteten Bilder (± 4)

Zusätzlich soll nun das Produkt Aerosil OX 50[®] betrachtet werden (vgl. Abb. 5.39-Abb. 5.41): Anders als für Aerosil 300[®]/200[®] bleibt die durchschnittliche Größe der adsorbierten Agglomerate für Aerosil OX 50[®] weitgehend konstant (vgl. Tab. 5.4). Demnach scheint für sinkende interpartikuläre Haftkräfte hauptsächlich die dichtere Belegung der Oberfläche der Maisstärke verantwortlich zu sein.

Laut Herstellerangaben sind die Aggregate des Aerosil OX 50[®] durchschnittlich 100nm groß.^[115] Demnach liegen auch nach 30minütiger Mischzeit noch überwiegend Agglomerate vor (vgl. Tab. 5.4). Im Gegensatz zu den beiden anderen Aerosilen sind bei Aerosil OX 50[®] auf TEM-Aufnahmen nach 1minütiger Ultraschallbehandlung freie Primärpartikel zu erkennen (vgl. S. 45). 2 Minuten Mischen reichen aus, um diese ebenfalls vereinzelt auf der Oberfläche der Maisstärke zu detektieren: Der minimale gemessene DCIRCLE liegt bei 42nm. Dies entspricht der Primärpartikelgröße.

Obwohl Aerosil 300[®] nach 2minütiger Mischzeit eine größere Anzahl sehr viel kleinerer Agglomerate auf der Maisstärke aufweist als Aerosil OX 50[®], sind die Unterschiede der Zugspannungen der beiden Aerosile in Maisstärke nicht signifikant. Legt man einen 3-Rauigkeiten-Kontakt zugrunde, so kann erklärt werden, warum größere Agglomerate bei geringer Belegungsdichte von Vorteil sind (vgl. Kapitel 5.1.5, S. 44). Sind die Agglomerate größer, können sie weiter auseinanderliegen, ohne dass sich zwei Maisstärkepartikel berühren. Aerosil OX 50[®] erzeugt deshalb mit seiner geringeren Anzahl größerer Agglomerate scheinbar den gleichen Kontakt-Abstand zwischen zwei Maisstärkepartikeln wie die Aerosil 300[®]-Agglomerate. Folglich unterscheiden sich die Zugspannungen nicht. Offensichtliche Unterschiede in der mittleren Größe der adsorbierten Agglomerate von Aerosil OX 50[®] und Aerosil 300[®] wirken sich demnach nicht auf die Zugspannung aus: Die unterschiedliche Dichte ihrer Belegungen relativiert den Größenunterschied. Würde man jedoch - wie Rumpf dies tut - die Belegungsdichte außer Acht lassen und das Agglomerat jeweils mittig im Kontaktbereich anordnen, sollte Folgendes zu erwarten sein: Die kleinere Rauigkeit sollte die niedrigere Zugspannung erzeugen, da man sich im Kraft-Rauigkeitsgröße-Diagramm schon auf dem wiederansteigenden Ast der Van-der-Waals-Kräfte befindet (vgl. Diagramm 2.3, S. 10). Die gemessenen Durchmesser beider Nanomaterialien liegen über der für Maisstärke berechneten idealen Rauigkeitsgröße von 15nm für minimale Haftkraft nach dem Rumpf-Modell (Berechnung: vgl. Anhang 8.1, S. 119).

Das Beispiel der hydrophilen Aerosile zeigt, dass die Größe der spezifischen Oberfläche die Geschwindigkeit der Agglomeraterstörung beeinflusst. Stimmig mit der Arbeitshypothese können

die Zugspannungen ausschließlich über die Größe der Agglomerate und deren Belegungsdichte auf dem Trägermaterial erklärt werden. Nachfolgend wird die Beeinflussung der Agglomeration und damit der Zugspannung durch weitere Faktoren überprüft.

5.3.3.2 Oberflächenbeschaffenheit des Nanomaterials

Inwieweit das Ausmaß der Agglomeration von der Oberflächenbeschaffenheit des Nanomaterials beeinflusst wird, zeigen die Zugspannungen in Diagramm 5.13. Hier werden die Zugspannungen dargestellt, die sich durch die Zumischung von Aerosil 300[®] und Aerosil 380[®] zu Maisstärke ergeben. Aerosil 380[®] besitzt im Gegensatz zu Aerosil 300[®] eine gekerbte Oberfläche.^[141,142] Es verfügt daher trotz gleicher Primärpartikelgröße über die größere spezifische Oberfläche. Man sieht: Aerosil 300[®] reduziert zu allen drei Mischzeiten die Zugspannung der reinen Maisstärke stärker als Aerosil 380[®].

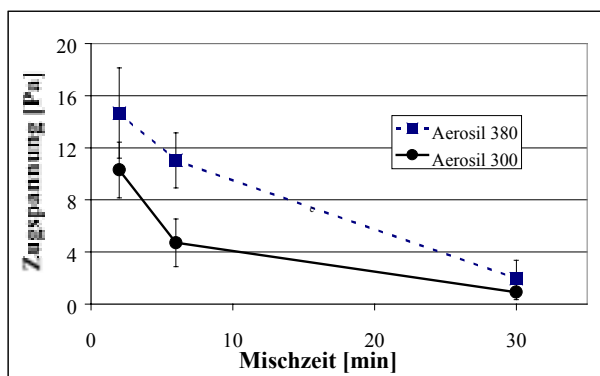


Diagramm 5.13: Zugspannung von 0,2% (m/m) Aerosil 300[®] / Aerosil 380[®] in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit

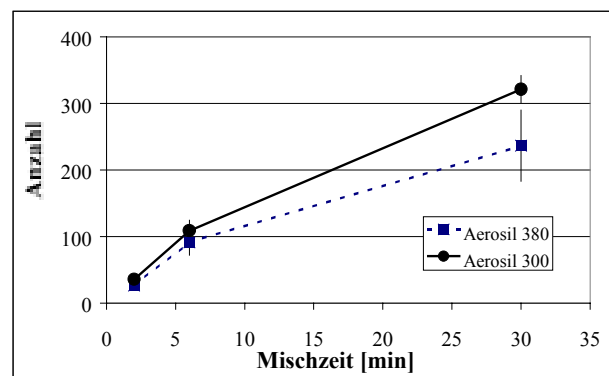


Diagramm 5.14: Anzahl der adsorbierten Agglomerate (Aerosil 300[®] / Aerosil 380[®]) in Abhängigkeit von der Mischzeit

Mit steigender Mischzeit korreliert die Reduktion der Zugspannung mit einer steigenden Anzahl adsorbierter Agglomerate (vgl. Abb. 5.42-Abb. 5.47). Aerosil 380[®] reduziert die Zugspannung weniger stark als Aerosil 300[®], weil eine niedrigere Anzahl an Agglomeraten an der Maisstärke adsorbiert ist (vgl. Diagramm 5.14). Die langsame Zunahme der Belegung deutet dabei auf eine schwere Zerstörbarkeit der frei in der Mischung vorliegenden Agglomerate von Aerosil 380[®] hin (vgl. Tab. 5.5).

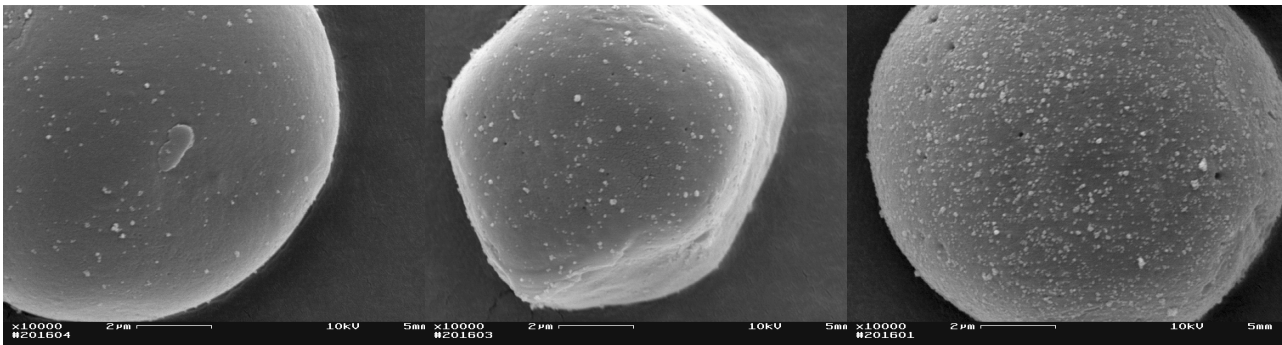


Abb. 5.42: Aerosil 300®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 300® in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

Abb. 5.43: Aerosil 300®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 300® in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

Abb. 5.44: Aerosil 300®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 300® in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

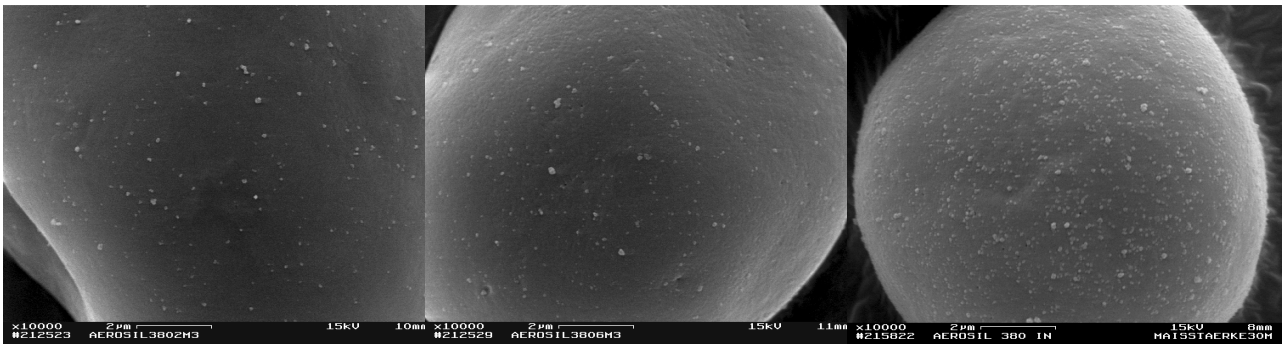


Abb. 5.45: Aerosil 380®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 380® in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

Abb. 5.46: Aerosil 380®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 380® in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

Abb. 5.47: Aerosil 380®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 380® in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

Mischzeit [min]	Zugspannung [Pa]			Agglomerat-Anzahl/16 μ m ²			DCIRCLE [nm]		
	2	6	30	2	6	30	2	6	30
Aerosil 380®	14,66±3,46	11,04±2,11	1,95±1,41	27±1	92±19	237±53	65±27	63±28	64±24
Aerosil 300®	10,30±2,14	4,71±1,83	0,92±0,58	36±6	109±16	321±20	98±38	93±36	83±36

Tab. 5.5: Ergebnisse der Bildanalyse von 0,2% (m/m) Nanomaterial in Maisstärke im Vergleich mit den Zugspannungen; Anzahl der Messwerte für die Ermittlung des DCIRCLE = Agglomerat-Anzahl/16 μ m²·Anzahl der ausgewerteten Bilder (± 4)

Aus folgenden Gründen ist die Bildung schwer zerstörbarer Agglomerate vorstellbar: Unter den hydrophilen Aerosilen besitzt Aerosil 380® die größte spezifische Oberfläche und damit auch die größte Anzahl an Silanolgruppen. Laut Wannemacher nimmt die Zahl der freien Silanolgruppen mit steigender spezifischer Oberfläche linear ab, da die Wahrscheinlichkeit ansteigt, einen Partner zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu finden.^[117] Folglich begünstigt die genarbte Oberfläche die Ausbildung von Wasserstoffbrücken.^{XIV}

Wie schon für Aerosil OX 50® festgestellt, bleibt die Größe der adsorbierten Agglomerate nach 2 und nach 30 Minuten auch für Aerosil 380® gleich. Somit erweist sich die steigende Belegung als der entscheidende Faktor für reduzierte Zugspannungen.

^{XIV} Diese Aussage steht nicht im Widerspruch zur bisher angenommenen Verringerung der Haftkräfte durch Rauigkeiten. Im Gegensatz zu den Van-der-Waals-Kräften besitzen Wasserstoffbrücken eine größere Reichweite, so dass bei ihnen die Auswirkungen von Rauigkeiten geringer sind.

5.3.3.3 Hydrophobie und Hydrophilie des Nanomaterials

5.3.3.3.1 Hydrophobe und hydrophile Aerosile

Waren die bisher untersuchten Aerosile hydrophil, so wird nun als weiterer Einflussfaktor die Auswirkung der Hydrophobie auf das Agglomerationsverhalten untersucht.

Diagramm 5.15 zeigt die durch das hydrophobe Aerosil R 812[®] und sein hydrophiles Pendant Aerosil 300[®] erzielten Zugspannungen. Die Zugspannung der Mischungen vermindert sich durch beide Aerosile mit steigender Mischzeit signifikant. Dabei führt die Zugabe des hydrophoben Aerosils immer zu einer signifikant niedrigeren Zugspannung als die Zugabe des hydrophilen Gegenübers.

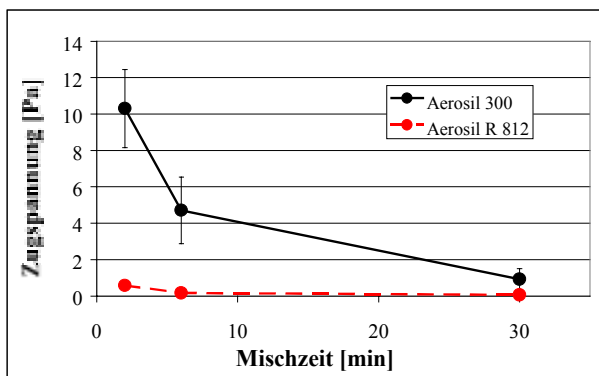


Diagramm 5.15: Zugspannung von 0,2% (m/m) Aerosil 300[®] / Aerosil R 812[®] in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit

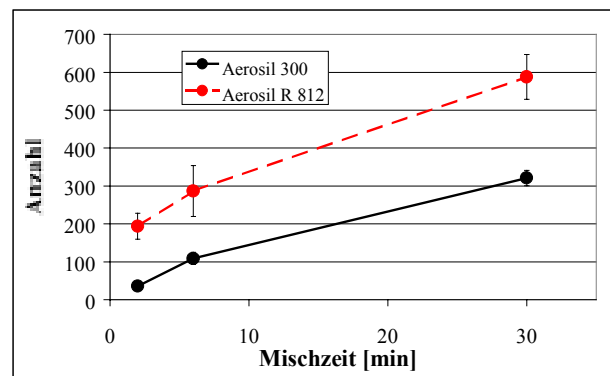


Diagramm 5.16: Anzahl der adsorbierten Agglomerate (Aerosil 300[®] / Aerosil R 812[®]) in Abhängigkeit von der Mischzeit

Auch hier können die Zugspannungen über die Zahl der an der Maisstärke adsorbierten Agglomerate erklärt werden:

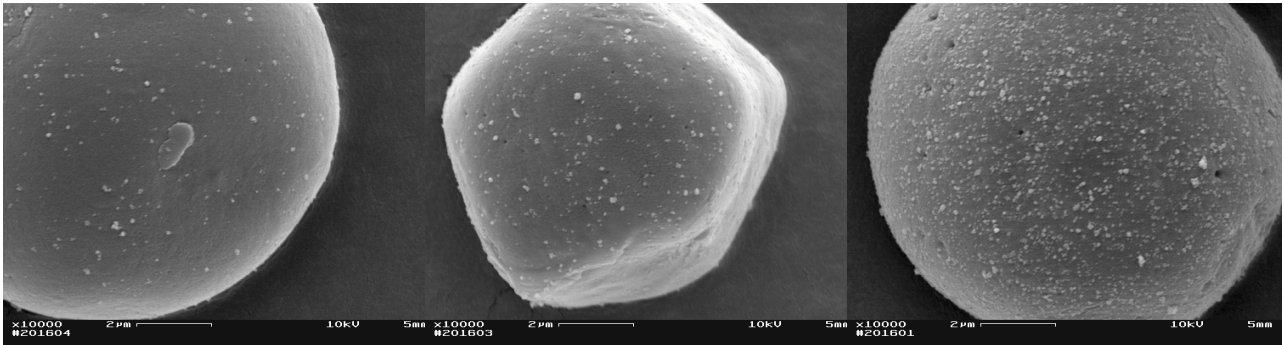


Abb. 5.48: Aerosil 300[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 300[®] in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

Abb. 5.49: Aerosil 300[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 300[®] in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

Abb. 5.50: Aerosil 300[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 300[®] in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

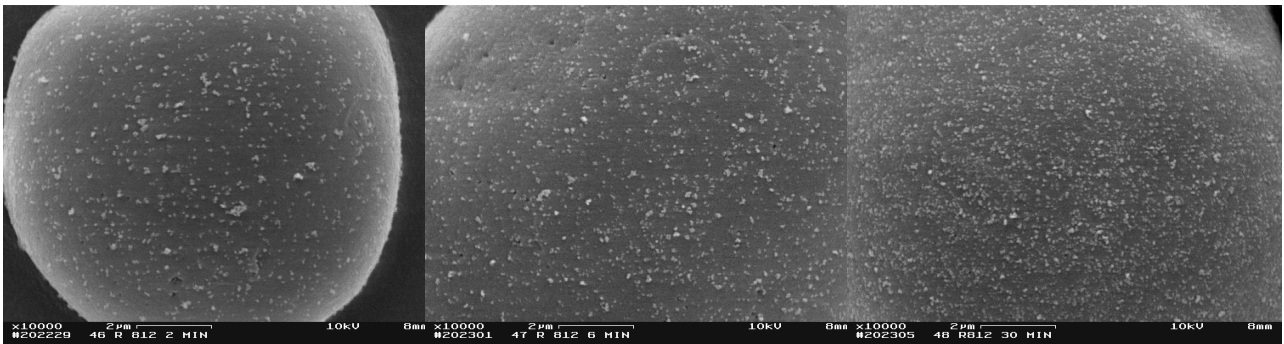


Abb. 5.51: Aerosil R 812[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil R 812[®] in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

Abb. 5.52: Aerosil R 812[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil R 812[®] in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

Abb. 5.53: Aerosil R 812[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil R 812[®] in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

Mischzeit [min]	Zugspannung [Pa]			Agglomerat-Anzahl/16 μ m ²			DCIRCLE [nm]			Belegte Fläche [%]		
	2	6	30	2	6	30	2	6	30	2	6	30
Aerosil 300 [®]	10,30 \pm 2,14	4,71 \pm 1,83	0,92 \pm 0,58	36 \pm 6	109 \pm 16	321 \pm 20	98 \pm 38	93 \pm 36	83 \pm 36	1,9 \pm 0,1	5,2 \pm 0,6	12,6 \pm 1,3
Aerosil R 812 [®]	0,58 \pm 0,10	0,17 \pm 0,06	0,06 \pm 0,03	194 \pm 34	287 \pm 67	588 \pm 59	72 \pm 36	66 \pm 32	65 \pm 32	6,0 \pm 1,6	7,4 \pm 1,9	14,8 \pm 3,0

Tab. 5.6: Ergebnisse der Bildanalyse von 0,2% (m/m) Nanomaterial in Maisstärke im Vergleich mit den Zugspannungen; Anzahl der Messwerte für die Ermittlung des DCIRCLE = Agglomerat-Anzahl/16 μ m² · Anzahl der ausgewerteten Bilder (± 4)

Für beide Aerosile beobachtet man auf den REM-Aufnahmen mit steigender Mischzeit eine Reduktion ihrer Agglomeratgröße und eine steigende, einheitlichere Belegung der Maisstärke (vgl. Abb. 5.48-Abb. 5.53). Dies korreliert mit sinkenden Zugspannungen, da die Maisstärke-Maisstärke-Kontakte mit steigender Mischzeit abnehmen. Im Vergleich mit Aerosil 300[®] kann bei seinem hydrophoben Pendant eine schnellere Adsorption der Agglomerate beobachtet werden (vgl. Diagramm 5.16). Da die Belegungsdichte dabei stark zunimmt und die Agglomerate kleiner als bei Aerosil 300[®] sind, ist auch eine festere Adsorption anzunehmen (vgl. Tab. 5.6).

Analoge Beobachtungen liegen für Aerosil 200[®] und sein hydrophobes Pendant Aerosil R 805[®] vor (vgl. Tab. 5.7).

Mischzeit [min]	Zugspannung [Pa]			Agglomerat-Anzahl/16 μ m ²			DCIRCLE [nm]			Belegte Fläche [%]		
	2	6	30	2	6	30	2	6	30	2	6	30
Aerosil 200 [®]	8,24 \pm 2,36	5,85 \pm 1,95	1,38 \pm 0,41	39 \pm 4	96 \pm 8	255 \pm 28	89 \pm 43	70 \pm 29	63 \pm 30	1,8 \pm 0,4	2,6 \pm 0,8	6,0 \pm 0,9
Aerosil R 805 [®]	2,64 \pm 0,36	0,70 \pm 0,17	0,29 \pm 0,14	83 \pm 6	130 \pm 23	351 \pm 54	81 \pm 41	74 \pm 37	66 \pm 33	3,2 \pm 0,7	4,3 \pm 0,7	9,1 \pm 2,0

Tab. 5.7: Ergebnisse der Bildanalyse von 0,2% (m/m) Nanomaterial in Maisstärke im Vergleich mit den Zugspannungen; Anzahl der Messwerte für die Ermittlung des DCIRCLE = Agglomerat-Anzahl/16 μ m² · Anzahl der ausgewerteten Bilder (\pm 4)

Die oben geschilderten Beobachtungen sind folgendermaßen zu erklären: Die hydrophoben Produkte bilden in nur geringem Ausmaß Wasserstoffbrücken aus, da kaum noch unmodifizierte Silanolgruppen existieren. Die Hydrophobisierung des Aerosil 300[®] senkt die Silanolgruppen-Dichte von 2,5 SiOH/nm² auf 0,4 SiOH/nm². Ebenso liegt die Silanolgruppen-Dichte des hydrophoben Aerosil R 805[®] mit 1,66 SiOH/nm² deutlich unter der des hydrophilen Aerosil 200[®] mit 2,5 SiOH/nm².^[115] Aufgrund der geringeren Silanolgruppen-Dichte agglomerieren die hydrophoben Aerosile weniger stark.

Die in den Agglomeraten wirksamen Kohäsionskräfte werden durch die Hydrophobisierung des Nanomaterials verringert. Daher steigt die Zahl der adsorbierbaren Agglomerate unmittelbar an. Eine höhere Belegungsdichte der Oberfläche mit Agglomeraten reduziert dabei die Zugspannung der Mischungen stärker. Folglich erweisen sich die hydrophoben Aerosile als vorteilhaftere Fließregulierungsmittel.

5.3.3.3.2 Grad der Hydrophobie der Aerosile

Wie im vorangegangenen Kapitel vorgestellt, zeigen die hydrophoben Aerosile eine stärkere Reduktion der Zugspannung als die hydrophilen Aerosile. Im Folgenden wird untersucht, inwiefern sich der Grad der Hydrophobie der Nanoprimärpartikel auf ihr Agglomerationsverhalten auswirkt. Dabei wird der Grad der Hydrophobie anhand der Silanolgruppen-Dichte diskutiert.

Diagramm 5.17 zeigt die Zugspannungen, die man durch Zusatz der beiden hydrophoben Aerosile R 805[®] und R 812[®] zu Maisstärke erzielt. Aerosil R 812[®] verringert die Zugspannung der Maisstärke zu allen Mischzeiten stärker als Aerosil R 805[®], weil eine größere Zahl Agglomerate an der Maisstärke adsorbiert wird (vgl. Diagramm 5.18, Abb. 5.54-Abb. 5.59, Tab. 5.8).

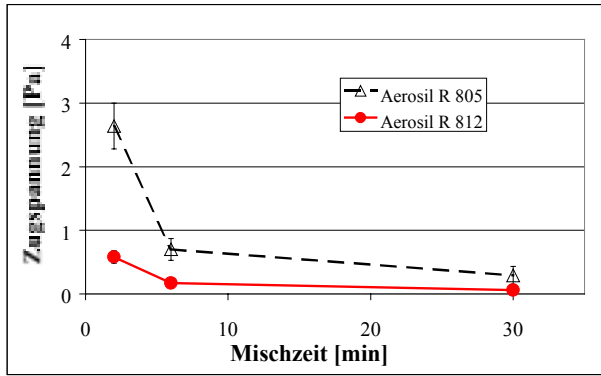


Diagramm 5.17: Zugspannung von 0,2% (m/m) Aerosil 805® / Aerosil R 812® in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit

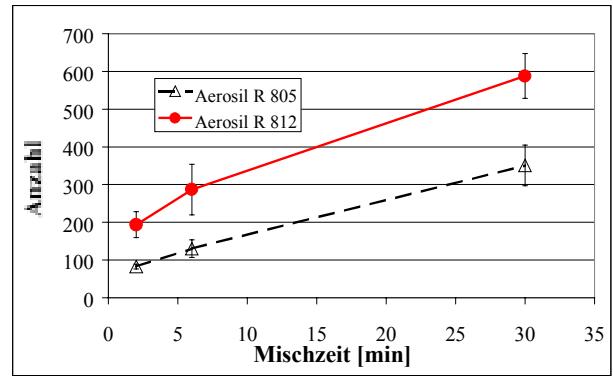


Diagramm 5.18: Anzahl der adsorbierten Agglomerate (Aerosil 805® / Aerosil R 812®) in Abhängigkeit von der Mischzeit

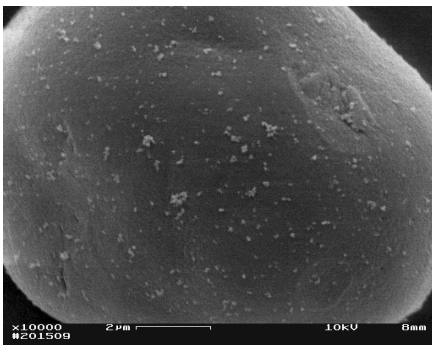


Abb. 5.54: Aerosil R 805®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil R 805® in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

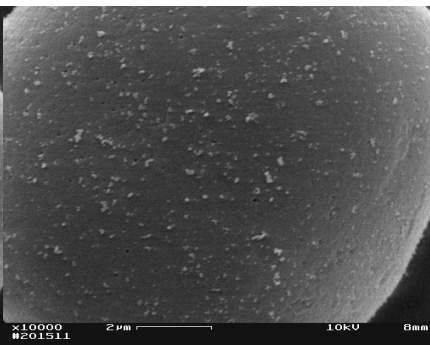


Abb. 5.55: Aerosil R 805®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil R 805® in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

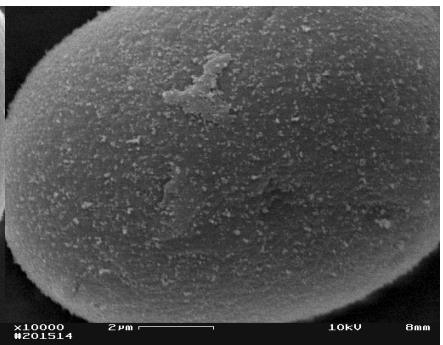


Abb. 5.56: Aerosil R 805®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil R 805® in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

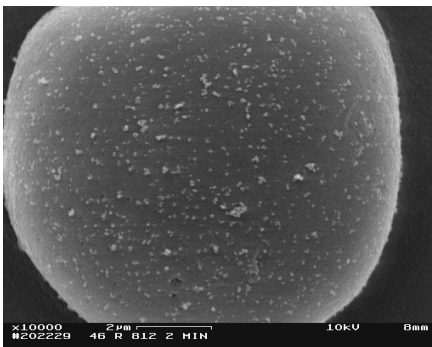


Abb. 5.57: Aerosil R 812®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil R 812® in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

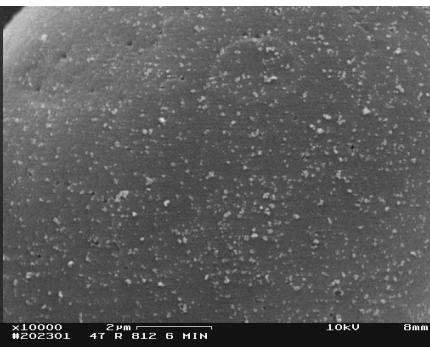


Abb. 5.58: Aerosil R 812®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil R 812® in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

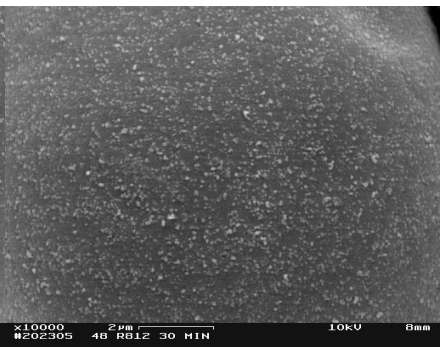


Abb. 5.59: Aerosil R 812®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil R 812® in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

Mischzeit [min]	Zugspannung [Pa]			Agglomerat-Anzahl/16µm ²			DCIRCLE [nm]		
	2	6	30	2	6	30	2	6	30
Aerosil R 805®	2,64±0,36	0,70±0,17	0,29±0,14	83±6	130±23	351±54	81±41	74±37	66±33
Aerosil R 812®	0,58±0,10	0,17±0,06	0,06±0,03	194±34	287±67	588±59	72±36	66±32	65±32

Tab. 5.8: Ergebnisse der Bildanalyse von 0,2% (m/m) Nanomaterial in Maisstärke im Vergleich mit den Zugspannungen; Anzahl der Messwerte für die Ermittlung des DCIRCLE = Agglomerat-Anzahl/16µm² · Anzahl der ausgewerteten Bilder (±4)

Wie Tab. 5.9 zeigt, ist die Dichte sowie die absolute Anzahl der Silanolgruppen von Aerosil R 812[®] geringer als die von Aerosil R 805[®]. Dies ist der Grund, warum sich seine Agglomerate leichter zerkleinern lassen. Dadurch wiederum wird die Verteilung auf der Oberfläche der Maisstärke erleichtert. Dies bewirkt niedrigere Zugspannungen.

Hydrophobe Aerosil-Typen	Oberflächengruppen	SiOH/nm ² (LiAlH ₄)	Absolute SiOH-Anzahl/g
Aerosil R 805 [®]	Octylsilyl-	1,66	2,5·10 ²⁰
Aerosil R 812 [®]	Trimethylsilyl-	0,44	1,1·10 ²⁰

Tab. 5.9: Oberflächengruppen, Silanolgruppen-Dichte und absolute Anzahl der Silanolgruppen (Berechnung mittels spezifischer Oberfläche) verschiedener hydrophober Aerosile^[115]

Neben der geringen Silanolgruppen-Dichte führt Wannemacher den gesteigerten hydrophoben Effekt des Aerosil R 812[®] auf seine Trimethyl-Oberflächengruppen zurück. Ihre tetraedrische Anordnung deckt die Oberfläche des Trägermaterials in drei Raumrichtungen ab und erzeugt somit im Vergleich mit den Octylresten des Aerosil R 805[®] den stärkeren hydrophoben Effekt.^[117]

Der Vergleich der hydrophoben Produkte zeigt, dass eine geringere Silanolgruppen-Dichte die Stabilität der Agglomerate verringert. Daher liegen schneller mehr adsorbierbare Agglomerate vor. Dies bewirkt eine stärkere Reduktion der Zugspannung. Wieder erfolgt die Erklärung der erzielten Zugspannungen ausschließlich über die Größe der Agglomerate sowie deren Anordnung auf dem Trägermaterial. Dies steht mit der Arbeitshypothese in Einklang.

5.3.3.3 Hydrophobe und hydrophile Titandioxide

Außer bei den Aerosilen soll der Einfluss der Hydrophobisierung auf die fließregulierende Wirkung auch bei den Titandioxiden untersucht werden. Hier werden die erzielten Zugspannungen ebenfalls unmittelbar in Bezug zur Agglomeratgröße und zur Belegung der Oberfläche der Maisstärke gesetzt. In Diagramm 5.19 sind deshalb jeweils ein hydrophobes und ein hydrophiles Titandioxid, in Diagramm 5.20 ein hydrophobes und ein hydrophiles Aerosil eingetragen.

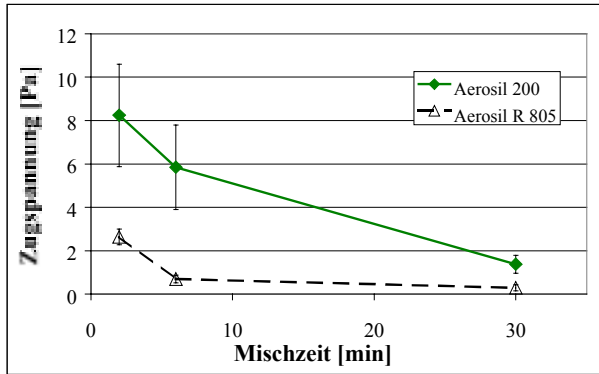


Diagramm 5.19: Zugspannung von 0,2% (m/m) Aerosil 200® / Aerosil R 805® in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit

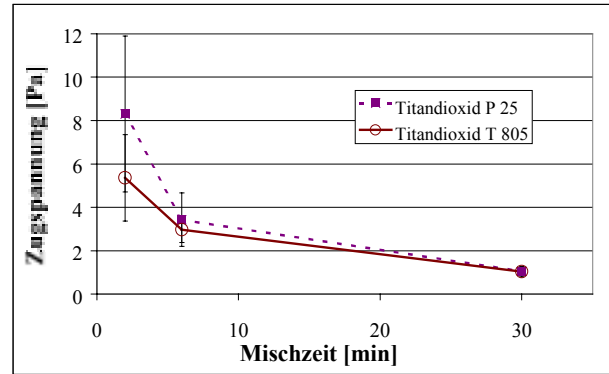


Diagramm 5.20: Zugspannung von 0,2% (m/m) Titandioxid P 25® / Titandioxid T 805® in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit

Wie bereits mehrfach gezeigt wurde, bewirkt das hydrophobe Aerosil bei allen Mischzeiten eine niedrigere Zugspannung als das hydrophile Aerosil (vgl. Diagramm 5.19). Dagegen senkt das hydrophobe Titandioxid 805® die Zugspannung nur nach 2minütiger Mischzeit stärker als sein hydrophiles Pendant. Bei längeren Mischzeiten unterscheiden sich die erzielten Zugspannungen nicht mehr signifikant (vgl. Diagramm 5.20). Wie ist dieses Zugspannungsverhalten zu erklären?

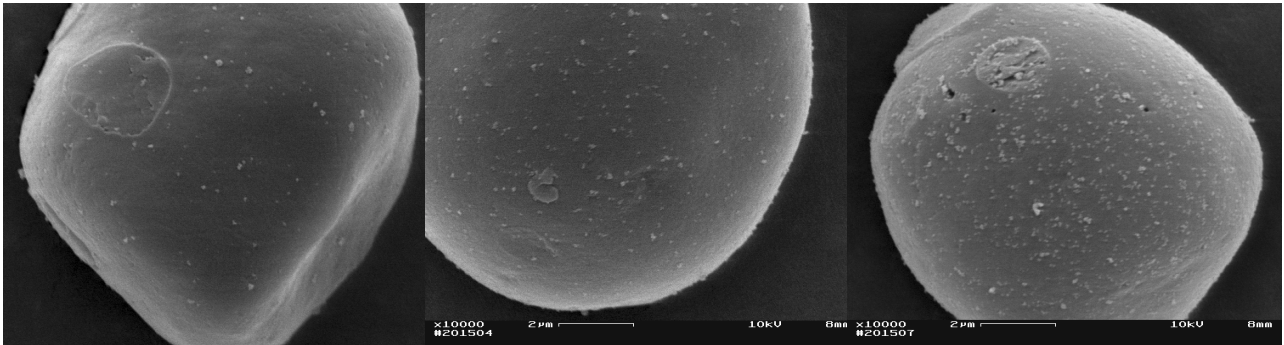


Abb. 5.60: Titandioxid P 25®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Titandioxid P 25® in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

Abb. 5.61: Titandioxid P 25®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Titandioxid P 25® in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

Abb. 5.62: Titandioxid P 25®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Titandioxid P 25® in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

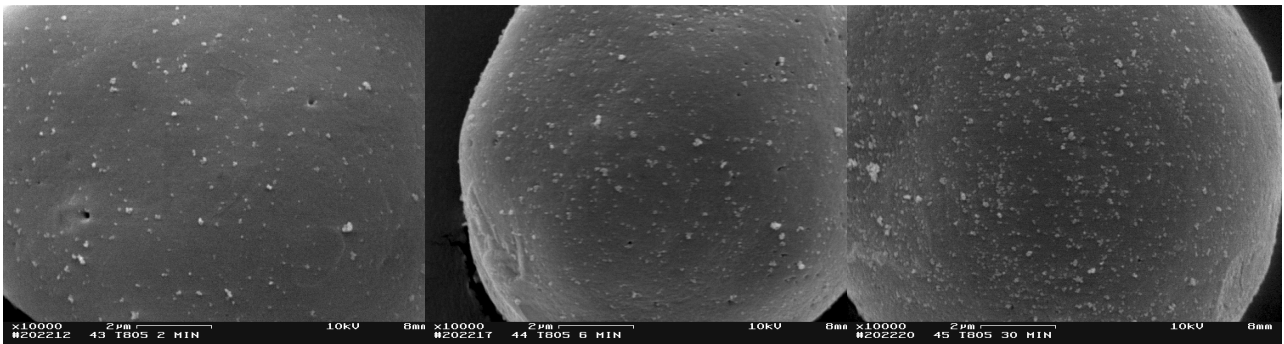


Abb. 5.63: Titandioxid T 805®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Titandioxid T 805® in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

Abb. 5.64: Titandioxid T 805®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Titandioxid T 805® in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

Abb. 5.65: Titandioxid T 805®-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Titandioxid T 805® in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

Mischzeit [min]	Zugspannung [Pa]			Agglomerat-Anzahl/16 μm^2			DCIRCLE [nm]		
	2	6	30	2	6	30	2	6	30
Titandioxid P 25 [®]	8,30 \pm 3,59	3,43 \pm 1,23	1,05 \pm 0,19	25 \pm 1	58 \pm 8	219 \pm 27	79 \pm 36	74 \pm 36	63 \pm 33
Titandioxid T 805 [®]	5,36 \pm 2,16	2,97 \pm 0,59	1,04 \pm 0,24	62 \pm 13	113 \pm 30	200 \pm 52	82 \pm 40	73 \pm 39	66 \pm 32

Tab. 5.10: Ergebnisse der Bildanalyse von 0,2% (m/m) Nanomaterial in Maisstärke im Vergleich mit den Zugspannungen; Anzahl der Messwerte für die Ermittlung des DCIRCLE = Agglomerat-Anzahl/16 μm^2 · Anzahl der ausgewerteten Bilder (± 4)

Wie für alle bisher untersuchten Nanomaterialien wird der Einfluss verlängerter Mischzeiten eindeutig belegt: Durch die steigende Belegung der Oberfläche der Maisstärke mit Agglomeraten sinkt die Zugspannung (vgl. Abb. 5.60-Abb. 5.65). Auf den REM-Bildern wird ersichtlich, dass die Anzahl der hydrophoben Titandioxid-Agglomerate bei einer Mischzeit von 2 Minuten die Anzahl der hydrophilen Titandioxid-Agglomerate übersteigt (vgl. Abb. 5.60/Abb. 5.63). Es können durchschnittlich 62 statt 25 Agglomerate auf 16 μm^2 gezählt werden (vgl. Tab. 5.10). Ab einer Mischzeit von 6 Minuten ergibt sich eine statistische Gleichheit der durch das hydrophile und das hydrophobe Produkt erzielten Zugspannungen. Dies korrespondiert mit jeweils ähnlicher Größe und Dichte der Agglomerate auf den REM-Bildern.

Dass die Hydrophobisierung durch Silanisierung bei den Titandioxiden eine geringere Rolle als bei den Aerosilen spielt, liegt an ihren größeren Primärpartikeln. Die spezifische Oberfläche des Titandioxid P 25[®] beträgt nur $\frac{1}{4}$ der spezifischen Oberfläche des Aerosil 200[®].^[89] Obwohl Titandioxid P 25[®] auf seiner Oberfläche eine höhere OH-Gruppen-Dichte aufweist,^{XV} besitzt Aerosil 200[®] eine größere Anzahl hydrophiler Gruppen, die zu hydrophoben umgewandelt werden.^[151] Da sowohl die Silanolgruppen des Aerosil 200[®] als auch die Hydroxylgruppen des Titandioxid P 25[®] mit Trialkoxyoctylsilanen umgesetzt werden, ist ein Unterschied in der Hydrophobie und damit in der Agglomeration nur über die Anzahl der umgesetzten hydrophilen Gruppen zu erklären.

Die Hydrophobie des Nanomaterials verursacht, dass die Agglomerate während des Mischprozesses schnell in kleinere Einheiten zerfallen. Die dadurch ermöglichte steigende Belegungsdichte wiederum wirkt sich positiv auf das Fließverhalten der Maisstärke-Gemische aus. Zu erkennen ist dies sowohl bei den Aerosilen als auch bei den Titandioxiden; bei den Letztgenannten allerdings weniger stark ausgeprägt.

^{XV} Aufgrund von Wasseradsorption befinden sich OH-Gruppen auf der Oberfläche des Titandioxids.^[66]
OH-Gruppen-Dichte: Titandioxid P 25[®]: 5 OH-Gruppen/nm²,^[151] Aerosil 200[®]: 2,5 OH-Gruppen/nm²^[115]

5.3.3.4 Elektrostatische Aufladbarkeit des Nanomaterials

Im Folgenden soll der Einfluss der elektrostatischen Aufladbarkeit des Nanomaterials auf seine Agglomeratgröße und damit unmittelbar auf die Zugspannung des Maisstärke-Gemischs untersucht werden. Hierzu wird die Verringerung der Zugspannung der Maisstärke durch die Zugabe der hydrophilen Metalloxide Aluminiumoxid C[®] und Titandioxid P 25[®] näher untersucht (vgl. Diagramm 5.21).

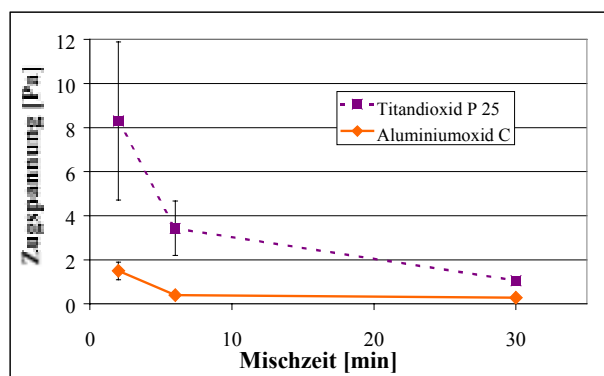


Diagramm 5.21: Zugspannung von 0,2% (m/m) Aluminiumoxid C[®] / Titandioxid P 25[®] in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit

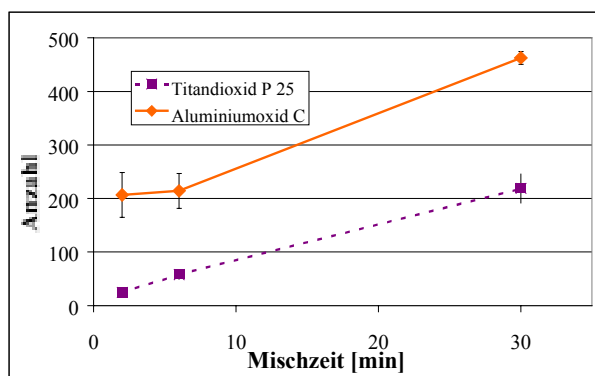


Diagramm 5.22: Anzahl der adsorbierten Agglomerate (Titandioxid P 25[®] / Aluminiumoxid C[®]) in Abhängigkeit von der Mischzeit

Zu allen Mischzeiten reduziert Aluminiumoxid C[®] die Zugspannung der Maisstärke deutlich stärker als Titandioxid P 25[®]. Nach 2minütigem Mischen hat Aluminiumoxid C[®] die Zugspannung der Maisstärke bereits um 94% reduziert. Nach 30minütiger Mischzeit reduziert es die Zugspannung der Maisstärke trotz seines hydrophilen Charakters um 99%. Wie ist diese außergewöhnlich gute fließregulierende Wirkung einer hydrophilen Substanz zu erklären?

Auch im Falle des Aluminiumoxid C[®] erzeugt die höhere Zahl adsorbierter Agglomerate niedrigere Zugspannungen als Titandioxid (vgl. Abb. 5.66-Abb. 5.71, Diagramm 5.22).

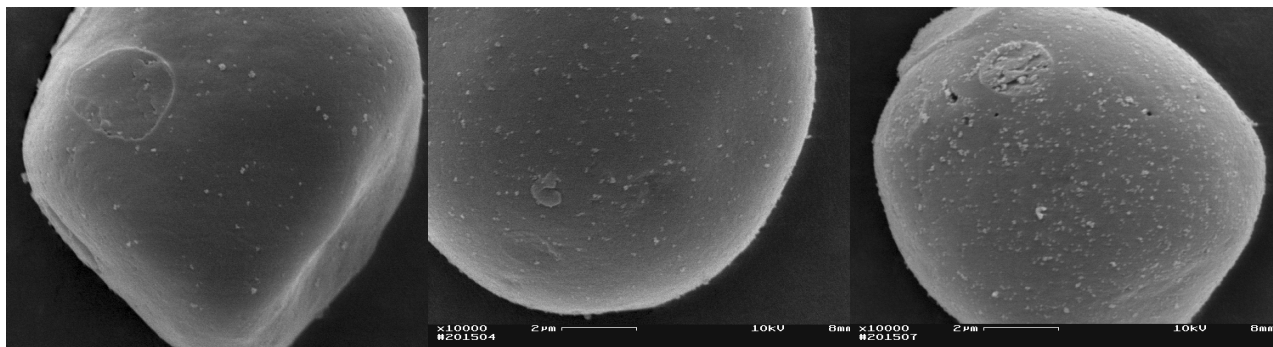


Abb. 5.66: Titandioxid P 25[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Titandioxid P 25[®] in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

Abb. 5.67: Titandioxid P 25[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Titandioxid P 25[®] in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

Abb. 5.68: Titandioxid P 25[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Titandioxid P 25[®] in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

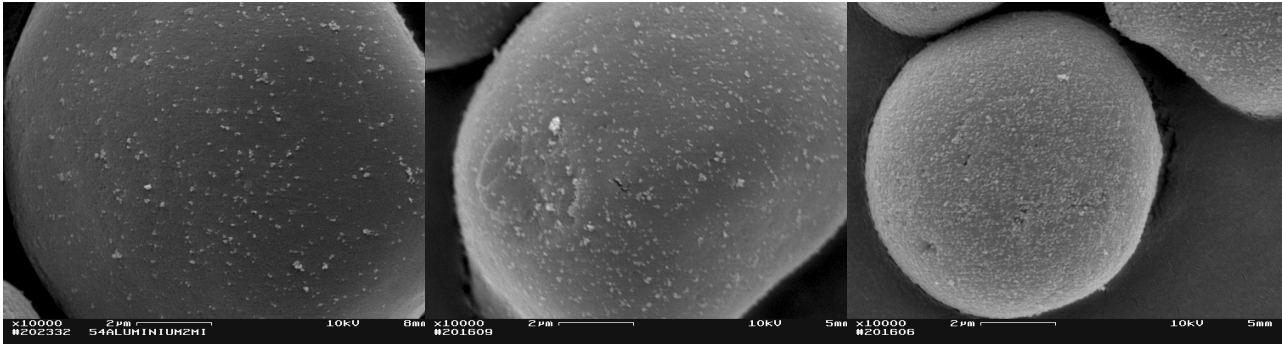


Abb. 5.69: Aluminiumoxid C[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aluminiumoxid C[®] in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

Abb. 5.70: Aluminiumoxid C[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aluminiumoxid C[®] in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

Abb. 5.71: Aluminiumoxid C[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aluminiumoxid C[®] in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

Mischzeit [min]	Zugspannung [Pa]			Agglomerat-Anzahl/16µm ²			DCIRCLE [nm]		
	2	6	30	2	6	30	2	6	30
Titandioxid P 25 [®]	8,30±3,59	3,43±1,23	1,05±0,19	25±1	58±8	219±27	79±36	74±36	63±33
Aluminiumoxid C [®]	1,50±0,40	0,40±0,15	0,28±0,11	207±42	214±33	463±12	62±35	76±35	75±38

Tab. 5.11: Ergebnisse der Bildanalyse von 0,2% (m/m) Nanomaterial in Maisstärke im Vergleich mit den Zugspannungen; Anzahl der Messwerte für die Ermittlung des DCIRCLE = Agglomerat-Anzahl/16µm²·Anzahl der ausgewerteten Bilder (±4)

Wie kann wiederum die gute Verteilung der Agglomerate auf der Oberfläche der Maisstärke erklärt werden? Aluminiumoxid C[®] besitzt eine spezifische Oberfläche von 100m²/g.^[90] Das hydrophile Metalloxid Titandioxid P 25[®] hingegen verfügt über eine spezifische Oberfläche von nur 50m²/g.^[89] Aufgrund der größeren hydrophilen Oberfläche^[66] sowie der höheren OH-Gruppen-Dichte^{XVI} sollte man auf eine stärkere Agglomeration des Aluminiumoxids schließen. Tatsächlich verfügt es jedoch über mehr adsorbierbare Agglomerate. Zur Erklärung der sehr guten Verteilung der Agglomerate muss die elektrostatische Aufladung des Materials herangezogen werden. Aluminiumoxid C[®] neigt zu einer elektrostatisch positiven Aufladung. Gemäß der Regel von Coehn^[67] lädt sich beim Kontakt zweier Stoffe derjenige mit der höheren Dielektrizitätskonstante elektrisch positiv auf.^[66] Stärken besitzen eine niedrigere Dielektrizitätskonstante als Aluminiumoxid C[®].^[136] Sie laden sich folglich im Gemisch mit Aluminiumoxid C[®] negativ auf.^[67,88] Die negativ geladene Stärke und das positiv geladene Aluminiumoxid C[®] ziehen sich aufgrund ihrer entgegengesetzten Ladungen an. Dies wirkt sich positiv auf die Verteilung seiner Agglomerate auf der Maisstärke aus (vgl. Tab. 5.11).

Die elektrostatische Aufladbarkeit des Nanomaterials und des Trägermaterials begünstigen also die Überwindung der Haftkräfte innerhalb der Agglomerate. Dadurch wird die Zugspannung stark verringert.

^{XVI} Aufgrund von Wasseradsorption befinden sich OH-Gruppen auf der Oberfläche des Aluminium- bzw. Titandioxids. OH-Gruppen-Dichte: Titandioxid P 25[®]: 5 OH-Gruppen/nm², Aluminiumoxid C[®]: 9-10 OH-Gruppen/nm²^[151]

5.3.3.5 Struktur des Nanomaterials

In diesem Abschnitt werden Nanomaterialien unterschiedlicher Strukturen verwendet. Wie wirken sich diese Unterschiede auf die Anzahl adsorbierbarer Agglomerate und damit auf die Zugspannung aus?

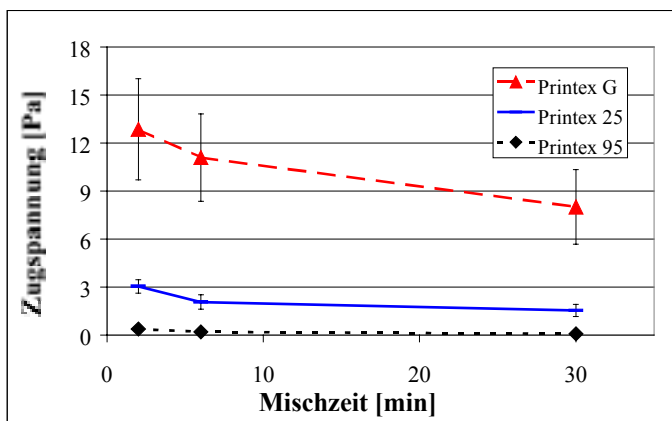


Diagramm 5.23: Zugspannung von 0,2% (m/m) Printex G[®] / Printex 25[®] / Printex 95[®] in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit

In Diagramm 5.23 werden die Zugspannungen der Rußprodukte Printex G[®], Printex 25[®] und Printex 95[®] in Maisstärke vorgestellt. Die geringste Reduktion der Zugspannung verursacht Printex G[®]; Printex 25[®] reduziert die Zugspannung der Maisstärke bei allen Mischzeiten deutlich stärker. Das Rußprodukt Printex 95[®] schließlich zeigt schon ab einer 2minütigen Mischzeit eine enorme Reduktion der Zugspannung der Maisstärke: von 27Pa auf 0,4Pa, d.h. um 99%. Für alle drei Rußprodukte wirkt sich die Verlängerung der Mischzeit von 2 auf 30 Minuten in einer signifikanten Verringerung der Zugspannung aus.

Die Analyse der REM-Bilder erklärt die Zugspannungen:

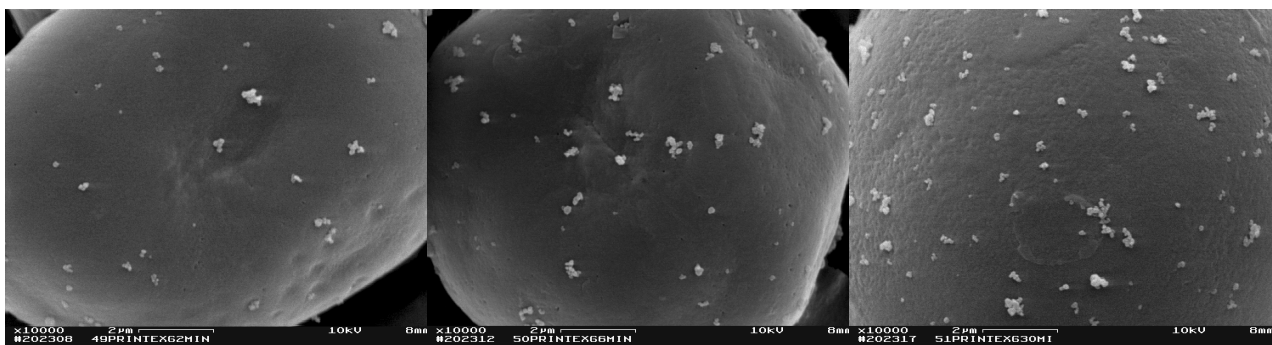


Abb. 5.72: Printex G[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Printex G[®] in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

Abb. 5.73: Printex G[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Printex G[®] in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

Abb. 5.74: Printex G[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Printex G[®] in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

Auf den REM-Aufnahmen sind Printex G[®]-Agglomerate einer Größe von durchschnittlich 250nm zu erkennen (vgl. Abb. 5.72-Abb. 5.74, Tab. 5.12). Dabei handelt es sich um die bisher

größten adsorbierten Agglomerate. Sie entstehen durch Aggregation der Primärpartikel in einer hochverzweigten Struktur (vgl. TEM-Aufnahmen: S. 48). Charakterisiert man die Form der adsorbierten Agglomerate nach 2minütiger Mischzeit mittels Formfaktor, so erhält man für Printex G[®] den Wert 0,42. Dies ist der niedrigste Wert aller eingesetzten Nanomaterialien. Seine abgebildeten Agglomerate weichen somit am stärksten von der Kreisform ab.

Mischzeit [min]	Zugspannung [Pa]			Agglomerat-Anzahl/16 μm^2			DCIRCLE [nm]		
	2	6	30	2	6	30	2	6	30
Printex G [®]	12,85 \pm 3,16	11,09 \pm 2,73	8,01 \pm 2,32	8 \pm 3	9 \pm 3	13 \pm 1	233 \pm 78	268 \pm 102	252 \pm 102
Printex 25 [®]	3,05 \pm 0,42	2,07 \pm 0,45	1,54 \pm 0,38	67 \pm 10	95 \pm 20	138 \pm 27	86 \pm 43	93 \pm 45	91 \pm 45
Printex 95 [®]	0,38 \pm 0,14	0,21 \pm 0,10	0,08 \pm 0,04	601 \pm 115	889 \pm 144	1477 \pm 68	50 \pm 18	49 \pm 19	48 \pm 21

Tab. 5.12: Ergebnisse der Bildanalyse von 0,2% (m/m) Nanomaterial in Maisstärke im Vergleich mit den Zugspannungen; Anzahl der Messwerte für die Ermittlung des DCIRCLE = Agglomerat-Anzahl/16 μm^2 ·Anzahl der ausgewerteten Bilder (± 4)

Die Zugspannungen nach 2- und 6minütiger Mischzeit sind statistisch gleich. Offensichtlich ist eine Erhöhung der Mischzeit auf 6 Minuten nicht ausreichend, um die formschlüssigen Bindungen in den Printex G[®]-Agglomeraten zu zerstören (vgl. Abb. 5.72/Abb. 5.73): Die Zahl der adsorbierten Agglomerate bleibt gleich (vgl. Tab. 5.12). Weil deren Anzahl bis 30 Minuten auf nur durchschnittlich 13 Agglomerate/16 μm^2 ansteigt, kann daraus geschlossen werden, dass die Strukturen der frei vorliegenden Agglomerate äußerst stabil sind. Diese Stabilität spiegelt sich ebenfalls in der Größe der adsorbierten Agglomerate wider. Sie bewegt sich um 250nm und zeigt keine sinkende Tendenz. Durch die geringe Agglomerat-Anzahl zu allen Mischzeiten sind Maisstärke-Maisstärke-Kontakte vorstellbar, welche die insgesamt hohen Zugspannungen erklären.

Demgegenüber aggregieren die Primärpartikel des Printex 25[®] in wenig verzweigten Strukturen. TEM-Aufnahmen machen dies sichtbar (vgl. S. 48).

Die Bildfolge 5.75-5.77 zeigt die Adsorption von Printex 25[®] auf der Oberfläche der Maisstärke:

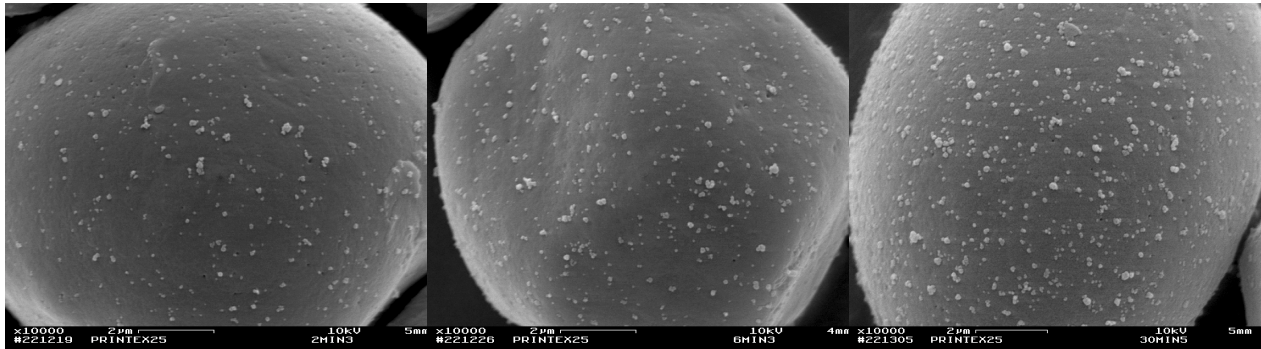


Abb. 5.75: Printex 25[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Printex 25[®] in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

Abb. 5.76: Printex 25[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Printex 25[®] in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

Abb. 5.77: Printex 25[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Printex 25[®] in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

Bereits eine 2minütige Mischzeit von Printex 25[®] in Maisstärke führt zu einer Reduktion der Zugspannung reiner Maisstärke um 89%. Von 2 auf 30 Minuten Mischzeit wächst die Oberflächenbedeckung von durchschnittlich 67 auf 138 Agglomerate/16 μm^2 an (vgl. Tab. 5.12, S. 70). Dies bestätigt eine geringere Stabilität der Agglomerate als bei Printex G[®] und erklärt die niedrigeren Zugspannungen.

Für Printex 95[®] zeigen die REM-Aufnahmen eine äußerst gleichmäßige und dichte Belegung der Oberfläche der Maisstärke mit kleinen Agglomeraten (vgl. Abb. 5.78-Abb. 5.80). Diese Gleichmäßigkeit wird durch die kleinsten Standardabweichungen des DCIRCLES aller eingesetzten Nanomaterialien belegt. Die außerordentlich hohe Belegungsdichte zeigt sich in durchschnittlich 600 bis 1500 Agglomeraten, die zwischen 2 und 30 Minuten gemessen werden (vgl. Tab. 5.12, S. 70). Somit verursacht Printex 95[®] bereits nach einer 2minütigen Mischzeit eine extrem starke Reduktion der Zugspannung der Maisstärke um 99%.

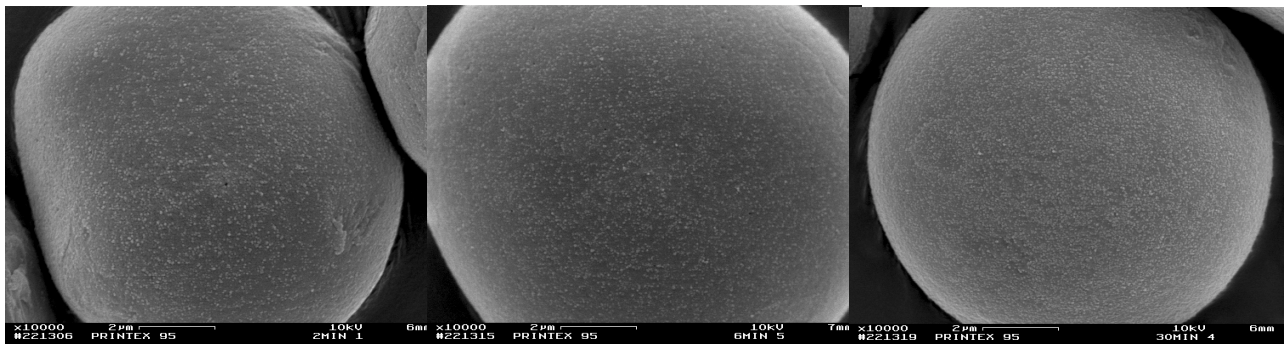


Abb. 5.78: Printex 95[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Printex 95[®] in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

Abb. 5.79: Printex 95[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Printex 95[®] in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

Abb. 5.80: Printex 95[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Printex 95[®] in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

Warum ist es möglich, Printex 95[®] derart gut auf der Oberfläche der Maisstärke zu verteilen und auf diese Weise eine hervorragende Fließeigenschaft zu erzeugen? Im Herstellungsverfahren werden zur Steuerung des Aggregationsgrades Alkalimetallsalze eingesetzt. Deren Wirkungsweise kann man sich folgendermaßen vorstellen: Aufgrund der hohen Temperaturen werden sie in ihre Elemente zerlegt. Das entstehende Alkalimetall fungiert dann als Elektronendonator. Von ihm findet ein Elektronentransfer auf die "Rußkeime" statt, die dadurch negativ aufgeladen werden. Da sich gleichnamig geladene Teilchen abstoßen, wird die Aggregation behindert.^[118] Die weitgehende Abwesenheit von Agglomeration und Aggregation schließlich ist die Ursache für eine perfekte Bedeckung der Maisstärkepartikel. Sie führt damit zu einer äußerst starken Reduktion der Zugspannung. Printex 95[®] agiert folglich als ein exzellentes Fließregulierungsmittel.

Wie die vorgestellten Ergebnisse zeigen, haben die verschiedenen Strukturen der Rußprodukte einen beträchtlichen Einfluss auf die Größe der Agglomerate und damit auch auf die erreichten Zugspannungen. Auch im Falle der Rußprodukte korreliert die Anzahl der Agglomerate auf der Oberfläche der Maisstärke eindeutig mit den erzeugten Zugspannungen (vgl. Diagramm 5.23/S. 69, Diagramm 5.24).

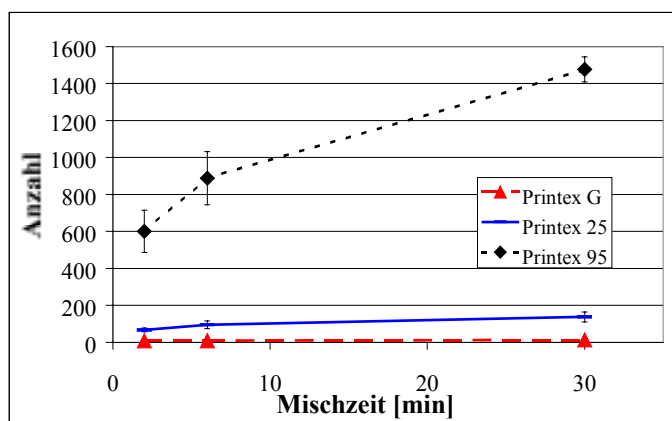


Diagramm 5.24: Anzahl der adsorbierten Agglomerate (Printex G[®] / Printex 25[®] / Printex 95[®]) in Abhängigkeit von der Mischzeit

Wie die Beispiele der Kapitel 5.3.1-5.3.3 zeigen, wirken alle Nanomaterialien fließregulierend. Diese Fähigkeit besitzen sie in erster Linie unabhängig von ihrer chemischen Natur. Auch die Größe der Primärpartikel lässt keine Aussage über das fließregulierende Potenzial eines hochdispersen Stoffes zu. Ein Fließverbesserer ist vielmehr dann potenter als ein zweiter, wenn er mit kleineren Agglomeraten zu einer höheren Belegung der Oberfläche des Trägermaterials führt. Die Größe und Anzahl der Agglomerate wiederum hängt von den Kräften ab, welche die Agglomerate aufbauen.

Diese Kräfte werden von

- der spezifischen Oberfläche,
- der Oberflächenbeschaffenheit,
- den chemisch-physikalischen Eigenschaften wie Hydrophobie oder Hydrophilie,
- der elektrostatischen Aufladbarkeit und
- der Struktur des Nanomaterials beeinflusst.

Während des Mischprozesses werden oben genannte Kräfte überwunden, indem die Maisstärkepartikel das Nanomaterial wie in einer Kugelmühle zerkleinern. Auf diese Weise steht mit steigender Mischzeit eine immer größere Anzahl an adsorbierbaren Agglomeraten zur Verfügung. Dies verursacht weiter sinkende Zugspannungen.

Die Arbeitshypothese kann bestätigt werden: Nur die Größe der adsorbierten Agglomerate und deren Belegungsichte auf dem Trägermaterial beeinflussen das Fließverhalten.

5.3.4 Haftkraft zwischen Agglomerat und Maisstärke

Bisher wurden lediglich die interpartikulären Kräfte zwischen Maisstärkepartikeln analysiert. In diesem Kapitel soll nun die Adhäsionskraft zwischen Agglomerat und Maisstärke abgeschätzt werden. Für Printex G[®] wird auf den REM-Aufnahmen das größte adsorbierte Agglomerat aller verwendeten Nanomaterialien gemessen. Es beansprucht eine Fläche von $0,320\mu\text{m}^2$ auf der Oberfläche der Maisstärke. Die daraus berechnete Masse des Agglomerats beträgt 19,6fg; es resultiert hieraus eine Gewichtskraft von $1,92 \cdot 10^{-16}\text{N}$ (vgl. Anhang 8.7, S. 126). Da Agglomerate dieser Größe noch adsorbiert vorliegen, muss die wirkende Haftkraft diesem Wert mindestens entsprechen.

5.3.5 Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit

Das Maß der Reduktion der Zugspannung hängt bei allen untersuchten Nanomaterialien davon ab, wie schnell sich seine Agglomerate zerkleinern lassen. In diesem Kontext erscheint zur näheren Charakterisierung der Fließregulierungsmittel - in Anlehnung an die Beschreibung von Emulgatoren nach Rosen^[98-100] - folgende Unterscheidung sinnvoll: die Differenzierung in Leistungsfähigkeit (efficiency) und Wirksamkeit (effectiveness).

Die Wirksamkeit eines Fließregulierungsmittels wird als maximal erzielbare Herabsetzung der Zugspannung eines kohäsiven Schüttguts definiert.

Die Leistungsfähigkeit eines Fließregulierungsmittels spiegelt sich in der Mischzeit wider, die erforderlich ist, um bei gegebener Konzentration eines Fließregulierungsmittels die Zugspannung eines kohäsiven Schüttguts um einen definierten Betrag zu senken.

Z.B. zeichnen sich Aerosil R 812[®] und Printex 95[®] durch eine hervorragende Leistungsfähigkeit aus. Sie senken die Zugspannung nach 2 Minuten bereits um 98 bzw. 99%. Im Gegensatz hierzu verfügt Aerosil 200[®] über eine geringe Leistungsfähigkeit, da es die Zugspannung nicht einmal nach 30 Minuten um den genannten Betrag senkt (vgl. Tab. 5.2: Faltblatt, S. 49). Seine Wirksamkeit, d.h. die maximal mögliche Absenkung der Zugspannung, soll im folgenden Versuch durch Erhöhung der Mischzeit ermittelt und beurteilt werden.

5.4 Fließregulierung und Oberflächenbelegung

Um den Einfluss der Mischzeit auf die Zugspannung von reiner Maisstärke nach einer Zugabe von 0,2% Aerosil 200[®] besser verstehen zu können, wird der Parameter Mischzeit in mehreren Stufen von 1 Minute auf 4320 Minuten (± 72 h) erhöht.

Können die Größe der Agglomerate und die Belegungsdichte auch im Langzeitmischversuch als die beiden entscheidenden Faktoren für die Fließeigenschaft bestätigt werden?

5.4.1 Zugspannungsergebnisse

Diagramm 5.25 zeigt den Verlauf der Zugspannungskurve bis zu einer Mischzeit von 4320 Minuten. Von 1 Minute bis 360 Minuten (± 6 h) Mischzeit wird eine signifikante, stufenweise Verringerung der interpartikulären Kräfte des Aerosil 200[®]-Maisstärke-Gemischs erzielt. Bei 360 und 720 (± 12 h) Minuten liegt das Minimum der Zugspannung vor. Ab 720minütigem Mischen beobachtet man einen überraschenden Anstieg der Zugspannung. Nach 4320 Minuten (± 72 h) liegt sie wieder sehr nahe am ursprünglichen Wert der Maisstärke.

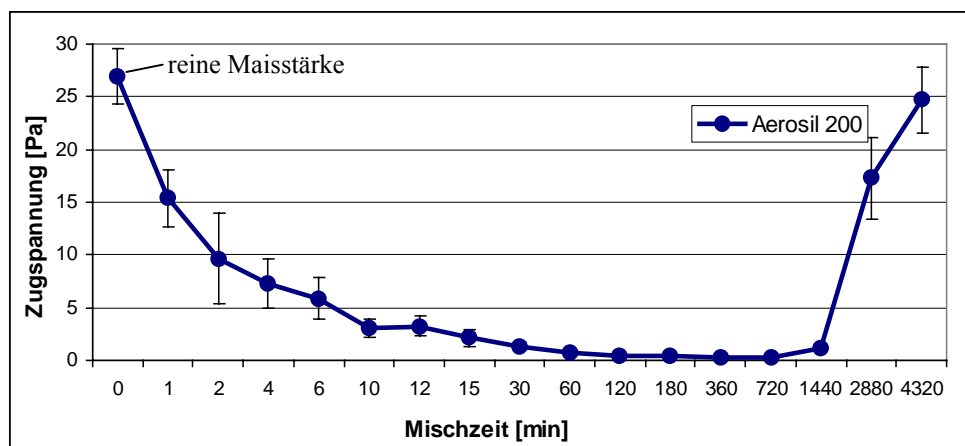


Diagramm 5.25: Zugspannung von 0,2% (m/m) Aerosil 200[®] in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit (vgl. Tab. 5.13)^{XVII}

^{XVII} Zum Vergleich ist die Zugspannung der reinen Maisstärke bei 0 Minuten ins Diagramm eingezeichnet. Die Abszisse ist nicht linear beschriftet.

Die Analyse der REM-Aufnahmen liefert schlüssige Erklärungen der Ergebnisse (vgl. S. 78): Abb. 5.81 zeigt die Oberfläche der Maisstärke ohne Aerosil. Es sind keinerlei Rauigkeiten zu erkennen. Unverminderte Haftkräfte wirken: Die Zugspannung der Reinsubstanz liegt bei 27Pa.

Bereits 1minütiges Mischen mit 0,2% Aerosil 200[®] ist ausreichend, die Zugspannung reiner Maisstärke um 43% zu senken. Obwohl die Anzahl der Agglomerate auf der Oberfläche der Maisstärke noch gering ist, erlaubt sie neben Maisstärke-Maisstärke-Kontakten auch die Ausbildung von Maisstärke-Agglomerat-Maisstärke-Kontakten zwischen zwei Partikeln (vgl. Abb. 5.82). Dadurch wird die Zugspannung gesenkt.

Wie die REM-Aufnahmen Abb. 5.82-Abb. 5.93 zeigen, führt eine Mischzeit von bis zu 6 Stunden zu einer dichteren Belegung der Oberfläche. Die Anzahl der Agglomerate/16 μm^2 steigt in diesem Zeitraum von ca. 30 auf 1600 an. Die adsorbierten Agglomerate werden dabei zunehmend kleiner (vgl. Tab. 5.14, S. 79). Die Zugspannung sinkt.

Nach 6 bzw. 12 Stunden ist das Minimum der Zugspannung erreicht. Zwar steigt die prozentuale Belegung mit Nanomaterial von 6 auf 12 Stunden weiter an, die Unterschiede der Zugspannungen sind jedoch nicht signifikant (Abb. 5.93/Abb. 5.94). Die Zugspannung der Maisstärke ist nun durch den Zusatz von 0,2% Aerosil 200[®] um 99% auf 0,3Pa gesenkt worden (vgl. Tab. 5.13). Nach dieser Mischzeit beginnt das Pulver frei zu fließen. Erst jetzt ist die Haftkraft pro Partikelkontakt soweit reduziert, dass die Gewichtskraft annähernd erreicht ist. Berechnet man die Zugspannung für die Gleichheit von Haftkraft und Gewichtskraft der Maisstärke, so erhält man nämlich 0,2Pa (vgl. Anhang 8.2, S. 120).

Mischzeit [min]	Zugspannung [Pa]	Zugspannungsreduktion reiner Maisstärke [%]
1	15,39±2,73	42,9
2	9,63±4,31	64,3
4	7,27±2,37	73,0
6	5,85±1,95	78,3
10	3,05±0,90	88,7
12	3,25±0,94	87,9
15	2,13±0,82	92,1
30	1,38±0,41	94,9
60	0,76±0,29	97,2
120	0,51±0,14	98,1
180	0,46±0,18	98,3
360	0,29±0,08	98,9
720	0,27±0,12	99,0
1440	1,21±0,26	95,5
2880	17,26±3,89	35,9
4320	24,74±3,15	8,2

Tab. 5.13: Zugspannung eines 0,2%igen (m/m) Aerosil 200[®]-Maisstärke-Gemischs (1-4320 Min.)^{xviii}; Anzahl der Messwerte für die Ermittlung der Zugspannung: 12-26

^{xviii} Die Unterschiede der Zugspannungen bei Verwendung von Aerosil 200[®] sind statistisch nicht signifikant:

2 und 4 Min.

4 und 6 Min.

10 und 12 Min.

120 und 180 Min.

360 und 720 Min.

1 und 2880 Min.

30 und 1440 Min.

Außerdem erhält man am Spannungsminimum die höchsten Werte für die Formfaktoren der Agglomerate (vgl. Tab. 5.14, S. 79). Dies bedeutet, dass die abgebildeten Agglomerate hier am gleichmäßigsten sind und sich am ehesten der idealen Kreisform annähern.

Abb. 5.94-Abb. 5.97 erklären den unerwarteten Anstieg der Zugspannung ab 12stündiger Mischzeit. Die REM-Aufnahmen, die von den Partikeln nach diesen extrem langen Mischzeiten aufgenommen wurden, zeigen eine weiter steigende Belegung der Oberfläche der Maisstärke mit Aerosil 200[®]. Nach 24 Stunden beginnen die Rauigkeiten auf der Oberfläche scheinbar zu verschwinden. Es fällt zunehmend schwer, noch individuelle Agglomerate zu erkennen. Nach einer Mischzeit von 72 Stunden ist es unmöglich, noch einzelne Agglomerate zu erkennen. Ein neues Partikelchen ist geformt: Es besteht aus dem ursprünglichen Maisstärkekorn, das nahezu vollständig mit einem Film aus Aerosil 200[®] überzogen ist (vgl. Abb. 5.97).

Der Radius des neu entstandenen Partikels besteht aus dem Radius der Maisstärke sowie dem Durchmesser des Aerosil 200[®]-Films auf der Oberfläche der Maisstärke. Man kann sich gut vorstellen, dass nach 72stündiger Mischzeit beim Berühren zweier Partikel nur noch Aerosil-Film-Aerosil-Film-Kontakte existieren. Die Zugspannungen steigen also: Die Fähigkeit einer Substanz, als Fließregulierungsmittel zu wirken, geht verloren, sobald ein kontinuierlicher Film aus Fließregulierungsmittel ausgebildet wird. Jetzt können die Partikel des Nanomaterials nicht länger als Rauigkeiten wirken, die den Kontaktabstand zwischen zwei Trägerpartikeln vergrößern und die Kontaktfläche zwischen ihnen verkleinern.

Wegen der zusätzlichen Masse des Aerosil 200[®]-Films steigt das ursprüngliche Partikelgewicht der Maisstärke und verändert damit sein Verhältnis zur Haftkraft. Die Gewichtskraft der überzogenen Maisstärke liegt um 0,37% über der der ursprünglichen Maisstärke (vgl. Anhang 8.2, S. 120). Deshalb wird die Zugspannung reiner Maisstärke nicht erreicht.

Die Ergebnisse zeigen, dass die drastische Erhöhung der Mischzeit auf 12 Stunden einen stark fließverbessernden Effekt besitzt. Aerosil 200[®] verfügt demnach trotz begrenzter Leistungsfähigkeit über eine sehr gute Wirksamkeit (vgl. S. 74).

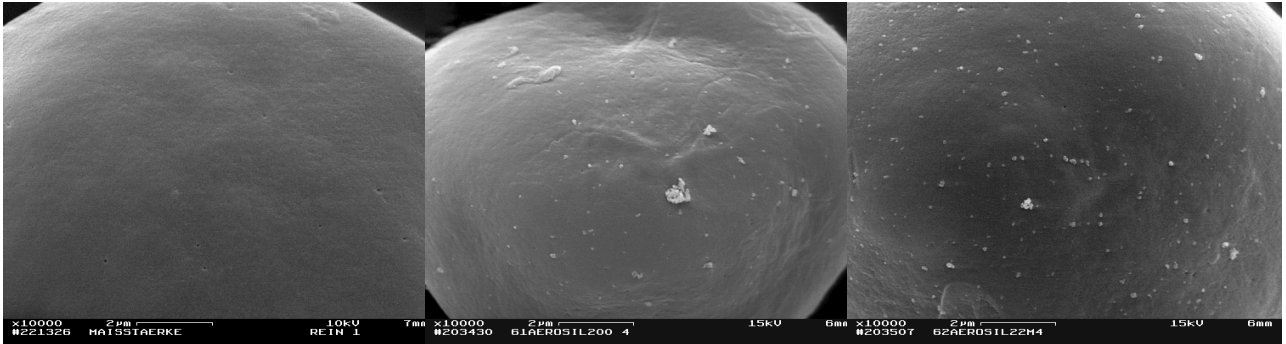


Abb. 5.81: Maisstärke ohne Aerosil 200[®]

Abb. 5.82: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 1 Min. Mischzeit

Abb. 5.83: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 2 Min. Mischzeit

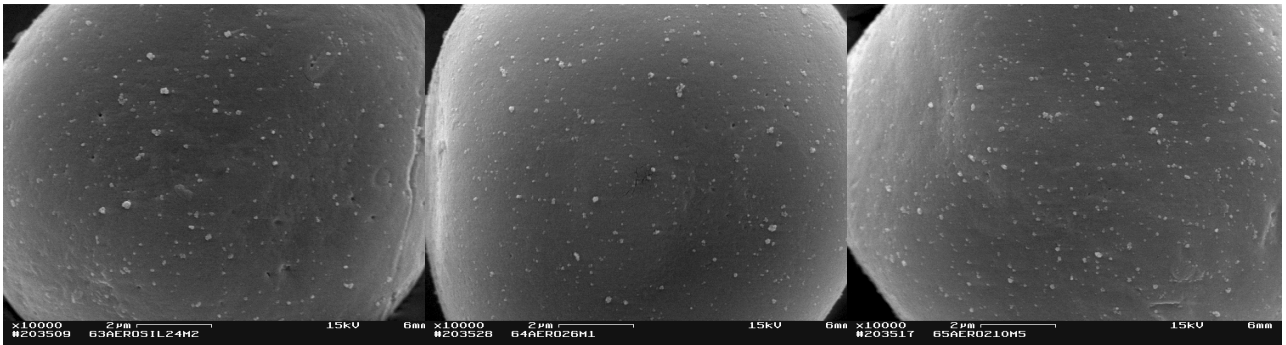


Abb. 5.84: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 4 Min. Mischzeit

Abb. 5.85: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 6 Min. Mischzeit

Abb. 5.86: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 10 Min. Mischzeit

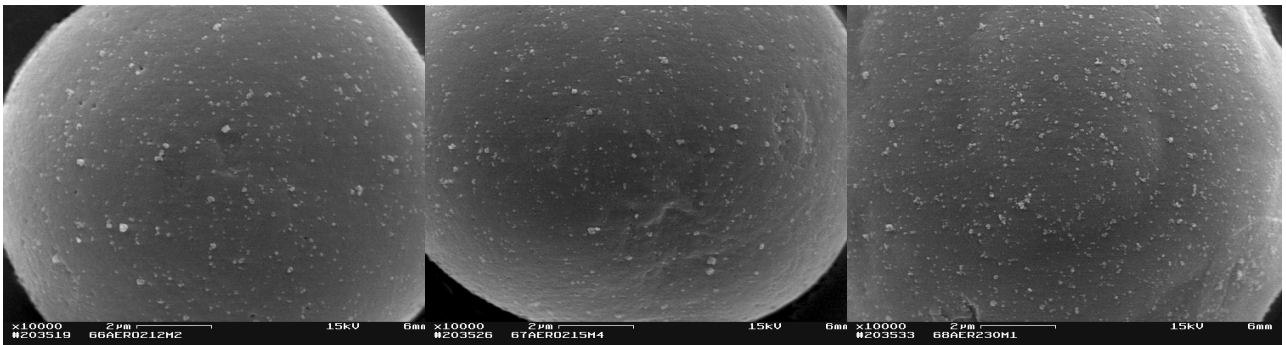


Abb. 5.87: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 12 Min. Mischzeit

Abb. 5.88: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 15 Min. Mischzeit

Abb. 5.89: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 30 Min. Mischzeit

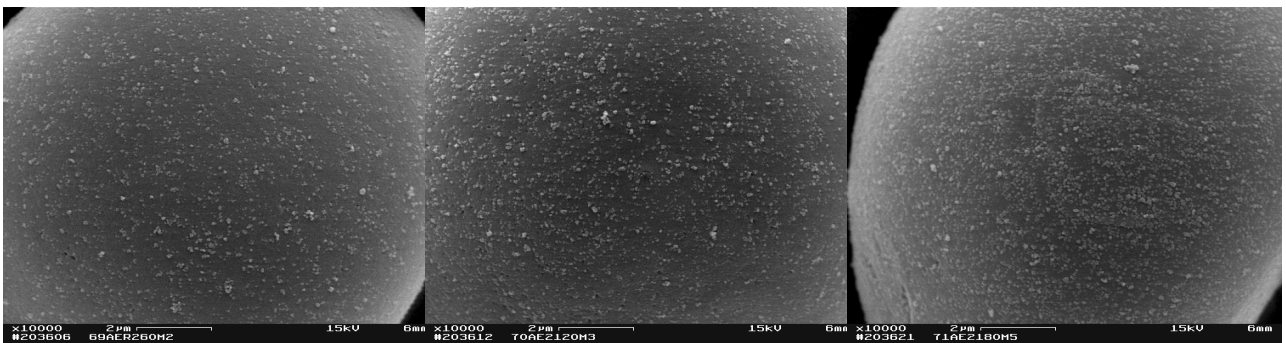


Abb. 5.90: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 60 Min. \triangleq 1h Mischzeit

Abb. 5.91: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 120 Min. \triangleq 2h Mischzeit

Abb. 5.92: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 180 Min. \triangleq 3h Mischzeit

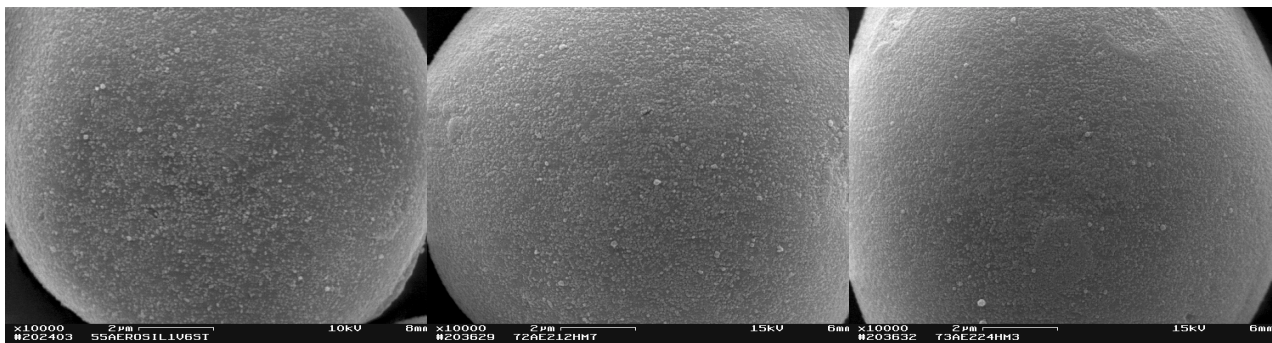


Abb. 5.93: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 360 Min. \pm 6h Mischzeit

Abb. 5.94: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 720 Min. \pm 12h Mischzeit

Abb. 5.95: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 1440 Min. \pm 24h Mischzeit

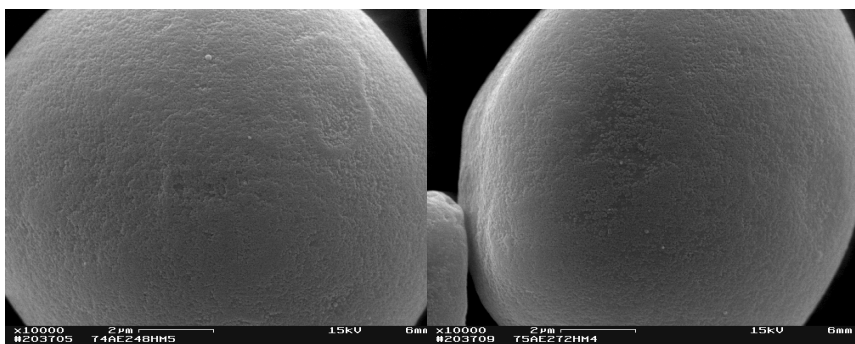


Abb. 5.96: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 2880 Min. \pm 48h

Abb. 5.97: Aerosil 200[®]-Film auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke): 4320 Min. \pm 72h Mischzeit

Mischzeit [min]	Anzahl der Agglomerate / 16 μ m ²	DCIRCLE [nm]	Formfaktor	Belegte Fläche [%]
1	27 \pm 3	89 \pm 58	0,57 \pm 0,13	1,4 \pm 0,4
2	39 \pm 4	89 \pm 43	0,56 \pm 0,09	1,8 \pm 0,4
4	92 \pm 29	65 \pm 36	0,62 \pm 0,12	2,4 \pm 0,6
6	96 \pm 8	70 \pm 29	0,57 \pm 0,10	2,6 \pm 0,8
10	130 \pm 25	66 \pm 37	0,59 \pm 0,10	3,6 \pm 0,8
12	169 \pm 48	60 \pm 32	0,61 \pm 0,11	3,8 \pm 0,8
15	198 \pm 58	58 \pm 32	0,59 \pm 0,11	4,1 \pm 1,3
30	255 \pm 28	63 \pm 30	0,59 \pm 0,11	6,0 \pm 0,9
60	449 \pm 143	51 \pm 27	0,62 \pm 0,12	7,2 \pm 3,0
120	809 \pm 31	58 \pm 30	0,60 \pm 0,13	16,5 \pm 1,7
180	911 \pm 93	58 \pm 31	0,61 \pm 0,14	18,9 \pm 3,8
360	1598 \pm 184	46 \pm 49	0,66 \pm 0,21	33,7 \pm 1,2
720	1254 \pm 127	55 \pm 68	0,65 \pm 0,22	44,3 \pm 0,7
1440	-	-	-	51,7 \pm 2,5
2880	-	-	-	76,8 \pm 3,8
4320	-	-	-	85,8 \pm 5,2

Tab. 5.14: Ergebnisse der Bildanalyse: 0,2% (m/m) Aerosil 200[®] in Maisstärke; Die Unterschiede der DCIRCLE sind nicht signifikant: 1 und 2 Min.; 4, 6 und 10 Min.; 12, 15, 120 und 180 Min.; Anzahl der Messwerte für die Ermittlung des DCIRCLE = Agglomerat-Anzahl/16 μ m²·Anzahl der ausgewerteten Bilder (\pm 4)

5.4.2 Adsorption des Nanomaterials

Die in der Bildfolge Abb. 5.82-Abb. 5.97 (vgl. S. 78) dargestellte Adsorption des Aerosil 200[®] mit steigender Mischzeit soll nun näher beschrieben werden. Es zeigt sich:

Die Zahl der Aerosil 200[®]-Agglomerate A steigt bis zu 360minütigem Mischen durchschnittlich von ca. 30 auf 1600 pro $16\mu\text{m}^2$ an (Diagramm 5.26). Eine Potenz-Funktion beschreibt den Kurvenverlauf sehr gut: $A = 28,35 \cdot t^{0,68}$ ($r^2=1$: vgl. Anhang 8.9.1, S. 129).

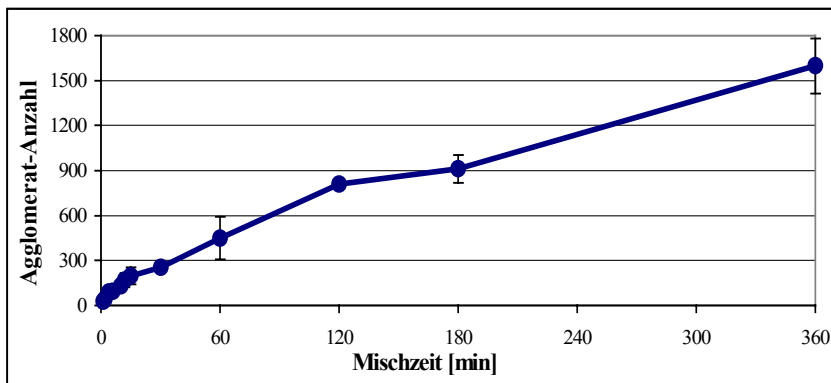


Diagramm 5.26: Anzahl der adsorbierten Agglomerate in Abhängigkeit von der Mischzeit (vgl. Tab. 5.14, S. 79)

Die Zugspannung kann auf die Anzahl der adsorbierten Agglomerate zurückgeführt werden. Deshalb kann der Kurvenverlauf, den die *Zugspannung* Z mit steigender Mischzeit t beschreibt, ebenfalls sehr gut mit Hilfe einer Potenz-Funktion erfasst werden: $Z = 16,66 \cdot t^{-0,71}$ ($r^2=0,99$: vgl. Anhang Tab. 8.7, S. 130).

Die *belegte Fläche* B des Trägers nimmt von 1% nach 1 Minute auf 86% nach 72stündiger Mischzeit drastisch zu (vgl. Diagramm 5.27). Sie kommt ebenfalls durch die Adsorption der Agglomerate zustande. Daher beschreibt auch hier eine Potenz-Funktion den Zusammenhang sehr gut: $B = 1,13 \cdot t^{0,53}$ ($r^2=0,99$: vgl. Anhang 8.9.1, S. 129).

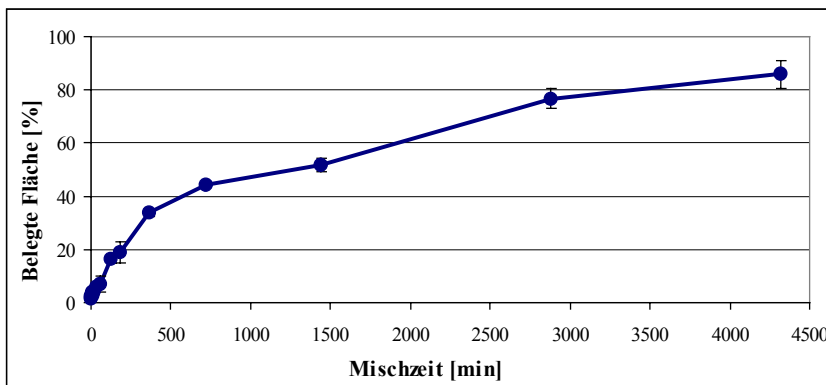


Diagramm 5.27: Prozentuale Belegung der Oberfläche der Maisstärke mit Aerosil 200[®] in Abhängigkeit von der Mischzeit (vgl. Tab. 5.14, S. 79)

Die Größe der adsorbierten Aerosil 200[®]-Agglomerate nimmt aufgrund des Kugelmühlen-Effekts^[73,80] von 1 Minute bis 360 Minuten von 89 auf 46nm statistisch signifikant ab (vgl. Diagramm 5.28). Dieser Verlauf lässt sich ebenfalls gut mit einer Potenz-Funktion annähern: $D = 83,02 \cdot t^{-0,09}$ ($r^2=0,88$: vgl. Anhang 8.9.1, S. 129).

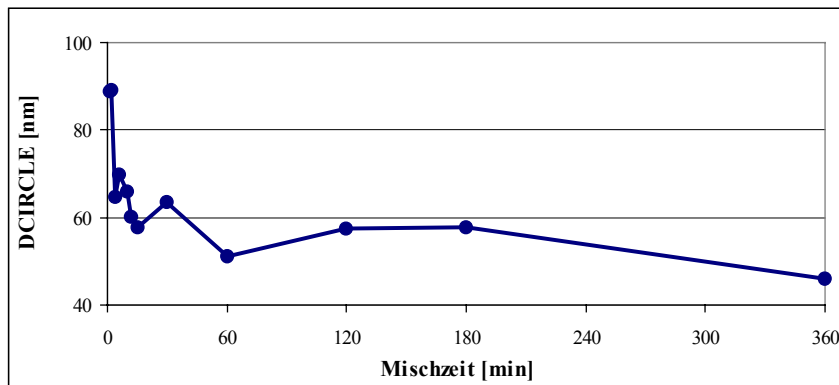


Diagramm 5.28: DCIRCLE der Aerosil 200[®]-Agglomerate in Abhängigkeit von der Mischzeit (vgl. Tab. 5.14, S. 79)

Da allen genannten Abläufen potenzielle Funktionen zugrunde liegen, wird klar: Die Adsorption der Agglomerate an der Oberfläche der Maisstärke folgt einer Isotherme nach Freundlich.^[33,104,105]

5.4.3 Vier Phasen der Belegung der Maisstärke

Voranehend wurde gezeigt: Mit steigender Mischzeit wird die Oberfläche der Maisstärke - einer Isotherme nach Freundlich folgend - zunehmend mit Aerosil 200[®] belegt. Diese Zunahme der Oberflächenbelegung soll hier in vier Phasen unterteilt werden. Diesen Phasen wiederum können jeweils definierte Mischzeiten zugeordnet werden. Zur Veranschaulichung dienen die Zeichnungen Abb. 5.98-Abb. 5.101. Darin werden die Maisstärkepartikel als Halbkreis angedeutet, die Agglomerate als Kreise.

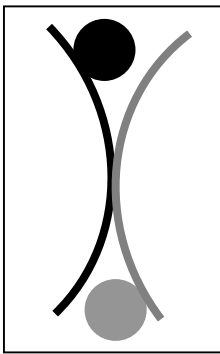


Abb. 5.98: Phase I:
Träger-Träger-Kontakte

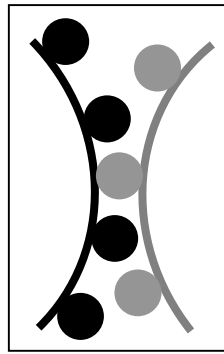


Abb. 5.99: Phase II:
Träger-Agglomerat-Träger-
Kontakte

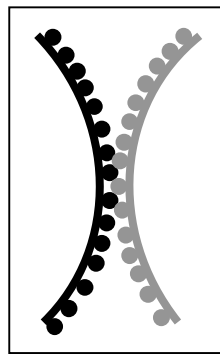


Abb. 5.100: Phase III:
Agglomerat-Agglomerat-
Kontakte

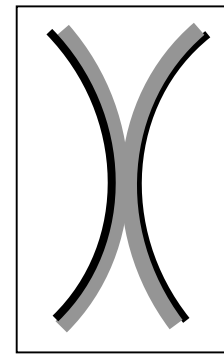


Abb. 5.101: Phase IV:
Überzug-Überzug-
Kontakte

Phase I: Träger-Träger-Kontakte

Wenn die Oberfläche des Trägers nur spärlich mit Agglomeraten belegt ist, ist die Wahrscheinlichkeit des Auftreffens einer unbelegten Oberfläche auf eine ebenfalls nicht belegte Oberfläche eines benachbarten Partikels hoch (vgl. Abb. 5.98). Dies macht sich in hohen Zugspannungen bemerkbar. Im Vergleich zur Zugspannung reiner Maisstärke sind sie jedoch signifikant niedriger, da zu einem geringen Anteil Träger-Agglomerat-Träger-Kontakte ausgebildet werden. Dieser Zustand wird als Phase I bezeichnet. Die Bestimmung der Belegung, bis zu welcher die Ausbildung von Maisstärke-Maisstärke-Kontakten möglich ist, erfolgt wie in Kapitel „5.1.5 Maisstärke-Maisstärke-Kontakte“ beschrieben (vgl. S. 44). Erst wenn die Anzahl der Agglomerate diesen Grenzwert übertrifft, sind überwiegend Maisstärke-Agglomerat-Maisstärke-Kontakte anzunehmen.

Für das Aerosil 200[®]-Maisstärke-Gemisch sind nach 1- bzw. 2minütiger Mischzeit die adsorbierten Agglomerate durchschnittlich 89nm groß. Für Rauigkeiten dieser Größe liegen bis zu einer 0,24%igen Belegung Maisstärke-Maisstärke-Kontakte vor (vgl. Anhang Tab. 8.1, S. 125). Da schon nach 1minütiger Mischzeit eine Belegung von 1,4% gemessen wurde, sollten in der vorangegangenen Versuchsreihe nur innerhalb der ersten Minute überwiegend Kontakte der Phase I angenommen werden (vgl. Tab. 5.14, S. 79).

Phase II: Träger-Agglomerat-Träger-Kontakte

An Phase I schließt sich Phase II, die ausschließlich durch Maisstärke-Agglomerat-Maisstärke-Kontakte gekennzeichnet ist (vgl. Abb. 5.99, S. 82). Deren untere Grenze wurde vorangehend berechnet. Von Interesse ist nun die obere Grenze der Phase II; d.h. wie dicht darf die Oberfläche belegt sein, um gerade noch Maisstärke-Agglomerat-Maisstärke-Kontakte zu erlauben?

Wenn zugrunde gelegt wird, dass die Agglomerate lückenlos aneinandergesetzt werden können, müssen mindestens 50% der Fläche unbelegt sein, damit zwei benachbarte Partikel Maisstärke-Agglomerat-Maisstärke-Kontakte ausbilden können. Geht man vereinfachend von kugelförmigen Rauigkeiten aus, die dichtest möglich in hexagonaler Anordnung auf einer Oberfläche adsorbiert werden können, darf eine Belegung von 45% pro Partikel nicht überschritten werden (vgl. Anhang 8.4, S. 122). Geht man dagegen von einer quadratischen Anordnung der Rauigkeiten aus, dürfen nur maximal 39% der Oberfläche belegt sein. Nur dann können die Rauigkeiten eines benachbarten Partikels in die unbelegten Stellen eingepasst werden (vgl. Abb. 5.102-Abb. 5.104; Anhang 8.4, S. 122).

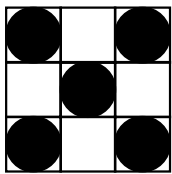


Abb. 5.102: Agglomerate auf der Oberfläche eines Partikels

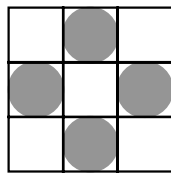


Abb. 5.103: Agglomerate auf der Oberfläche eines benachbarten Partikels

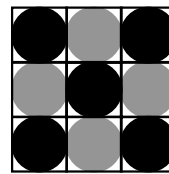


Abb. 5.104: Schnittfläche der mit Agglomeraten belegten Kontaktfläche zweier benachbarter Partikel

Aus drei Gründen muss für die Ausbildung von Maisstärke-Agglomerat-Maisstärke-Kontakten die Belegung der Oberfläche der Maisstärke mit Nanomaterial weit unter 45 bzw. 39% liegen:

- Erstens zeigen die gemessenen Formfaktoren, dass die adsorbierten Agglomerate stark von der Kugelform abweichen (vgl. Tab. 5.14, S. 79).
- Zweitens handelt es sich bei den Kontakten während eines Schüttvorgangs um Verteilungszustände von Kontaktmöglichkeiten.^[8] Das Einpassen der Agglomerate in die unbelegte Fläche des Nachbarpartikels bildet daher nur einen Spezialfall.
- Drittens muss die Adsorption auf einer Partikeloberfläche als zufälliger Vorgang angesehen werden.^[75] Die Berechnung geht dagegen von einer regelmäßigen Belegung aus.

Pahl und Wicke bezeichnen eine wie in Abb. 5.105 dargestellte Rauigkeitserhebung als das geeignetste Modell, um Rauigkeitseinflüsse in realen Systemen zu erfassen.^[8]

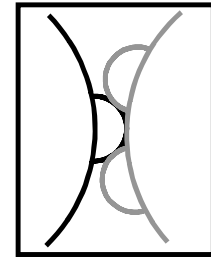


Abb. 5.105: Rauigkeitserhebungen in der Kontaktzone zweier gleich großer Partikel nach Pahl und Wicke^[8]

Wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, muss diese Aussage eindeutig eingeschränkt werden: Die Darstellung der Kontakte zwischen zwei Partikeln in Abb. 5.105 darf künstlich erzeugten Rauigkeiten nur unter Beachtung der Mischzeit zugeordnet werden. Die belegte

Fläche liegt nach 180 Minuten bei 19% und lässt damit durchaus eine Anordnung nach Abb. 5.105 zu. Bei einer Mischzeit von 360 bzw. 720 Minuten liegt die belegte Fläche jedoch bei 34 bzw. 44%, die aus den o.g. Gründen keine Maisstärke-Agglomerat-Maisstärke-Kontakte nach Abb. 5.105 mehr zulässt. Somit liegen die Mischzeiten von Phase II für die Aerosil 200[®]-Mischung zwischen 1 und 180 Minuten. Abb. 5.105 ist also ein Spezialfall: Er charakterisiert die ideale Obergrenze der Phase II. Sie entspricht für die 0,2%ige Aerosil-Mischung nicht dem optimalen Fließverhalten. Es schließt sich daher an Phase II eine Phase der optimalen Fließregulierung an.

Phase III: Agglomerat-Agglomerat-Kontakte

Die gemessene Belegung, die zu optimaler Fließeigenschaft führt, liegt für das Aerosil 200[®]-Maisstärke-Gemisch nach 6- bzw. 12stündigem Mischen bei 34 bzw. 44%. Träger-Agglomerat-Träger-Kontakte sind jetzt aufgrund der hohen Belegungsdichte nicht mehr anzunehmen. Vielmehr beschreiben nun Agglomerat-Agglomerat-Kontakte die Anordnung für optimale Haftkraftverringern (Phase III). Dies lässt folgenden Schluss zu: Das Modell nach Pahl und Wicke muss erweitert werden. Nicht nur Abb. 5.105 trifft für reale Systeme zu. Vielmehr sind für Schüttgüter durchaus auch Anordnungen günstig, bei denen sich die Partikel jeweils über Agglomerate berühren (vgl. Abb. 5.100, S. 82).

In Phase II entspricht der Abstand zwischen zwei Maisstärkepartikeln ca. dem Durchmesser eines Agglomerats. Nun, in Phase III, beträgt der Abstand zwischen zwei Maisstärkepartikeln ca. zwei Agglomeratdurchmesser. Da die Größe der Agglomerate nach 180 (Obergrenze der Phase II) und 720 Minuten (Obergrenze der Phase III) sehr ähnlich ist, wird der Abstand zwischen zwei Maisstärkepartikeln am Minimum der Zugspannung also größer. Hieraus kann folgender Schluss gezogen werden: Die Kontaktfläche zwischen zwei Partikeln beeinflusst die Reduktion der Zugspannung stärker als der Abstand zwischen den Maisstärkepartikeln. In Phase III existiert scheinbar eine minimale Kontaktfläche zwischen zwei Trägerpartikeln.

Phase IV: Überzug-Überzug-Kontakte

Mit weiterem Mischen tritt Phase IV der Belegung der Maisstärke ein. Sie ist durch einen nahezu geschlossenen Film aus Nanomaterial auf dem Trägermaterial gekennzeichnet. Es liegen jetzt ausschließlich Nanomaterial-Film-Nanomaterial-Film-Kontakte vor, die ab 24stündiger Mischzeit für steigende Zugspannungen verantwortlich sind (vgl. Abb. 5.101, S. 82).

Die Einteilung der Oberflächenbelegung in vier Phasen kann als Weiterentwicklung, Differenzierung und Erweiterung der von Pahl und Wicke beschriebenen theoretisch möglichen Kontakte zwischen zwei Partikeln aufgefasst werden (S. 12). Für die Aerosil 200[®]-Mischung ist es gelungen, den einzelnen Phasen diskrete Belegungsdichten und Mischzeiten zuzuordnen:

Phase I:	Maisstärke-Maisstärke-Kontakte	<	1	Minute
Phase II:	Maisstärke-Agglomerat-Maisstärke-Kontakte	1	bis 180	Minuten
Phase III:	Agglomerat-Agglomerat-Kontakte	360	bis 720	Minuten
Phase IV:	Überzug-Überzug-Kontakte	24	bis 72	Stunden.

Anschließend soll nun der in Phase IV gebildete Film aus Nanomaterial näher analysiert werden.

5.4.4 Aerosil 200[®]-Film auf der Maisstärke

Betrachtet man ein mit Aerosil 200[®] überzogenes Maisstärkekorn nach 72stündiger Mischzeit, so kann man erkennen, dass konkave Areale weniger dicht belegt sind (vgl. Abb. 5.106). Noch deutlicher werden die Unterschiede in der Belegung am Beispiel der schwammartigen Struktur (vgl. Abb. 5.107): Teilweise bleiben hier die Vertiefungen sogar unbelegt. Die Agglomeratgröße ist zudem an den abgesenkten Stellen deutlich höher als an den nach außen gewölbten. Sie beträgt hier bis zu 350nm.



Abb. 5.106: Kugelförmiges Maisstärkekorn (x10.000), 0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke: 72h Mischzeit

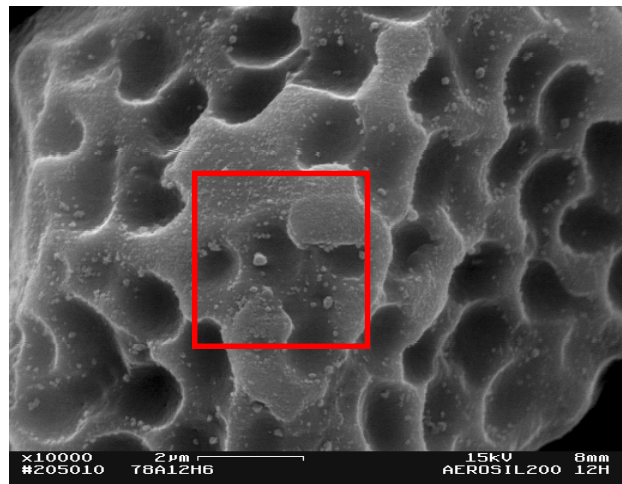


Abb. 5.107: Schwammartig poröses Maisstärkekorn (x10.000), 0,2% Aerosil 200[®] in Maisstärke: 12h

Da Vertiefungen während des Mischvorgangs seltener mit anderen Partikeloberflächen in Kontakt kommen als nach außen gewölbte Areale, sind die Agglomerate dort vor Abrieb geschützt.^[85] Diese unzerkleinerten Agglomerate können sich aufgrund ihrer Gewichtskraft leichter von der Oberfläche lösen als die an den nach außen gewölbten Stellen positionierten, schon zerkleinerten Agglomerate. Die desorbierten Agglomerate werden während des fortlaufenden Mischprozesses durch Reibung an den nach außen gewölbten Stellen zerkleinert und dort adsorbiert. Sind sie klein genug, wird die Wahrscheinlichkeit, dass sie sich erneut lösen, geringer. Somit ist die Belegung der konkaven Areale deutlich niedriger als die der konvexen Areale. Für die bildanalytische Auswertung wurden jedoch ausschließlich konkave Bereiche herangezogen.

Unter idealen Annahmen reichen 0,2% Aerosil 200[®] theoretisch maximal für eine Belegung von 68% (vgl. Anhang 8.5.1-8.5.3, S. 123). Die Berechnung stimmt mit den Beobachtungen überein: Die konvexen Areale der Maisstärke können nur deshalb zu 86% belegt sein, weil die Belegung in den konkaven Arealen deutlich unter 68% liegt. Die Schicht aus Aerosil an den nach außen gewölbten Arealen muss etwa dem Durchmesser der Primärpartikel entsprechen, da eine Schicht von der Dicke mehrerer Primärpartikel mit einer Konzentration von 0,2% Aerosil nicht möglich ist.

Um den nach 72stündiger Mischzeit erhaltenen Aerosil 200[®]-Film näher zu charakterisieren, werden mit Hilfe eines Niederspannungs-Elektronenmikroskops spezielle REM-Aufnahmen angefertigt. Bedingt durch die niedrige Spannung gelingt es, Bilder in 100.000facher Vergrößerung aufzunehmen, ohne das Produkt dabei zu zerstören. Diese Bilder werden jedoch nur stichprobenartig aufgenommen. Sie dienen deshalb nicht der statistischen Auswertung, sondern lediglich als Anhaltspunkt zur näheren Beschreibung des Aerosil 200[®]-Films.

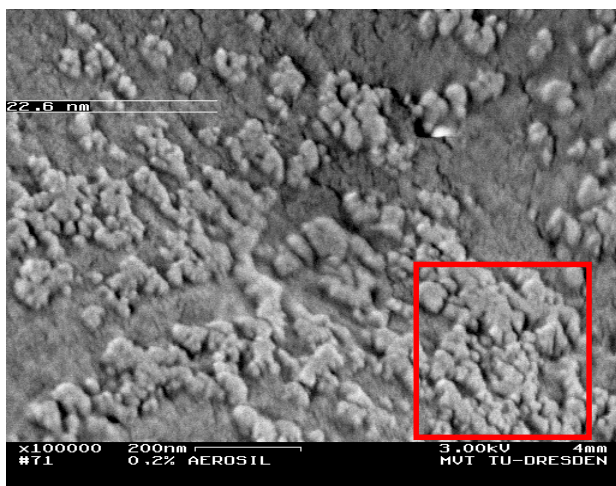


Abb. 5.108: Aerosil 200[®] auf Maisstärke (0,2% m/m): 72h Mischzeit (x100.000)

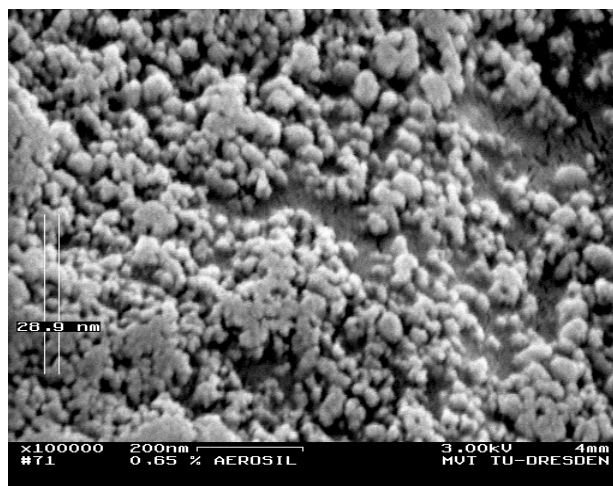


Abb. 5.109: Aerosil 200[®] auf Maisstärke (0,65% m/m): 72h Mischzeit (x100.000)

In Abb. 5.108 kann das Aerosil 200[®] nach 72stündiger Mischzeit auf der Oberfläche der Maisstärke eindeutig identifiziert werden. Da der Bildausschnitt nur einen $1\mu\text{m}^2$ großen Bereich der Oberfläche der Maisstärke zeigt, ist es gut möglich, sich in einem konkaven Bereich zu befinden. Dieser ist, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, weniger dicht belegt. Dafür spricht, dass man hier tatsächlich noch isolierte Agglomerate erkennen kann. Das rot umrandete Areal zeigt jedoch auch, dass tatsächlich eine nahezu lückenlose Anordnung des Aerosil 200[®] auf der Oberfläche existiert. Die belegte Fläche entspricht hier den gemessenen 86% (vgl. Tab. 5.14, S. 79). Die Struktur des Aerosil 200[®]-Films scheint dabei aufgrund des bäumchenartigen Aufbaus der Aggregate zustande zu kommen.

Eine Probe mit einem 0,65%igen Aerosil 200[®]-Zusatz, der theoretisch für eine lückenlose Doppelschicht aus Nanoprimärpartikeln auf der Maisstärke ausreicht, zeigt, dass tatsächlich keine isolierten Agglomerate mehr vorliegen. Auch hier weisen die weniger dicht belegten Flächen auf nach innen gewölbte Areale hin (vgl. Abb. 5.109; vgl. Anhang 8.5.4, S. 124).

Um Vertiefungen der Oberfläche auszuschließen, wird im Folgenden mit der monodispersen Modellschubstanz Polystyrol gearbeitet. Polystyrol wird dazu in der gleichen Größe wie die Maisstärke gewählt. Analog zur Maisstärke wird es mit 0,2% Aerosil 200[®] gemischt.

5.4.5 Belegung einer Modellschubstanz

Das Ersetzen der Maisstärke durch Polystyrol im Langzeitmischversuch mit 0,2% Aerosil 200[®] dient zur Klärung folgender zwei Fragen:

- 1) Besteht ein Unterschied in der Geschwindigkeit der Belegung der Maisstärke bzw. des Polystyrols mit Aerosil 200[®]?
- 2) Reicht eine Konzentration von 0,2% aus, um Polystyrol nach einer Mischzeit von 72 Stunden analog zur konvexen Oberfläche der Maisstärke vollständig zu belegen?

Die Analyse der REM-Aufnahmen der mit Aerosil beschichteten Polystyrol-Kugeln beantwortet die Fragen.

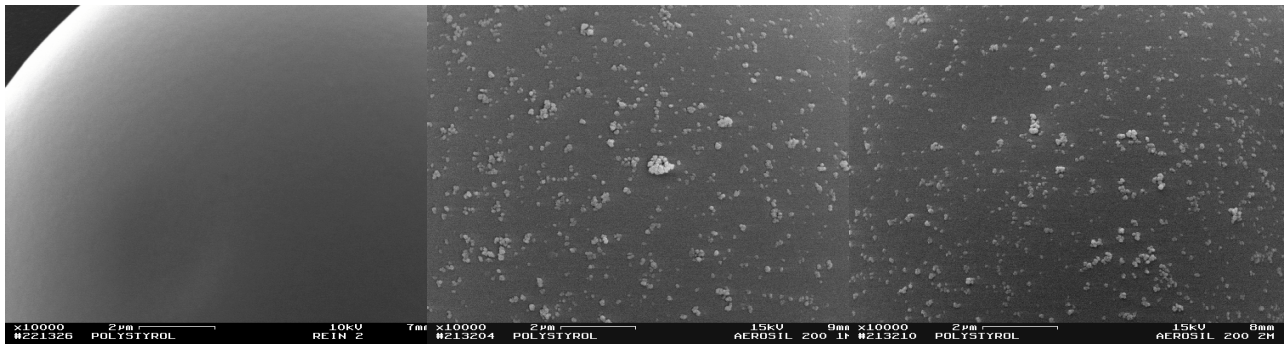


Abb. 5.110: Polystyrol ohne Aerosil 200[®]

Abb. 5.111: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Polystyrol (0,2% Aerosil 200[®] in Polystyrol): 1 Min. Mischzeit

Abb. 5.112: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Polystyrol (0,2% Aerosil 200[®] in Polystyrol): 2 Min. Mischzeit

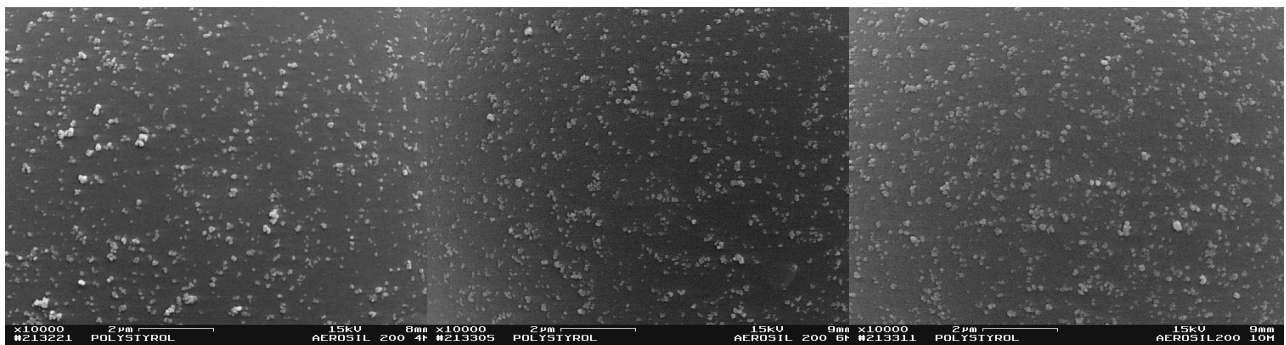


Abb. 5.113: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Polystyrol (0,2% Aerosil 200[®] in Polystyrol): 4 Min. Mischzeit

Abb. 5.114: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Polystyrol (0,2% Aerosil 200[®] in Polystyrol): 6 Min. Mischzeit

Abb. 5.115: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Polystyrol (0,2% Aerosil 200[®] in Polystyrol): 10 Min. Mischzeit

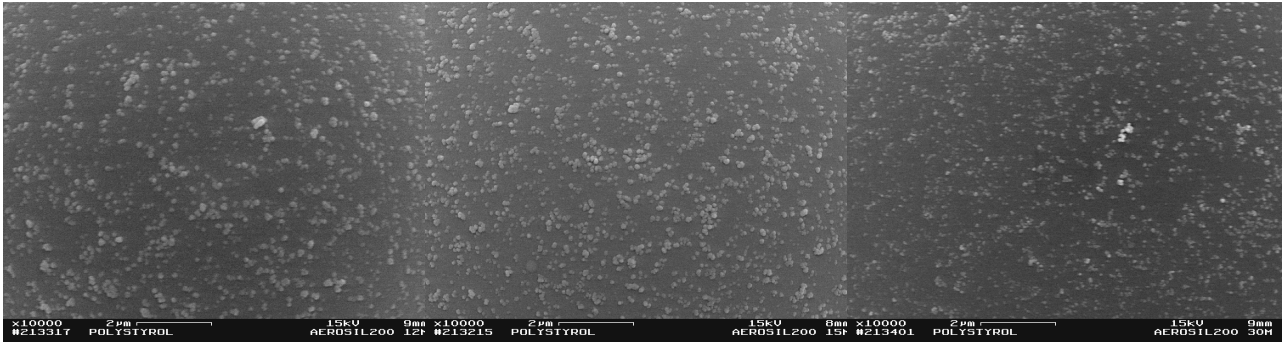


Abb. 5.116: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Polystyrol (0,2% Aerosil 200[®] in Polystyrol): 12 Min. Mischzeit

Abb. 5.117: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Polystyrol (0,2% Aerosil 200[®] in Polystyrol): 15 Min. Mischzeit

Abb. 5.118: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Polystyrol (0,2% Aerosil 200[®] in Polystyrol): 30 Min. Mischzeit



Abb. 5.119: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Polystyrol (0,2% Aerosil 200[®] in Polystyrol): 60 Min. \triangleq 1h Mischzeit

Abb. 5.121: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Polystyrol (0,2% Aerosil 200[®] in Polystyrol): 180 Min. \triangleq 3h Mischzeit

Abb. 5.123: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Polystyrol (0,2% Aerosil 200[®] in Polystyrol): 720 Min. \triangleq 12h Mischzeit

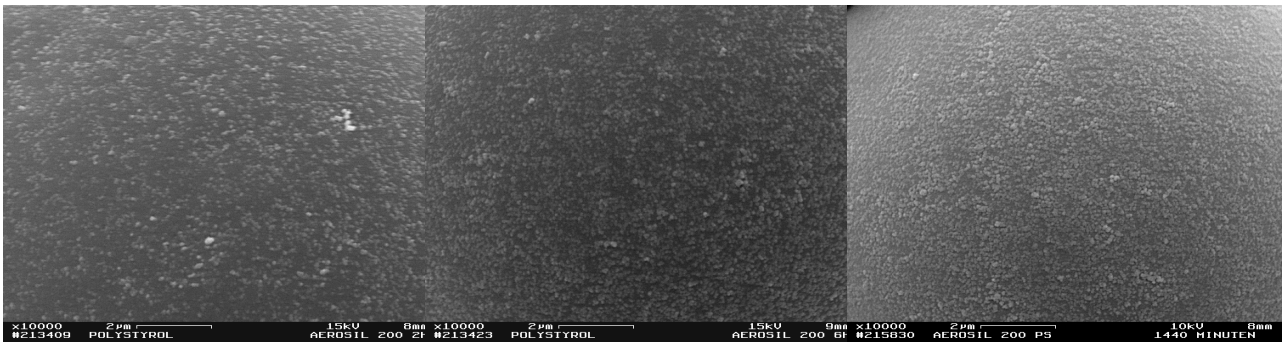


Abb. 5.120: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Polystyrol (0,2% Aerosil 200[®] in Polystyrol): 120 Min. \triangleq 2h Mischzeit

Abb. 5.122: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Polystyrol (0,2% Aerosil 200[®] in Polystyrol): 360 Min. \triangleq 6h Mischzeit

Abb. 5.124: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Polystyrol (0,2% Aerosil 200[®] in Polystyrol): 1440 Min. \triangleq 24h Mischzeit

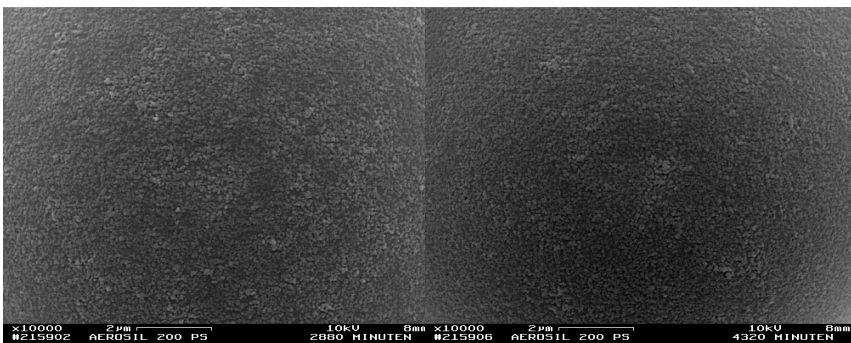


Abb. 5.125: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Polystyrol (0,2% Aerosil 200[®] in Polystyrol): 2880 Min. \triangleq 48h Mischzeit

Abb. 5.126: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Polystyrol (0,2% Aerosil 200[®] in Polystyrol): 4320 Min. \triangleq 72h Mischzeit

Mit Hilfe des Bildanalyse-Systems KS 300[®] ist es möglich, Aussagen über die Geschwindigkeit zu treffen, mit der das Nanomaterial adsorbiert wird: Im Vergleich mit Maisstärke ist Polystyrol gravierend schneller mit Aerosil 200[®] belegt. Nach 1minütiger Mischzeit ist Maisstärke mit durchschnittlich 27 Agglomeraten/16 μm^2 zu 1,4% belegt, Polystyrol mit durchschnittlich 78 Agglomeraten/16 μm^2 bereits zu 4,4% (vgl. Tab. 5.15). Der Grund für die schnellere Belegung des Polystyrols liegt in seiner sehr viel größeren konvexen Fläche. Diese wirkt als größere Reibungsfläche und zerkleinert die frei in der Mischung vorliegenden Agglomerate damit effektiver.

Mischzeit [min]	Agglomerat-Anzahl / 16 μm^2		Belegte Fläche [%]	
	POLYSTYROL	MAISSTÄRKE	POLYSTYROL	MAISSTÄRKE
1	78 \pm 19	27 \pm 3	4,4 \pm 0,4	1,4 \pm 0,4
2	89 \pm 15	39 \pm 4	4,4 \pm 0,9	1,8 \pm 0,4
4	127 \pm 39	92 \pm 29	5,8 \pm 2,1	2,4 \pm 0,6
6	206 \pm 38	96 \pm 8	8,0 \pm 0,6	2,6 \pm 0,8
10	220 \pm 23	130 \pm 25	11,0 \pm 1,9	3,6 \pm 0,8
12	224 \pm 8	169 \pm 48	9,7 \pm 1,8	3,8 \pm 0,8
15	259 \pm 19	198 \pm 58	9,0 \pm 0,9	4,1 \pm 1,3
30	289 \pm 16	255 \pm 28	8,0 \pm 0,7	6,0 \pm 0,9
60	377 \pm 18	449 \pm 143	12,6 \pm 1,7	7,2 \pm 3,0
120	484 \pm 28	809 \pm 31	15,7 \pm 2,7	16,5 \pm 1,7
180	627 \pm 39	911 \pm 93	12,6 \pm 0,6	18,9 \pm 3,8
360	837 \pm 57	1598 \pm 184	18,4 \pm 2,5	33,7 \pm 1,2
720	959 \pm 80	1254 \pm 127	23,5 \pm 3,6	44,3 \pm 0,7
1440	888 \pm 100	-	32,3 \pm 2,1	51,7 \pm 2,5
2880	738 \pm 64	-	38,7 \pm 1,5	76,8 \pm 3,8
4320	736 \pm 67	-	44,1 \pm 1,4	85,8 \pm 5,2

Tab. 5.15: Ergebnisse der Bildanalyse: 0,2% (m/m) Aerosil 200[®] in Polystyrol bzw. Maisstärke

Mit der Analyse der REM-Aufnahmen lassen sich die theoretischen Überlegungen bestätigen: Die Konzentration von 0,2% Aerosil 200[®] reicht tatsächlich für eine vollständige Belegung der Modellsubstanz nicht aus. Die Auswertung mittels Bildanalyse-System KS 300[®] ergibt, dass nach 72stündiger Mischzeit lediglich 44% der Oberfläche mit Nanomaterial bedeckt sind. Die Agglomerate sind noch eindeutig zu identifizieren.

Die vergleichenden Versuche mit der Modellsubstanz ermöglichen Aussagen über

- die Geschwindigkeit der Adsorption von Nanomaterial an einer Trägersubstanz und
- das Ausmaß der Belegung nach 72stündiger Mischzeit.

5.5 Korrelation: Zugspannung / Fließfähigkeit

Bei der Bewertung der bisherigen Versuche wurde direkt von der Zugspannung auf das Fließverhalten der Mischungen geschlossen. In diesem Kapitel soll nun geklärt werden, ob die Annahme der Korrelation von Zugspannung und Fließeigenschaft tatsächlich gerechtfertigt ist. Hierzu wird als Beurteilungskriterium die Fließfähigkeit ff_c herangezogen; sie wird mit Hilfe einer Ring-Scherzelle bestimmt (vgl. Kapitel 4.2.2, S. 31). Um dabei die gesamte Bandbreite der erzielten Zugspannungen abdecken zu können, werden neben Maisstärke charakteristische 0,2%ige Aerosil 200[®]-Maisstärke-Gemische untersucht: nach 1, 180, 360, 2880 und 4320 Minuten.

Diagramm 5.29 zeigt die eindeutige Korrelation von Zugspannung und Fließfähigkeit ff_c : Die höchste Zugspannung liegt für reine Maisstärke vor. Dieses Ergebnis korreliert mit dem niedrigsten ff_c -Wert der sechs vermessenen Proben. Der niedrigste ff_c -Wert charakterisiert die ungünstigste Fließeigenschaft der vermessenen Proben.

Durch Zumischung von Aerosil 200[®] sinkt die Zugspannung, die Fließfähigkeit ff_c steigt. Mit steigender Mischzeit intensiviert sich dieser Effekt für beide Parameter. Betrachtet man das Zugspannungs-Minimum nach 6ständiger Mischzeit, so kann man für die Fließfähigkeit ff_c an dieser Stelle ein Maximum ablesen. Nach Jenike charakterisiert dieser ff_c -Wert von 11 ein frei fließendes Pulver (vgl. Kapitel 4.2.2, S. 31).^[54]

Zwar besitzt die Aerosil 200[®]-Maisstärke-Mischung nach 3 Stunden bereits einen ff_c -Wert von 11, jedoch liegt die Zugspannung zu diesem Zeitpunkt noch signifikant über dem Zugspannungs-Minimum. So scheint die Zugspannungs-Methode im Hinblick auf Veränderungen des Fließverhaltens von Pulvern sensitiver zu sein als die Ring-Scherzelle.

Ab 360 Minuten korreliert eine wieder ansteigende Zugspannung mit abnehmenden Fließfähigkeiten.

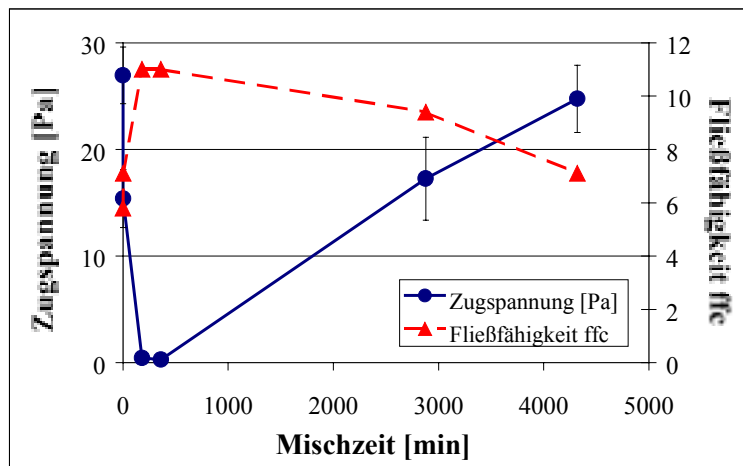


Diagramm 5.29: Zugspannung und Fließfähigkeit ff_c 0,2%iger Aerosil 200[®]-Maisstärke-Gemische (m/m) (vgl. Tab. 5.16); Zugspannung und Fließfähigkeit ff_c von reiner Maisstärke sind bei einer Mischzeit von 0 Min. eingetragen.

Die unmittelbare Korrelation zwischen Fließfähigkeit ff_c und Zugspannung wird in ihren Korrelationskoeffizienten deutlich. Der Korrelationskoeffizient der beiden Parameter beträgt vor Erreichen des Minimums 0,98. Für die Wertepaare ab dem Zugspannungs-Minimum wird ein Korrelationskoeffizient von 0,95 ermittelt (vgl. Tab. 5.16).

Schüttgut	Fließfähigkeit ff_c	Zugspannung [Pa]
Maisstärke	5,8	26,94±2,65
0,2%ige Aerosil 200[®]-Maisstärke-Gemische steigender Mischzeit [min]		
1	7,1	15,39±2,73
180	11	0,46±0,18
360	11	0,29±0,08
2880	9,4	17,26±3,89
4320	7,1	24,74±3,15

Tab. 5.16: Fließfähigkeit ff_c und Zugspannung von Maisstärke und charakteristischer Aerosil 200[®]-Maisstärke-Gemische (0,2% m/m)

Die Bestimmung der Fließfähigkeit ff_c von Maisstärke und Aerosil 200[®]-Maisstärke-Mischungen charakteristischer Mischzeiten berechtigt, von den Zugspannungen direkt auf das Fließverhalten der Mischungen zu schließen.

5.6 Korrelation: Zugspannung / Porosität

Neben den interpartikulären Haftkräften wird auch die Porosität der Pulvermischungen bestimmt.

Diverse Nanomaterialien in Maisstärke

Die Porosität reiner Maisstärke beträgt 66%. Der 0,2%ige Zusatz an verschiedenen Nanomaterialien reduziert diese signifikant (vgl. Tab. 5.17). Die maximale Porosität der binären Gemische beträgt 64%, die minimale Porosität 55%.

Die Porosität der in das Messgefäß einfüllbaren, unverdichteten Pulvermasse korreliert mit der Zugspannung (vgl. Tab. 5.2/Faltblatt, S. 49; Tab. 5.17): Die Porosität wie auch die Zugspannung nehmen von 2 auf 6 Minuten und von 6 auf 30 Minuten signifikant ab. Mit sinkenden Zugspannungen lässt sich eine größere Masse in das Messgefäß einsieben. Vergleicht man die verschiedenen Gemische zusätzlich bei konstanter Mischzeit miteinander, so gehen auch hier geringere Zugspannungen mit niedrigerer Porosität einher.

Trägermaterial	Porosität [%]		
	2 Minuten	6 Minuten	30 Minuten
Maisstärke		66,3±0,6	
Nanomaterial	2 Minuten	6 Minuten	30 Minuten
Aerosil 380 [®]	62,8±0,5	61,3±0,3	58,2±0,2
Printex G [®]	63,8±0,6	63,0±0,3	62,4±0,7
Aerosil 300 [®]	62,1±0,3	60,4±0,4	58,3±0,2
Aerosil OX 50 [®]	62,6±0,3	61,4±0,4	60,2±0,4
Titandioxid P 25 [®]	62,5±0,4	61,1±0,4	58,3±0,5
Aerosil 200 [®]	62,3±0,6	61,3±0,4	59,1±0,4
Titandioxid T 805 [®]	61,5±0,5	60,4±0,8	58,4±0,4
Printex 25 [®]	60,2±0,5	59,1±0,4	58,6±0,5
Aerosil R 805 [®]	60,0±0,4	58,3±0,3	56,8±0,2
Aluminiumoxid C [®]	59,9±0,2	57,9±0,2	57,1±0,2
Aerosil R 812 [®]	57,6±0,3	55,8±0,3	55,5±0,3
Printex 95 [®]	57,7±0,4	56,8±0,4	55,2±0,3

Tab. 5.17: Mittlere Porosität und Standardabweichung von Maisstärke und ihren Gemischen mit 0,2% (m/m) Nanomaterial (2, 6 und 30 Min. Mischzeit)^{XIX}

Am Beispiel der Mischungen mit Rußprodukten wird die Korrelation näher betrachtet:

In Diagramm 5.30 und Diagramm 5.31 werden die Zugspannungen und Porositäten miteinander verglichen. Die in Kapitel 5.3.3.5 (vgl. S. 69) analysierte hervorragende Reduktion der Zugspannung durch Printex 95[®] wird durch die niedrigsten Porositäten in Diagramm 5.31 bestätigt. Die höchste Zugspannung und Porosität verursacht Printex G[®]. Printex 25[®] besitzt eine mittlere Porosität und Zugspannung. Die Zugspannungen und Porositäten nehmen für alle Produkte im Verlauf der Mischzeit weiter ab.

^{XIX} Die Unterschiede der Porositäten bei Verwendung der folgenden Nanomaterialien sind statistisch nicht signifikant:

2 Min.: Aerosil 380[®], Aerosil OX 50[®], Titandioxid P 25[®] und Aerosil 200[®]

Aerosil OX 50[®], Titandioxid P 25[®] und Aerosil 300[®]

Printex 25[®], Aerosil R 805[®] und Aluminiumoxid C[®]

Printex 95[®] und Aerosil R 812[®]

6 Min.: Aerosil OX 50[®], Aerosil 380[®], Aerosil 200[®] und Titandioxid P 25[®]

Titandioxid T 805[®] und Aerosil 300[®]

30 Min.: Printex 25[®], Titandioxid T 805[®], Titandioxid P 25[®], Aerosil 300[®] und Aerosil 380[®]

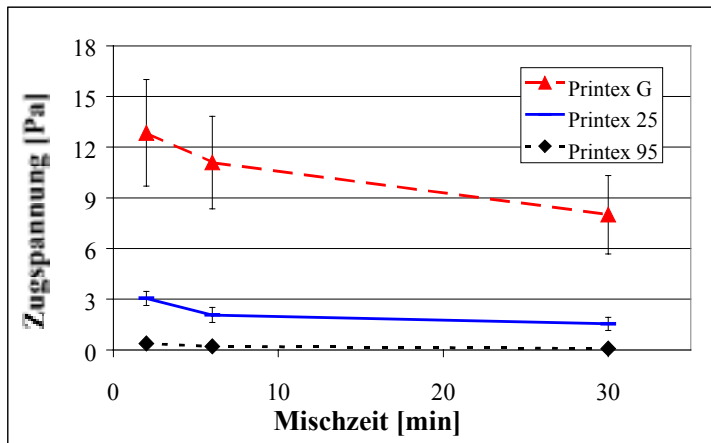


Diagramm 5.30: Zugspannung von 0,2% (m/m) Printex G® / Printex 25® / Printex 95® in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit

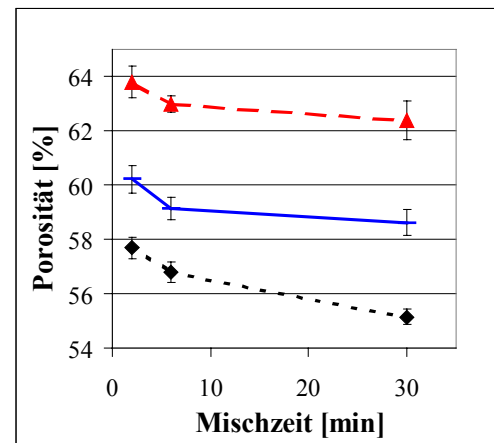


Diagramm 5.31: Porosität von 0,2% (m/m) Printex G® / Printex 25® / Printex 95® in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit

Aerosil 200® in Maisstärke (1-4320 Minuten)

Diagramm 5.32 und Diagramm 5.33 geben den Verlauf der gemessenen Porositäten bzw. der Zugspannungen von Aerosil 200®-Maisstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischzeit wieder.

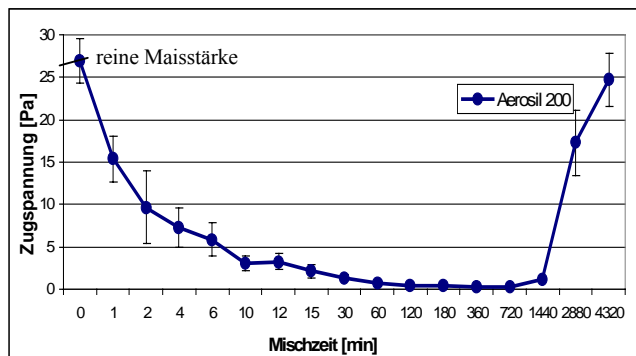


Diagramm 5.32: Porosität von 0,2% (m/m) Aerosil 200® in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit (1-4320 Min.; vgl. Tab. 5.18)^{XX}

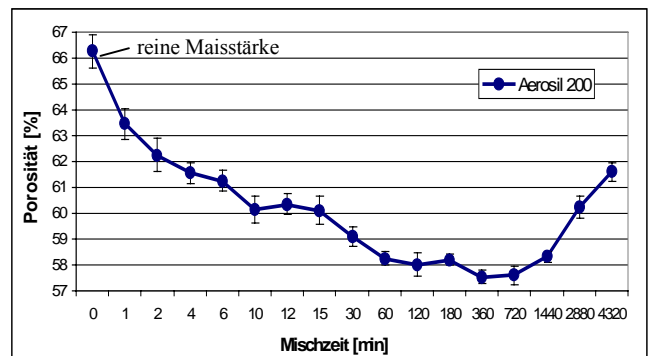


Diagramm 5.33: Zugspannung von 0,2% (m/m) Aerosil 200® in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit (1-4320 Min.; vgl. Tab. 5.18)^{XX}

Die Korrelation zwischen Porosität und Zugspannung ist unmittelbar zu erkennen:

- Die Graphen zeigen von 1 bis 360 Minuten signifikant sinkende Werte.
- Die Unterschiede der Messergebnisse bei 6 und 12 Stunden Mischzeit sind weder für die Zugspannung noch für die Porosität signifikant. Zu diesen Zeitpunkten liegt das Minimum der Zugspannung bzw. Porosität vor.
- Ab einer 12-stündigen Mischzeit steigen beide Graphen wieder signifikant an.

^{XX} Die Abszissen sind nicht linear skaliert.

Die Größe der an der Maisstärke adsorbierten Agglomerate und ihre Anzahl bestimmen die Zugspannung. Wenn die interpartikulären Haftkräfte abnehmen, lassen sich auch die Partikel dichter im Messgefäß anordnen (vgl. Abb. 5.127a/b). Der Film aus Fließverbesserer ab 24stündiger Mischzeit verursacht wieder ansteigende interpartikuläre Haftkräfte. Somit nimmt auch die Porosität wieder zu.

Das adsorbierte Nanomaterial bestimmt daher auch Porosität der Gemische. Da die Adsorption des Aerosil 200[®] mit steigender Mischzeit einer Isotherme nach Freundlich folgt (vgl. Kapitel 5.4.2, S. 80), lässt sich deshalb auch der Porositäts-Mischzeit-Verlauf sehr gut mit dieser Isotherme annähern (vgl. Anhang 8.9.3, S. 130). Dies gilt auch für die übrigen Gemische (vgl. Anhang 8.8.3, S. 128).

Mischzeit [min]	Porosität [%]	Zugspannung [Pa]
1	63,5±0,6	15,39±2,73
2	62,3±0,6	9,63±4,31
4	61,6±0,4	7,27±2,37
6	61,3±0,4	5,85±1,95
10	60,2±0,5	3,05±0,90
12	60,4±0,4	3,25±0,94
15	60,1±0,6	2,13±0,82
30	59,1±0,4	1,38±0,41
60	58,3±0,3	0,76±0,29
120	58,0±0,5	0,51±0,14
180	58,2±0,2	0,46±0,18
360	57,5±0,3	0,29±0,08
720	57,6±0,4	0,27±0,12
1440	58,3±0,2	1,21±0,26
2880	60,2±0,4	17,26±3,89
4320	61,6±0,4	24,74±3,15

Tab. 5.18: Mittlere Porosität und Zugspannung von 0,2% Aerosil 200[®] (m/m) in Maisstärke (1-4320 Min.) mit ihren Standardabweichungen^{XXI}

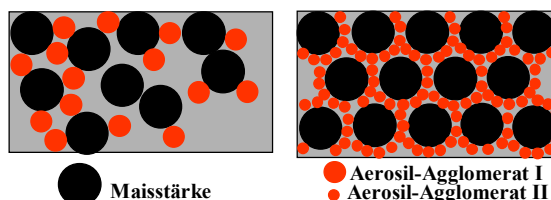


Abb. 5.127a: Messgefäß I: Mischzeit: kurz **b:** Messgefäß II: Mischzeit: lang

Mittels Messung der Porosität ist es also möglich, ein optimales Fließregulierungsmittel zu finden. Zusätzlich ist ihre Ermittlung eine zeitsparende Möglichkeit, eine optimale Mischzeit für beste Fließeigenschaft zu ermitteln. Wie die Überprüfung der Ergebnisse hinsichtlich signifikanter Unterschiede gezeigt hat, steht die Messung der Porosität bezüglich ihrer Sensitivität der Messung der Zugspannung nicht nach (vgl. Tab. 5.13/S. 76, Tab. 5.18).

^{XXI} Die Überprüfung der statistischen Signifikanz der unterschiedlichen Zugspannungen ist Tab. 5.2 (vgl. Faltblatt, S. 49) zu entnehmen. Die Unterschiede der Porositäten bei Verwendung von Aerosil 200[®] sind statistisch nicht signifikant:

10, 12, 15 und 2880 Min.

60, 120, 180 und 1440 Min.

360 und 720 Min. (\triangle Minimum der Zugspannung)

4, 6 und 4320 Min.

Neben der Porosität der jeweiligen Pulvermischungen werden auch die Masse der nach der Messung am Messkörper anhaftenden Pulverschicht und die Eintauchtiefe des Messkörpers bis zum Erreichen der definierten Vorlast registriert. Die Messergebnisse zeigen, dass diese Größen ebenfalls unmittelbar mit der Zugspannung der Gemische korrelieren:

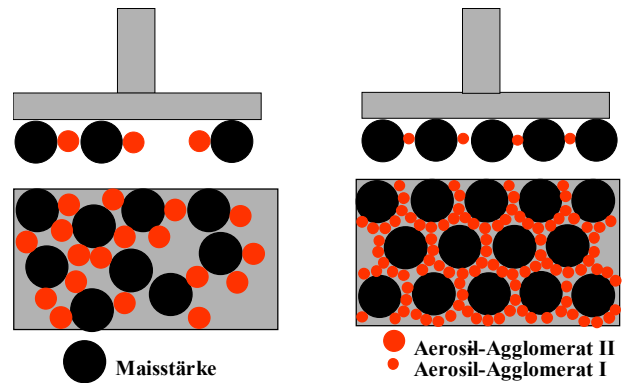


Abb. 5.128a: Pulvergemisch am Messkörper; Mischzeit: kurz

b: Pulvergemisch am Messkörper; Mischzeit: lang

Je geringer die interpartikulären Kräfte einer Pul-

vermischung sind, desto leichter kann das Schüttgut durch den Messkörper verdichtet werden. Er taucht also tiefer ins Pulverbett ein (vgl. Anhang 8.8.1/8.9.2: S. 127/129).

Die Belegung des Messkörpers ist wiederum unmittelbar von der Porosität der Mischungen beeinflusst: Wenn die Zugspannung sinkt, sind die Partikel im Messgefäß dichter gepackt. Die Ergebnisse zeigen, dass dann der Messkörper nach dem Eintauchen ebenfalls dichter belegt ist (vgl. Abb. 5.128a/b; Anhang 8.8.1/8.9.2: S. 127/129).

Da somit die Messkörperbelegung und die Eintauchtiefe auch unmittelbar von der Größe und der Anzahl der adsorbierten Agglomerate abhängen, wird auch in diesen beiden Fällen eine Isotherme nach Freundlich bestätigt (vgl. Anhang 8.8.2/8.9.3: S. 128/130).

Zusammenfassend kann festgehalten werden: Die Korrelationen von Porosität, Eintauchtiefe und Messkörperbelegung mit der Zugspannung lassen sich stimmig mit der Arbeitshypothese erklären. Die Größe und die Anzahl der Agglomerate bestimmen die Fließeigenschaft einer Mischung und damit auch die drei erstgenannten Parameter.

5.7 Grenzen der optimalen Fließregulierung

5.7.1 Einfluss der Konzentration

Bislang wurde der Einfluss der Mischzeit auf die fließregulierende Wirkung des Aerosil 200[®] untersucht. Nachfolgend soll nun analysiert werden, wie eine Erhöhung des Aerosil 200[®]-Zusatzes dessen fließregulierende Wirkung beeinflusst. Um hierbei die Wirkung variabler Mischzeiten auszuschließen, wird eine konstante Mischzeit von 2 Minuten gewählt.

Insgesamt werden dazu fünf Konzentrationen von Aerosil 200[®] in Maisstärke vermessen: 0,2%, 0,5%, 1%, 2% und 4%. Die Zugspannungen der Gemische und der reinen Maisstärke sind in Diagramm 5.34 eingezeichnet.

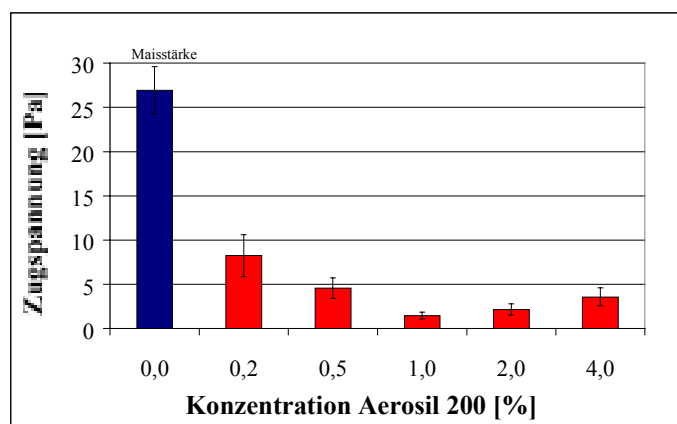


Diagramm 5.34: Zugspannung von Aerosil 200[®] verschiedener Konzentration (m/m) in Maisstärke, 2 Min. Mischzeit (vgl. Tab. 5.19)

Konzentration [%]	Zugspannung [Pa]
0,0	26,94±2,65
0,2	8,24±2,36
0,5	4,58±1,17
1,0	1,46±0,38
2,0	2,15±0,64
4,0	3,57±1,01

Tab. 5.19: Mittlere Zugspannung und Standardabweichungen von Aerosil 200[®] verschiedener Konzentration (m/m) in Maisstärke; Alle Unterschiede in den Ergebnissen sind signifikant.

Die Zugabe von 0,2% Aerosil 200[®] senkt die Zugspannung reiner Maisstärke auf ein Drittel des ursprünglichen Wertes. Eine Erhöhung der Konzentration von Aerosil 200[®] von 0,2% auf 0,5% und 1% senkt die Zugspannung zunächst weiter ab. Auf der REM-Bildfolge Abb. 5.129-Abb. 5.131 beobachtet man parallel hierzu eine steigende Belegung der Oberfläche der Maisstärke mit Agglomeraten. Die Analyse der Aufnahmen zeigt, dass die Anzahl an Agglomeraten von durchschnittlich 39 auf 107/16µm² steigt. Die Agglomeratgröße sinkt jedoch nicht. Sie steigt sogar von durchschnittlich 89 auf 105nm signifikant an. D.h. die Agglomerate werden aufgrund der hohen Konzentration sowie der kurzen Mischzeit immer weniger zerkleinert (vgl. Tab. 5.20, S. 98).



Abb. 5.129: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,2% Aerosil 200[®])

Abb. 5.130: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (0,5% Aerosil 200[®])

Abb. 5.131: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (1,0% Aerosil 200[®])

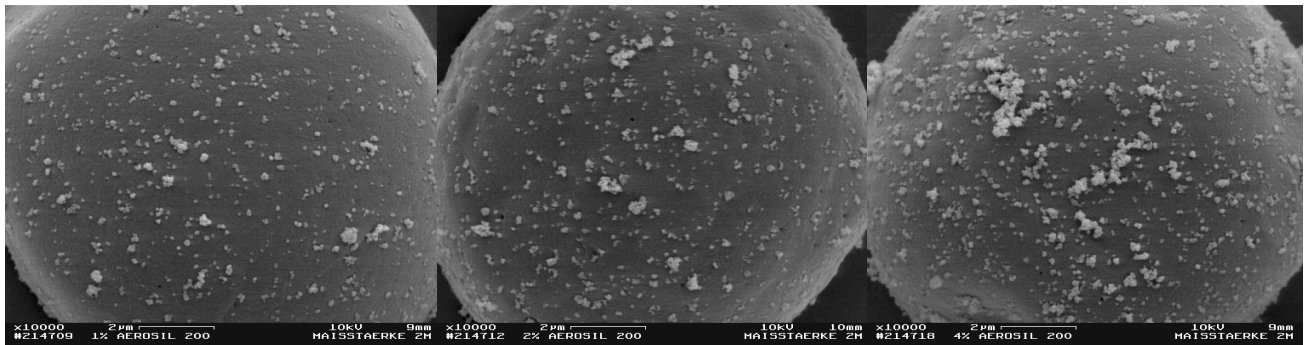


Abb. 5.132: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (1,0% Aerosil 200[®])

Abb. 5.133: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (2,0% Aerosil 200[®])

Abb. 5.134: Aerosil 200[®]-Agglomerate auf Maisstärke (4,0% Aerosil 200[®])

Konzentration [%]	Anzahl der Agglomerate/16µm ²	DCIRCLE [nm]	Maximaler DCIRCLE [nm]	Belegte Fläche [%]
0,2	39±4	89±43	402	2
0,5	85±20	102±52	464	5
1,0	107±7	105±53	415	7
2,0	110±13	125±92	1141	12
4,0	112±19	142±98	1122	16

Tab. 5.20: Ergebnisse der Bildanalyse: Aerosil 200[®] verschiedener Konzentration (m/m) in Maisstärke (2 Min. Mischzeit); Die Unterschiede des DCIRCLE bei 0,5% und 1% sind nicht signifikant. Anzahl der Messwerte für die Ermittlung des DCIRCLE = Agglomerat-Anzahl/16µm²·Anzahl der ausgewerteten Bilder (±4)

Mit der 1%igen Zugabe von Aerosil 200[®] ist die minimale Zugspannung erreicht, bei der Zugabe von 2% ist ein signifikanter Wiederanstieg zu verzeichnen. Eine weitere Erhöhung der Konzentration von 2 auf 4% korreliert nahezu mit einer Verdoppelung der Zugspannung.

Obwohl die REM-Bildfolge Abb. 5.132-Abb. 5.134 eine weiterhin steigende Belegung zeigt, verschlechtert sich ab 1%igem Zusatz die Fließeigenschaft. Auf den ersten Blick steht dies im Widerspruch zu den Ergebnissen der vorangegangenen Messungen. Dort führt, solange die adsorbierten Agglomerate noch als getrennte Einheiten vorliegen, eine steigende Belegungsdichte zu einer niedrigeren Zugspannung. Im Unterschied hierzu geht in den vorliegenden Versuchen jedoch eine steigende Belegung mit einer signifikant steigenden Agglomeratgröße einher. Mit zunehmender Aerosil 200[®]-Konzentration funktioniert also die Zerkleinerung der Agglomerate aufgrund des hohen Nanomaterial-Zusatzes und der kurzen Mischzeit nur unzureichend. Es scheint, dass ab

einer 7%igen Belegung^{XXII}, die weit von der ermittelten optimalen Belegungsdichte für den 0,2%igen Aerosil 200[®]-Zusatz entfernt ist, die Kontaktfläche zwischen zwei Maisstärkepartikeln wieder ansteigt (vgl. Tab. 5.14/S. 79, Tab. 5.20/S. 98). Hierfür ist die enorme Größe der Agglomerate von ca. 130nm verantwortlich. Der gemessene maximale DCIRCLE ist nun sprunghaft von ca. 420nm auf 1140nm angestiegen (vgl. Tab. 5.20, S. 98). Anhand Abb. 5.135 kann man sich gut vorstellen, dass beim Kontakt zweier mit großen Agglomeraten belegten Oberflächen eine erhöhte Kontaktfläche zustande kommt: Zusätzlich zu den Kontakten zwischen Maisstärke und Agglomeraten werden Kontakte zwischen den großen Agglomeraten selbst ausgebildet. Dabei nimmt die Wahrscheinlichkeit für Kontakte dieser Art mit steigender Belegungsdichte zu. Daher sind nun erhöhte Van-der-Waals-Kräfte wirksam.

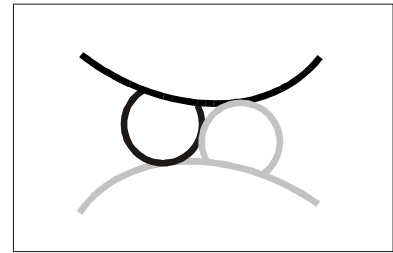


Abb. 5.135: Kontakt zweier Trägerpartikel mit jeweils einem großen Agglomerat

In Diagramm 5.35 erkennt man folgenden Sachverhalt: Obwohl ausreichend desorbiertes Material vorhanden ist, steigt die Anzahl der adsorbierten Agglomerate nur anfangs rasch an. Sie nähert sich schnell asymptotisch einem Grenzwert. Dies bedeutet, dass für die vorliegende Agglomeratgröße schon bei 7% belegter Fläche^{XXII} nicht mehr ausreichend Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen.

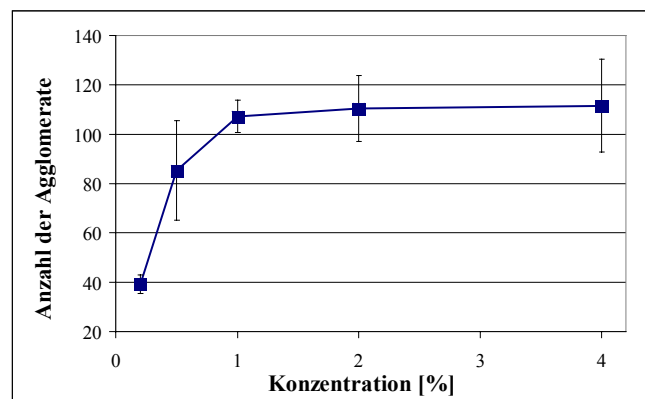


Diagramm 5.35: Anzahl der adsorbierten Agglomerate in Abhängigkeit von der Konzentration des Aerosil 200[®] (vgl. Tab. 5.20, S. 98)

Diese Versuchsreihe zeigt, wie wichtig es ist, eine optimale Konzentration an Fließregulierungsmittel zu bestimmen. Allgemeine Vorschläge, bis zu 3% an Fließregulierungsmittel zuzusetzen, können den vorliegenden Ergebnissen zufolge die optimale fließverbessernde Wirkung durchaus schon überschreiten.^[81] Die Erklärung der unterschiedlichen Zugspannungen bei Variation der Konzentration des Fließverbesserers zeigt sich stimmig mit der Arbeitshypothese, dass allein Größe und Belegungsdichte der Agglomerate die fließregulierende Wirkung bestimmen. Die Zugspannung kann nur dann mit immer dichterem Belegung weiter gesenkt werden, wenn die Kontaktfläche zwischen zwei Partikeln nicht wieder ansteigt.

^{XXII} Konzentration: 1%

5.7.2 Einfluss der Strukturmodifizierung

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Strukturmodifizierung eines Nanomaterials auf die Größe der Agglomerate und deren Belegung einer Oberfläche untersucht. Verändert sich damit die fließregulierende Wirkung des Nanomaterials?

5.7.2.1 Zugspannungsergebnisse

Als zukunftsweisende Substanz im Bereich der Fließverbesserung wird ein strukturmodifiziertes Aerosil R 972[®] untersucht, welches sich derzeit in der Entwicklung befindet.^[65] Dieses wird hinsichtlich seiner Effizienz als Fließregulierungsmittel mit seiner ursprünglichen Form verglichen. Diagramm 5.36 zeigt die Zugspannungen, die sich durch die Zumischung des originalen Aerosil R 972[®] sowie seines strukturmodifizierten Pendantes zu Maisstärke ergeben.

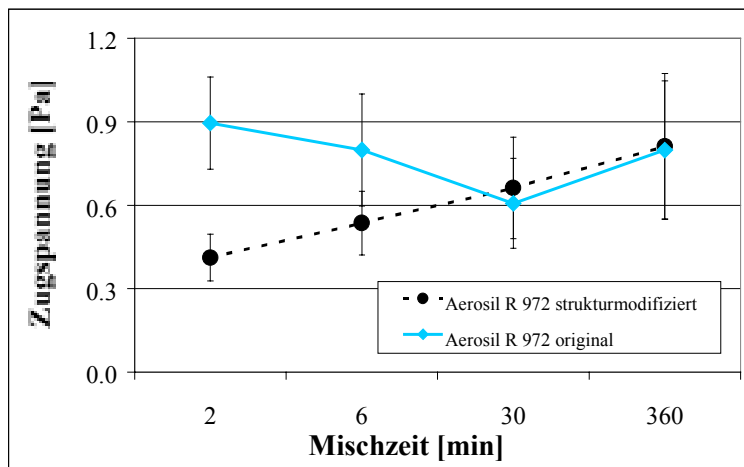


Diagramm 5.36: Zugspannung von 0,2% (m/m) Aerosil R 972[®] Original / Aerosil R 972[®] strukturmodifiziert in Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischzeit (vgl. Tab. 5.21)^{XXIII}

Diagramm 5.36 zeigt, dass für das Originalprodukt nach 30minütiger Mischzeit das Minimum der Zugspannung erreicht ist. Bei weiterem Mischen steigt die Zugspannung wieder an.

Das strukturmodifizierte Produkt zeichnet sich durch drei Besonderheiten aus:

- Erstens wirkt sich bei ihm - als einzigem aller untersuchten Nanomaterialien - eine Verlängerung der Mischzeit ab 2 Minuten in einer signifikant steigenden Zugspannung aus.
- Zweitens erweist sich seine Strukturmodifizierung hinsichtlich der Fließregulierung bei kurzen Mischzeiten als effektiv: Trotz des Wiederanstiegs der Zugspannung nach 2 Minuten senkt das modifizierte Produkt die Zugspannung bis einschließlich 6 Minuten stärker herab als das nicht modifizierte Produkt.

^{XXIII} Die Abszisse ist nicht linear skaliert.

- Drittens sind die Unterschiede der mit den beiden Nanomaterialien erzielten Zugspannungen ab 30minütiger Mischzeit nicht mehr signifikant. Der Effekt der Strukturmodifizierung scheint also mit zunehmender Mischdauer verloren zu gehen.

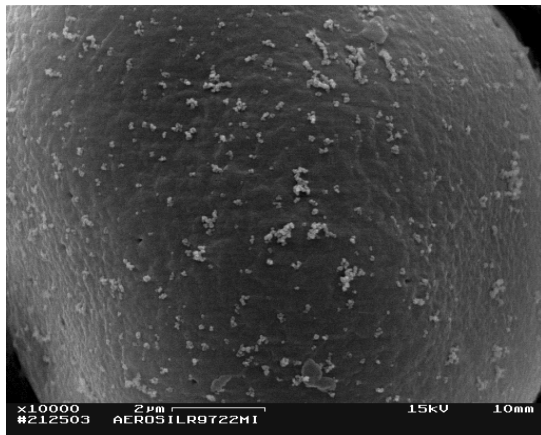
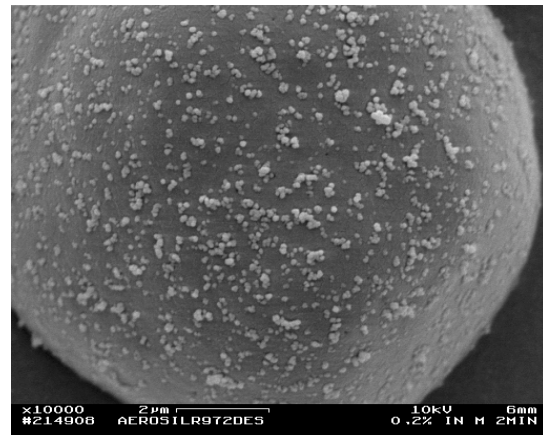
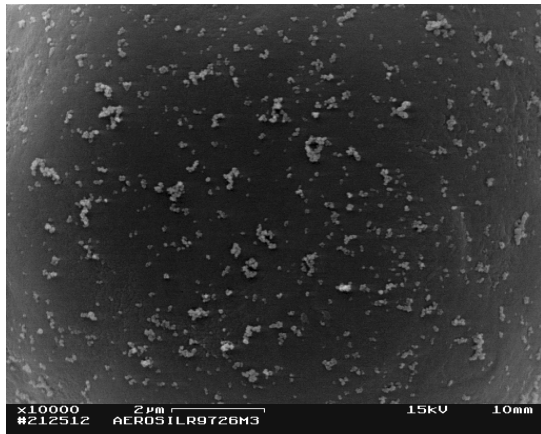
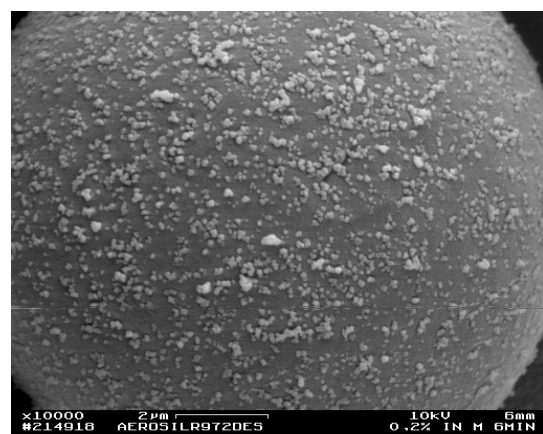
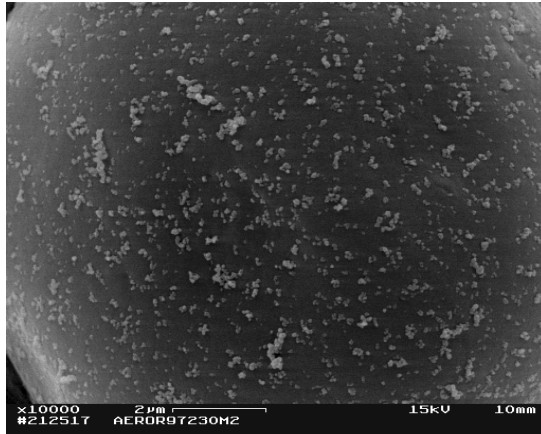
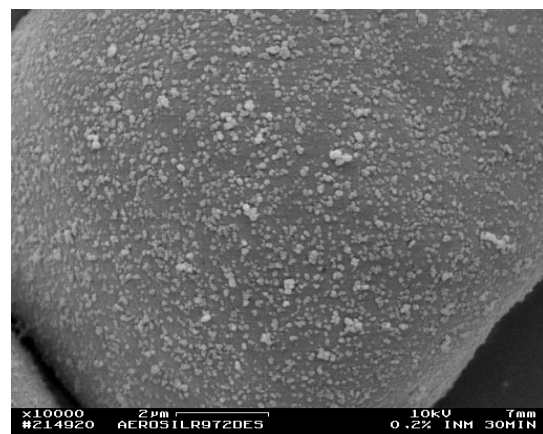
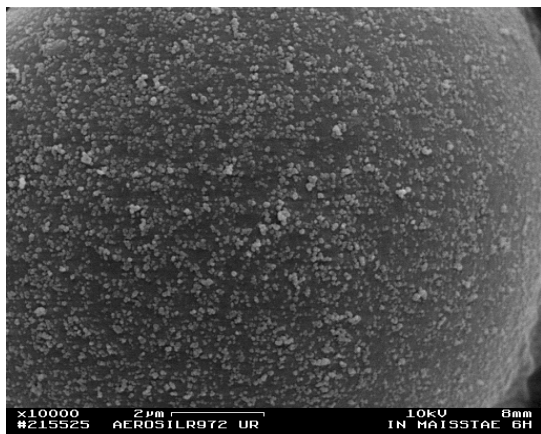
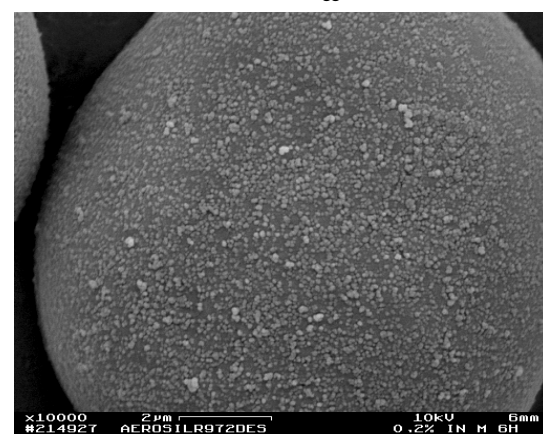
Mischzeit [min]	Zugspannung [Pa]		Zugspannungsreduktion reiner Maisstärke [%]	
	Original	strukturmodifiziert	Original	strukturmodifiziert
2	0,90±0,17	0,41±0,08	96,7	98,5
6	0,80±0,20	0,54±0,11	97,0	98,0
30	0,61±0,16	0,66±0,18	97,7	97,5
360	0,80±0,25	0,81±0,26	97,1	97,0

Tab. 5.21: Zugspannung und Standardabweichung von 0,2% (m/m) Aerosil R 972[®] Original / Aerosil R 972[®] strukturmodifiziert in Maisstärke (2, 6, 30 und 360 Min.)^{XXIV} sowie deren Zugspannungsreduktion reiner Maisstärke

Zur detaillierten Analyse der Ergebnisse werden REM-Aufnahmen herangezogen. Die Daten der dazugehörigen bildanalytischen Auswertung befinden sich in Tab. 5.22 (vgl. S. 103).

Abb. 5.136-Abb. 5.139 zeigen die Agglomerate des Originalprodukts auf der Oberfläche der Maisstärke. Die sinkenden Zugspannungen von 2 auf 30 Minuten können mit einer von 74 auf 322 steigenden Zahl an adsorbierten Agglomeraten/16µm² erklärt werden (vgl. Tab. 5.22, S. 103). Bei einer Mischzeit von 30 Minuten erzeugt eine optimale Belegung der Oberfläche mit Agglomeraten ein Minimum der Zugspannung. Wie schon für den Fall steigender Konzentration von Aerosil 200[®] festgestellt, ist die optimale Belegungsdichte auch hier sehr gering. Beide Male ist sie niedriger als die im Langzeitmischversuch ermittelte optimale Belegung für Aerosil 200[®] (vgl. Tab. 5.14/S. 79, Tab. 5.20/S. 98). So scheint auch im vorliegenden Fall die Größe der Agglomerate der Parameter zu sein, der eine optimale Belegungsdichte für eine minimale Zugspannung begrenzt. Am jeweiligen Zugspannungs-Minimum sind die Agglomerate des Aerosil R 972[®] Original mit durchschnittlich 82nm deutlich größer als die des Aerosil 200[®] mit 50nm (vgl. Tab. 5.14/S. 79, Tab. 5.22/S. 103). Bedingt durch die großen Agglomerate und die weiter zunehmende Belegungsdichte steigt ab 30minütiger Mischzeit die Kontaktfläche zwischen zwei Maisstärkepartikeln wieder an; die Zugspannung nimmt zu.

^{XXIV} Die Unterschiede der Zugspannungen bei Verwendung von Aerosil R 972[®] Original und Aerosil R 972[®] strukturmodifiziert sind jeweils bei 30 und 60 Minuten statistisch nicht signifikant.

Abb. 5.136: Aerosil R 972[®] Original-Agglomerate auf MaisstärkeAbb. 5.140: Aerosil R 972[®] strukturmodifiziert-Agglomerate auf MaisstärkeAbb. 5.137: Aerosil R 972[®] Original-Agglomerate auf MaisstärkeAbb. 5.141: Aerosil R 972[®] strukturmodifiziert-Agglomerate auf MaisstärkeAbb. 5.138: Aerosil R 972[®] Original-Agglomerate auf MaisstärkeAbb. 5.142: Aerosil R 972[®] strukturmodifiziert-Agglomerate auf MaisstärkeAbb. 5.139: Aerosil R 972[®] Original-Agglomerate auf MaisstärkeAbb. 5.143: Aerosil R 972[®] strukturmodifiziert-Agglomerate auf Maisstärke2
M
I
N
U
T
E
N6
M
I
N
U
T
E
N30
M
I
N
U
T
E
N360
M
I
N
U
T
E
N

Mischzeit [min]	Anzahl der adsorbierten Agglomerate		Größe der adsorbierten Agglomerate [nm]	
	Original	strukturmodifiziert	Original	strukturmodifiziert
2	74±18	171±9	117±60	137±71
6	116±20	239±32	107±67	115±58
30	322±7	365±23	82±50	99±53
360	692±81	773±176	77±50	79±46

Tab. 5.22: Ergebnisse der Bildanalyse: 0,2% (m/m) Aerosil R 972[®]Original / Aerosil R 972[®]strukturmodifiziert in Maisstärke (2, 6, 30 und 360 Min.); Der Unterschied der Durchmesser der Agglomerate der beiden Aerosile ist bei 360 Min. nicht signifikant. Anzahl der Messwerte für die Ermittlung des DCIRCLE = Agglomerat-Anzahl/16µm²·Anzahl der ausgewerteten Bilder (±4)

Nun werden die Zugspannungen analysiert, die durch Zumischung des strukturmodifizierten Produkts verursacht werden. Grundsätzlich kann man feststellen: Die Strukturmodifizierung wirkt sich positiv auf die Geschwindigkeit der Adsorption aus (vgl. Abb. 5.140-Abb. 5.143). Das strukturmodifizierte Produkt senkt die Zugspannung daher bis einschließlich 6 Minuten stärker als das Originalprodukt.

Die Zugspannung steigt jedoch schon nach 2 Minuten - d.h. wesentlich früher als beim Originalprodukt - wieder an. Wie für das originale muss auch für das strukturmodifizierte Nanomaterial die enorme Größe der Agglomerate zur Erklärung herangezogen werden (vgl. Tab. 5.22).

Im oberen Abschnitt konnte die Auswirkung der Strukturmodifizierung auf die Anzahl der adsorbierbaren Agglomerate gezeigt werden. Nun sollen Aussagen über die Auswirkung auf ihre Größe, Stabilität und Form getroffen werden.

Interessant ist, dass die mittlere Größe der adsorbierten strukturmodifizierten Agglomerate nach 2 Minuten signifikant über der mittleren Größe der adsorbierten Partikel des unbehandelten Produkts liegt (vgl. Tab. 5.22). Demnach wird nicht das adsorbierbare Material zerkleinert, sondern nur große, frei vorliegende Agglomerate. Dies weist darauf hin, dass die adsorbierbaren Einheiten relativ stabil sind und durch die Strukturmodifizierung unbeeinflusst bleiben. Zudem belegen konstante Formfaktoren sowohl des Original- als auch des strukturmodifizierten Produkts von 0,50-0,57, dass die adsorbierten Agglomerate ihre hochverzweigte Struktur nicht verlieren. D.h. die Strukturmodifizierung beeinflusst nachweislich nur die Anzahl der adsorbierbaren Einheiten, nicht jedoch ihre Größe, Stabilität und Form.

Neben den genannten Aspekten soll auch die Effektivität der Strukturmodifizierung beurteilt werden. Die jeweils ähnliche Anzahl an Agglomeraten des strukturmodifizierten und des Originalprodukts nach 30 Minuten und nach 6 Stunden erklärt die statistisch nicht unterscheidbaren Ergebnisse (vgl. Tab. 5.22, S. 103). Dies führt zu dem Schluss, dass die Strukturmodifizierung eine Zerkleinerung der Agglomerate vorweg nimmt. Für das Originalprodukt wird ein ähnliches Ausmaß der Zerkleinerung erst im Laufe des Mischvorgangs erreicht.

Die Auswirkung der Strukturmodifizierung des Nanomaterials auf die Zugspannung der reinen Maisstärke lässt sich somit stimmig mit der Arbeitshypothese über die Größe der Agglomerate und deren Anordnung auf der Oberfläche des Trägermaterials erklären.

5.7.2.2 Auswirkung auf Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit

Die Wirksamkeit des Aerosil R 972[®]_{strukturmodifiziert}, d.h. die größtmögliche Absenkung der Zugspannung, ist bei einer weitaus geringeren Belegungsdichte als bei Aerosil 200[®] erreicht. Dies liegt an seinen großen, relativ schwer zerstörbaren Agglomeraten. Sie limitieren durch ihre Größe die minimal erreichbare Zugspannung. Diese Begrenzung hat scheinbar folgende Ursache: Die Kontaktfläche zwischen zwei mit Agglomeraten besetzten Maisstärkepartikeln steigt durch die weiter steigende Belegung schon nach 2minütigem Mischen wieder an.

Das oben genannte Minimum kann nur mit kleineren Agglomeraten - die dichter angeordnet werden können, ohne dass ihre Kontaktfläche steigt - weiter herabgesetzt werden. Diese können im Aerosil R 972[®]_{strukturmodifiziert} aufgrund der stabilen adsorbierten Agglomerate während des Mischens jedoch nicht erzeugt werden. Die durch Mischen nicht mehr veränderbare Größe der Agglomerate ist demnach der begrenzende Faktor der Wirksamkeit eines Fließregulierungsmittels.

Leistungsfähigkeit und Wirksamkeit eines Fließverbesserers sind - ähnlich wie bei Emulgatoren - zwei voneinander unabhängige Größen.^[100] Obwohl die Wirksamkeit des Aerosil R 972[®]_{strukturmodifiziert} geringer ist als die des Aerosil 200[®], zeichnet es sich durch eine hervorragende Leistungsfähigkeit aus. Es setzt die Zugspannung nach 2minütiger Mischzeit um 99% herab. Dasselbe Ergebnis erreicht Aerosil 200[®] erst nach 3 Stunden.

Im Vergleich mit Aerosil R 972[®]_{Original} steigert die Strukturmodifizierung sowohl die Leistungsfähigkeit als auch die Wirksamkeit des Materials. Dies äußert sich in schneller adsorbierbaren Einheiten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden: Die Belegungsdichte bestimmt die Leistungsfähigkeit eines Fließregulierungsmittels. Die Belegungsdichte für eine minimale Zugspannung wiederum wird durch die Größe der Agglomerate begrenzt. Damit legt die Agglomeratgröße die Wirksamkeit eines Fließverbesserers fest.

5.8 Modell zur Fließregulierung

Wie stark die Zugspannung reduziert wird, hängt bei allen untersuchten Nanomaterialien - wie bereits erwähnt - von der Dichte der Oberflächenbelegung ab. Das Zugspannungs-Minimum, das der Wirksamkeit entspricht, ist wiederum unmittelbar von der Größe der adsorbierten Agglomerate abhängig. Es ist durch eine für jedes fließverbessernde Nanomaterial spezifische optimale Belegungsichte gekennzeichnet.

Diese Überlegungen basieren auf der Versuchsauswertung der vorliegenden Arbeit und ermöglichen die Entwicklung eines Modells zur Charakterisierung von Fließregulierungsmitteln. Dieses verbindet Zugspannung, Belegungsichte des Trägermaterials sowie Wirksamkeit des Fließverbesserers miteinander. In Diagramm 5.37 werden die Ergebnisse anhand dreier Fließverbesserer veranschaulicht.

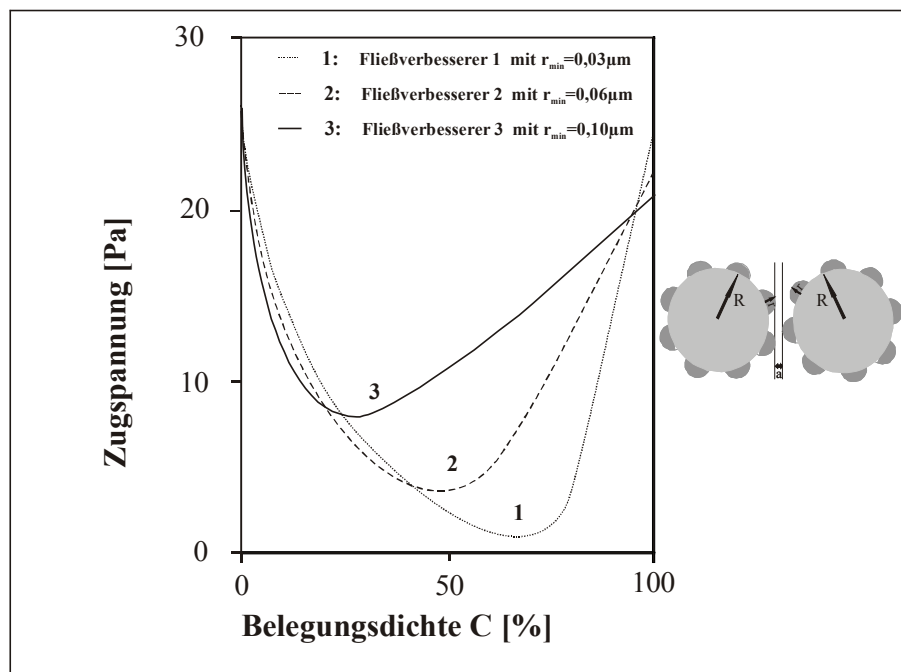


Diagramm 5.37: Zugspannung als Funktion der Belegungsichte der Oberfläche eines Trägermaterials mit verschiedenen Fließverbesserern; r_{\min} charakterisiert den Radius der halb-kugelförmigen Partikel des Fließverbesserers am Zugspannungs-Minimum.

Der Anfangspunkt der Kurven ist für alle drei Fließverbesserer identisch, da es sich um die Zugspannung des unbelegten Trägermaterials handelt. Wenn ein hochdisperser Fließverbesserer zugemischt wird, steigt die Belegung des Trägermaterials im Verlauf des Mischprozesses durch Zerkleinerung der Agglomerate an. Die Kurvenverläufe sind in diesem Bereich für jeden Fließverbesserer ähnlich, da die steigende Belegungsichte die Abnahme der Zugspannung bis zum Minimum bestimmt: Die Zugspannungskurve, die durch den größeren Fließverbesserer verursacht wird, liegt nur unwesentlich unter den Kurven der kleineren Fließverbesserer. Verantwortlich sind größere Agglomerate, die bei gleicher Belegungsichte wie mit kleineren Agglomeraten

Maisstärke-Maisstärke-Kontakte bereits vermeiden (vgl. Beispiel Aerosil 300[®] / Aerosil OX 50[®]: S. 56).

In ihren Zugspannungs-Minima unterscheiden sich die drei Fließverbesserer aufgrund ihrer verschieden großen Agglomerate hingegen gravierend voneinander: Je kleiner hier die Rauigkeiten sind, desto höher ist die dazugehörige Belegungsdichte. Entsprechend größer ist die maximale Reduktion der Zugspannung, d.h. ihre Wirksamkeit.

Der Wiederanstieg der Zugspannungen verläuft für die diversen Nanomaterialien ebenfalls unterschiedlich: Der Film aus Fließverbesserer erhöht die Masse des ursprünglichen Partikels. Damit ist aufgrund des ausschlaggebenden Verhältnisses von Haftkraft zu Gewichtskraft die Zugspannung der Reinsubstanz nur annähernd erreicht. Ein Film aus Nanomaterial mit Partikeln kleineren Durchmessers erhöht die Masse weniger stark. Deshalb wird sein Ergebnis bei 100%iger Belegung weniger stark von der ursprünglichen Zugspannung der Reinsubstanz abweichen als bei Trägerpartikeln, die mit einem dickeren Film aus Nanomaterial gleicher Dichte umhüllt sind.

Da die Adsorption der Agglomerate einer Isotherme nach Freundlich folgt, sollte sowohl der absteigende als auch der wieder ansteigende Ast der Kurvenverläufe mit einer Potenz-Funktion beschrieben werden können.

Parallelen zum Rumpf'schen Kugel-Platte-Modell werden ersichtlich (vgl. Diagramm 2.3, S. 10). In seinem Modell liegen die Minima der Haftkräfte, die durch eine verschieden große Rauigkeit auf verschieden großen Trägermaterialien erzeugt werden, auf einer Geraden. Mit steigendem Radius der Trägerkugel werden die minimal erzielbaren Haftkräfte größer. Diese Minima werden mit größeren Rauigkeitsradien erreicht.

Da die Annahme einer einzigen Rauigkeit mittig im Kontaktbereich für reale Systeme nicht umfassend genug ist, wird im vorliegenden Modell die Belegungsdichte miteinbezogen. Mit dem neu erarbeiteten Modell gelingt ein Übergang auf reale Systeme. Die Verbindungslinie der Minima charakterisiert hier die Wirksamkeit der verschiedenen Fließverbesserer. Es ist zu prüfen, ob die Zugspannungs-Minima analog zu den Haftkraftminima im Rumpf-Modell auf einer Geraden liegen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Zugspannungs-Minima für drei Substanzen ermittelt: Aerosil 200[®], Aerosil R 972[®]_{Original} und Aerosil R 972[®]_{strukturmodifiziert}. Die Gültigkeit des Modells wird in nachfolgenden Arbeiten zur Fließregulierung weiter überprüft werden, indem die Minima der noch verbleibenden Fließverbesserer systematisch ermittelt werden. Ein mathematischer Zusammenhang zwischen den Geraden des neu entwickelten Modells und des Rumpf-Modells soll dabei hergestellt werden.

6 Zusammenfassende Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit sind 14 beliebige Nanomaterialien aus verschiedensten Einsatzgebieten auf ihre fließregulierende Wirkung hin untersucht und bewertet worden. Dafür wurden im Turbulamischer binäre Pulvermischungen hergestellt und mittels Zugspannungstester und Analyse von REM-Aufnahmen ausgewertet. Dabei zeigte sich, dass die Fähigkeit eines Stoffes, als Fließregulierungsmittel zu wirken, in erster Linie unabhängig von seiner chemischen Natur ist. Auch seine Primärpartikelgröße erweist sich zur Bestimmung der fließregulierenden Wirkung als nicht aussagekräftig. Vielmehr werden die Agglomerate eines Nanomaterials wie künstliche Rauigkeiten an die Oberfläche des Trägermaterials adsorbiert. Die Arbeitshypothese konnte dadurch bestätigt werden: Die Reduktion der Zugspannung ist allein von zwei Faktoren abhängig:

- von der Größe der Agglomerate des Nanomaterials und
- von der Dichte, mit der diese Agglomerate die Oberfläche des Trägermaterials belegen.

Ein Fließregulierungsmittel ist um so potenter, je kleiner seine Agglomerate sind und je dichter sie auf dem Trägermaterial angeordnet werden können. Theoretisch kann den Ergebnissen zufolge ein „freifließender“ Wirkstoff mit einem identischen Wirkstoff in Nanogröße als Fließverbesserer hergestellt werden. Die Auswirkungen der Einflussfaktoren wie

- die spezifische Oberfläche,
- die Oberflächenbeschaffenheit,
- die chemisch-physikalischen Eigenschaften wie Hydrophobie / Hydrophilie,
- die elektrostatische Aufladbarkeit und
- die Struktur

können wie folgt zusammengefasst werden: Sie bestimmen die innerhalb eines Agglomerats wirksamen Kräfte (Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, formschlüssige Bindungen). Können diese schnell überwunden werden, lassen sich die Agglomerate leicht zerkleinern. Somit belegen sie die Oberfläche des Trägers dicht und senken die Zugspannung dementsprechend stark ab. Da in hydrophoben Produkten keine Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, sondern nur Van-der-Waals-Kräfte die Agglomerate aufbauen, setzen diese Produkte die Zugspannung insgesamt schneller und stärker herab als hydrophile Produkte.

Es hat sich herausgestellt, dass der Mischvorgang neben der homogenen Verteilung des Nanomaterials zusätzlich eine Zerkleinerung der Agglomerate der hochdispersen Substanzen bewirkt. Dabei agieren die groben Trägerpartikel wie Kugeln in einer Kugelmühle, die hochdispersen Substanzen wie das zu zerkleinernde Gut. Daher steigt die Belegung des Trägermaterials während des Mischvorgangs an. Die Zugspannung sinkt.

Nach Rumpf reduzieren Rauigkeiten die interpartikulären Haftkräfte. Mit der vorliegenden Arbeit wird nachgewiesen, dass dieser Ansatz auch auf den Wirkmechanismus von Fließverbesserern übertragbar ist. Fließregulierungsmittel bewirken als künstliche Oberflächenrauigkeiten eine Verringerung der Kontaktfläche und eine Vergrößerung des Abstands zwischen zwei Partikeln. Dies führt zur Abnahme der Van-der-Waals-Kräfte. Der Versuch, die Wirkungsweise eines Fließverbesserers über den Kugellager-Effekt zu erklären, ist daher abzulehnen.

Da der Ansatz von Rumpf mit einer Rauigkeit mittig im Kontaktbereich für reale Systeme nicht umfassend genug ist, konzentriert sich die vorliegende Arbeit besonders auf die tatsächliche Dichte der Belegung des Trägermaterials mit fließregulierenden Partikeln. Rechnerisch kann mit dem 3-Rauigkeiten-Modell begründet werden, warum die Belegungsdichte von besonderer Bedeutung ist.

Zur Charakterisierung der fließregulierenden Wirkung eines Nanomaterials werden zwei neue Begriffe eingeführt: Leistungsfähigkeit und Wirksamkeit.

Leistungsfähigkeit gibt an, wie schnell interpartikuläre Haftkräfte durch einen Fließverbesserer verringert werden.

Wirksamkeit eines Fließregulierungsmittels steht für die maximale Absenkung der Zugspannung, die mit einem Fließregulierungsmittel definierter Konzentration überhaupt möglich ist.

Um diese maximal mögliche Absenkung der Zugspannung (\triangle Wirksamkeit) durch 0,2% (m/m) Aerosil 200[®] zu ermitteln, wurde die Mischzeit stufenweise auf 72 Stunden erhöht.

Mit diesem Zusatz von Aerosil 200[®] können durch die Variation der Mischzeit diverse Fließeigenschaften erzeugt werden. Die Fließeigenschaft verbessert sich, bis nach 6-12-stündigem Mischen ein Optimum erreicht wird. Dort ist die Zugspannung der reinen Maisstärke durch das Aerosil 200[®] um 99% verringert. Die Wirksamkeit des Aerosil 200[®] ist demnach sehr hoch, die Leistungsfähigkeit jedoch schlecht. Mit verlängerter Mischzeit erhöht sich die Zugspannung wieder bis nahezu auf den ursprünglichen Wert reiner Maisstärke.

Aufgrund des in der vorliegenden Arbeit bereits erläuterten Kugelmühlen-Effekts der Maisstärkepartikel werden die Agglomerate der hochdispersen Substanz mit steigender Mischzeit immer weiter zerstört. Die Belegung der Oberfläche der Maisstärke mit Agglomeraten steigt. Sie erweist sich als die Größe, welche die Zugspannung unmittelbar beeinflusst: Die Belegungsdichte ist vor dem Erreichen der minimalen Zugspannung zu gering. Neben Maisstärke-Agglomerat-Maisstärke-Kontakten sind noch Maisstärke-Maisstärke-Kontakte möglich. Bei einer Mischzeit von 6 bis 12 Stunden wird eine für die Fließeigenschaft der binären Mischung optimale Belegungsdichte erzielt. Diese verursacht eine geringste Kontaktfläche, indem die ehemaligen Mais-

stärke-Agglomerat-Maisstärke-Kontakte ausschließlich durch Agglomerat-Agglomerat-Kontakte ersetzt werden. Sobald die Belegungsdichte mit andauerndem Mischen noch weiter ansteigt, steigt auch die Zugspannung wieder an. Nach 72stündiger Mischzeit erreicht sie nahezu den Ausgangswert der Zugspannung reiner Maisstärke. Die Maisstärke ist nun mit einem Film aus Aerosil 200[®] überzogen. Ein neues Partikelchen mit dem Radius $R+d$ wurde erzeugt. Der neue Radius setzt sich aus dem Radius des ursprünglichen Trägerpartikels R und dem Durchmesser d des Aerosil 200[®]-Films zusammen. Die Kontaktfläche zwischen zwei Partikeln steigt jetzt wieder an, weil sich nun die Filme aus Aerosil 200[®] berühren. Auch dies ist stimmig mit der Arbeitshypothese: Die Fähigkeit eines Fließverbesserers, als Oberflächenrauigkeit zu wirken, geht verloren, sobald ein kontinuierlicher Film aus Nanomaterial gebildet wird.

Es gelingt, die Belegung der Maisstärke mit Aerosil 200[®] in vier Phasen einzuteilen. Den Phasen können definierte Mischzeiten zugeordnet werden.

Phase I:	Maisstärke-Maisstärke-Kontakte	<	1	Minute
Phase II:	Maisstärke-Agglomerat-Maisstärke-Kontakte	1	bis	180 Minuten
Phase III:	Agglomerat-Agglomerat-Kontakte	360	bis	720 Minuten
Phase IV:	Überzug-Überzug-Kontakte	24	bis	72 Stunden.

In der Phase der optimalen Fließverbesserung liegen Agglomerat-Agglomerat-Kontakte vor. Hierbei ist der Abstand zweier Maisstärkepartikel von einem auf nahezu den doppelten Agglomeratdurchmesser erhöht. Somit ist die Belegungsdichte der Größe der Agglomerate übergeordnet. Über Agglomerat-Agglomerat-Kontakte werden minimale Kontaktflächen zwischen zwei Maisstärkepartikeln erzeugt. Es muss demnach Xie widersprochen werden, der bereits eine Rauigkeit pro Kontaktfläche für ausreichend hält, um eine optimale Reduktion der interpartikulären Haftkräfte zu erzielen.^[28]

Obwohl die eingesetzte Konzentration von nur 0,2% unter der vom Hersteller empfohlenen Konzentration liegt, reicht sie aus, um in Phase IV einen nahezu vollständigen Film zu erzeugen. Mit ihm wird das optimale Fließverhalten überschritten. Die Behauptung von Tawashi, dass eine monpartikuläre Schicht einen optimalen Fließregulierungszusatz darstellt, wurde hiermit widerlegt.^[34] Des Weiteren konnte nachgewiesen werden, dass die Erzeugung dieses Films auf der Oberfläche der Maisstärke mit einem trockenen Mischverfahren möglich ist, obwohl dies andere Autoren bestreiten.^[31,37]

Die vorliegende Arbeit führt die Adsorption des Nanomaterials mit steigender Mischzeit auf eine Adsorptions-Isotherme nach Freundlich zurück.^[104,105] Freundlich beschreibt die Adsorption eines Gases an einen Feststoff mit Hilfe einer Potenz-Funktion. Dabei nimmt ihre Adsorptionswärme logarithmisch mit zunehmender Belegung ab.^[33,104,105] Da die Größe der adsorbierten Agglomerate im Verlauf des Mischprozesses signifikant abnimmt, sinkt auch ihre Adsorptionswärme. Demnach ist eingängig, warum die Adsorption der Agglomerate nach Freundlich und nicht nach Langmuir erfolgt. Nach Langmuir ist nämlich die Adsorptionswärme unabhängig von der Belegung.^[105]

Neben der Erfassung der Oberflächenbelegung gelingt es, den Film aus Aerosil nach 72stündiger Mischzeit näher zu charakterisieren: Es sind überwiegend nach außen gewölbten Stellen der Maisstärke mit Nanomaterial belegt. Dort erfolgt während des Mischvorgangs die Zerkleinerung der Agglomerate. Offensichtlich spielen für das Fließverhalten nur die Reibungsflächen, also die konvexen Areale, eine Rolle. Auch die theoretischen Berechnungen ergeben, dass 0,2% (m/m) Aerosil nur ausreicht, die Maisstärke zu 68% zu belegen. Aus dem Vergleich zwischen der theoretischen Berechnung und der Bildauswertung kann letztlich geschlossen werden, dass die Schichtdicke des Films aus Aerosil 200[®] an den nach außen gewölbten Arealen ungefähr der Primärpartikelgröße entspricht. Bi- und Polyschichten sind mit dem genannten Zusatz an Aerosil nicht möglich.

Um die unbekannte Größe der konkaven Bereiche zu eliminieren, wird die Modellsubstanz Polystyrol herangezogen. Die Analyse von REM-Aufnahmen lässt zwei Schlüsse zu:

- Polystyrol zerkleinert aufgrund der größeren konvexen Fläche die Agglomerate schneller als Maisstärke.
- Die theoretischen Berechnungen werden bestätigt: 0,2% Aerosil 200[®] sind nicht ausreichend, die Oberfläche eines ideal kugelförmigen Trägers vollständig zu belegen.

Die interpartikulären Haftkräfte werden in dieser Arbeit mittels Zugspannungstester charakterisiert. Hierbei ist es wichtig, ob von der Zugspannung auf die Fließfähigkeit eines Schüttguts nach Jenike geschlossen werden darf. Dazu werden charakteristische 0,2%ige Aerosil 200[®]-Maisstärke-Gemische auf ihre Fließfähigkeit mittels Ring-Scherzelle überprüft. Das Ergebnis zeigt eine direkte Übereinstimmung von Fließfähigkeiten und Zugspannungen.

Neben unterschiedlicher fließregulierender Wirkung der verschiedenen Nanomaterialien konnte auch eine Veränderung der Porosität der jeweiligen Gemische festgestellt und erklärt werden: Die Porosität eines Schüttguts hängt von den interpartikulären Kräften sowie von außen angreifenden Kräften ab (Gleichgewicht). Es konnte gezeigt werden, dass verminderte interpartikuläre Haftkräfte eine dichtere Anordnung der Pulverpartikel im Messgefäß erlauben. Folglich bedingt diese dichtere Anordnung auch eine dichtere Belegung des Messkörpers mit Pulver. Zudem taucht bei den Zugspannungsmessungen der Messkörpers tiefer ins Pulverbett ein, wenn ein Schüttgut geringere Haftkräfte aufweist als ein zweites. Während es sich beim Parameter Porosität um einen statischen Ausgangszustand handelt, lässt der Parameter Eintauchtiefe Aussagen über die Komprimierbarkeit zu. Es handelt sich hierbei um einen dynamischen Prozess.

Die Messung der drei Parameter Porosität, Messkörperbelegung und Eintauchtiefe des Messkörpers bietet zeit- und kostensparende Ansätze, die relative Fließeigenschaft eines Gemischs zu beurteilen.

Porosität, Messkörperbelegung und Eintauchtiefe werden unmittelbar von der Anzahl der adsorbierten Agglomerate bestimmt. Deshalb beschreibt auch hier eine Adsorptions-Isotherme nach Freundlich den funktionellen Zusammenhang zwischen ihnen und der Mischzeit sehr gut.

In den bisherigen Versuchen wurde die Konzentration des Fließregulierungsmittels konstant gehalten. Wenn ein Fließverbesserer als Oberflächenrauigkeit wirkt, sollte sich eine Veränderung seiner Konzentration auch auf sein fließregulierendes Potenzial auswirken. Es zeigte sich tatsächlich, dass mit zunehmender Konzentration mehr adsorbierbares Material zur Verfügung steht. Das Material wurde jedoch immer unzureichender zerkleinert. Die Größe der adsorbierten Agglomerate stieg. Bei 2minütiger Mischzeit wurde schließlich ein 1%iger Zusatz an Aerosil 200[®] als optimal ermittelt. Übereinstimmend mit den bisherigen Ergebnissen kann auch hier über die Kontaktfläche zwischen den Partikeln argumentiert werden: Die Kontaktfläche zwischen den Partikeln sinkt bis zum optimalen Zusatz. Nach seiner Überschreitung steigt sie wieder an. Daher steigt auch die Zugspannung.

Kann die Effektivität eines Nanomaterials als Fließregulierungsmittel durch Strukturmodifizierung gesteigert werden? Der Vergleich des Originalprodukts Aerosil R 972[®] mit seinem strukturmodifizierten Pendant zeigt, dass die Frage mit ja beantwortet werden kann.

Die untersuchte Strukturmodifizierung erweist sich jedoch lediglich bei kurzen Mischzeiten als effektiv. Schneller als beim Originalprodukt steht eine größere Anzahl adsorbierbarer Agglomerate zur Verfügung. Dies äußert sich in signifikant niedrigeren interpartikulären Haftkräften. Ab 30minütigem Mischen weisen sowohl die Originalsubstanz als auch das strukturmodifizierte Pro-

dukt einen ähnlichen Zerkleinerungsgrad der Agglomerate auf. Die erzielten Zugspannungen unterscheiden sich ab diesem Zeitpunkt nicht mehr. Daher nimmt die Strukturmodifizierung folglich eine Zerkleinerung der Agglomerate nur vorweg.

Gleichzeitig dient das strukturmodifizierte Nanomaterial als Beispiel dafür, dass optimale Mischzeiten sehr schnell überschritten werden können. Nach 6minütigem Mischen ist die Zugspannung des Gemischs bereits signifikant höher als nach 2 Minuten. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Größe der adsorbierten Agglomerate aufgrund ihrer verzweigten Strukturen im fortdauernden Mischprozess relativ stabil bleibt. Da die Belegungsdichte mit fortdauerndem Mischen wächst, erzeugen die großen Agglomerate schon nach 6 Minuten eine größere Kontaktfläche beim Berühren zweier Partikel als nach 2 Minuten. So ist es mit einer weitaus geringeren Belegungsdichte als beim Aerosil 200[®] möglich, die optimale Zugspannung zu überschreiten. Aus diesen Ergebnissen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

Je kleiner die Agglomerate sind, desto dichter ist ihre Belegung, die zu optimaler Reduktion der Zugspannung führt. Umso größer wiederum ist die maximale Absenkung der Zugspannung.

Alle Versuche dieser Arbeit bestätigen, dass ein Fließregulierungsmittel als Oberflächenrauigkeit wirkt. Seine Wirkung wird ausschließlich von zwei Faktoren bestimmt:

- von der Größe der an den Schüttgutpartikeln anhaftenden Agglomerate des Fließregulierungsmittels und
- von der Dichte, mit der diese Agglomerate die Oberflächen der Schüttgutpartikel belegen.

Das Zusammenspiel der Ergebnisse dieser Arbeit ermöglicht die Entwicklung eines Modells zur Fließregulierung. Es stellt den Zusammenhang von Zugspannung, Belegungsdichte und Wirksamkeit eines Fließregulierungsmittels dar.

7 Summary

In the context of this work 14 randomly chosen nanomaterials from different fields of application have been tested and evaluated according to their improvement of flow properties. In order to do so, binary powder mixtures were produced in a turbula mixer and evaluated by means of a tensile strength tester and the analysis of scanning electron micrographs. It has been shown that the ability of a material to act as a flow conditioner does not primarily depend on its chemical nature. Also its primary particle size does not offer relevant information for determining the effectiveness of a glidant. In fact the agglomerates of a nanomaterial are adsorbed on the surface of the carrier like artificial roughness. The working hypothesis could thus be validated: The reduction of tensile strength only depends on two factors:

- the size of the agglomerates of the nanomaterial and
- the density with which these agglomerates cover the surface of the carrier.

A glidant is the more potent, the smaller its agglomerates are and the denser they cover the carrier. According to these results theoretically a “free flowing” active ingredient could be produced with the identical nano-sized active ingredient as a flow agent. The effects of the influencing factors like

- the specific surface,
- the surface properties,
- the chemical-physical properties like hydrophobia / hydrophilia
- the electrostatic rechargability
- the structure

can be summarized as follows: they determine the forces within an agglomerate (Van-der-Waals-forces, hydrogen bonds, form-fitting bonds). If those can be overcome quickly the agglomerates can be broken up easily. Consequently they cover the surface of the carrier densely and correspondingly they reduce the tensile strength significantly. As no hydrogen bonds are formed in hydrophobic products, only Van-der-Waals-forces build up the agglomerates. On the whole these products lower the tensile strength faster than the hydrophilic products.

It has been shown that the process of blending causes not only the homogeneous distribution of the nanomaterial, but also the breaking up of the agglomerates of the highly dispersive substances. Here the coarse carrier particles act like balls in a ball mill. The coverage of the carrier therefore rises during the blending process. The tensile strength decreases.

According to Rumpf roughness reduces the interparticular forces. In this work it will be demonstrated that this approach can also be transferred to the mechanism of glidants. Glidants acting as an artificial surface roughness cause a reduction of the contact area and an increase in the distance between two particles. This leads to a decrease of the Van-der-Waals-forces. The attempt to explain the mechanism of action of a flow conditioner by means of the ball bearing effect therefore has to be rejected.

As Rumpf's concept of one roughness in the centre of the contact area of two particles is not extensive enough for real systems, this work focuses on the actual coverage density of the carrier with glidant's particles. By means of the 3-roughness-model it could be demonstrated arithmetically why the density coverage is very important.

For the characterisation of the improvement of flow properties by a nanomaterial two new terms are introduced: efficiency and effectiveness.

Efficiency characterizes, how fast interparticular forces are reduced by a glidant.

Effectiveness of a glidant stands for the maximum decrease of tensile strength possible with a flow conditioner of defined concentration.

In order to determine the maximum decrease of tensile strength possible (Δ effectiveness) due to 0,2% (m/m) Aerosil 200[®] the blending time was gradually increased to 72 hours.

With this amount of Aerosil 200[®] diverse flow properties can be produced by this variation of the blending time. The flowing feature of the powder improves until an optimum is reached after 6 to 12 hours of blending. Then the tensile strength of pure corn starch is decreased by 99% by the addition of Aerosil 200[®]. The effectiveness of Aerosil 200[®] is therefore very high, its efficiency, however, very low. With prolonged mixing time the tensile strength rises again to nearly the original level of pure corn starch.

Due to the ball mill effect of the corn starch particles already outlined in this research paper the agglomerates of the highly dispersive substance are further destroyed with prolonged mixing. The coverage of the corn starch surface with agglomerates increases. It proves to be the factor which influences tensile strength directly: The density coverage before reaching minimal tensile strength is too low. Apart from corn starch-agglomerate-corn starch contacts, corn starch-corn starch contacts are also still possible. By increasing the blending time up to 6 to 12 hours an ideal coverage for the flowability of the binary mixture is reached.

This results in the smallest contact area, in which the former corn starch-agglomerate-corn starch contacts are exclusively replaced by agglomerate-agglomerate contacts. As soon as the density of

coverage rises with further blending, the tensile strength also increases again. After 72 hours of blending the original level of tensile strength of pure corn starch is almost reached again. The corn starch is now covered with a film of Aerosil 200[®]. A new particle with the radius $R+d$ was created. The new radius consists of the radius of the original carrier particle R and the diameter of the Aerosil 200[®]-film. The contact area between two particles rises again now because the Aerosil 200[®]-films touch. This is also in accordance with the working hypothesis: The ability of a flow conditioner to act as a surface roughness disappears as soon as a continuous coat of nano-material is created.

It is possible to classify the coverage of the corn starch with Aerosil 200[®] in four phases. Defined blending time can be attributed to these phases:

Phase I:	corn starch-corn starch-contacts	<	1	minute
Phase II:	corn starch-agglomerate-corn starch-contacts	1	up to 180	minutes
Phase III:	agglomerate-agglomerate-contacts	360	up to 720	minutes
Phase IV:	film-film-contacts	24	up to 72	hours.

In the phase of ideal flow improvement agglomerate-agglomerate contacts are present. Here the distance between two corn starch particles is increased from one to nearly twice the agglomerate diameter. Thus the coverage density is superior to the size of the agglomerates. Because of agglomerate-agglomerate contacts a minimal contact area between two corn starch particles is created. This fact disagrees with Xie who considers one roughness in the contact area to be sufficient for an optimal reduction of interparticular forces.^[28]

Although the applied concentration of only 0,2% is below the concentration recommended by the producer, it is sufficient/enough to create a nearly continuous film in Phase IV. Because of the film the ideal flowing feature is passed. Tawashi's claim that a mono-layer is the ideal addition of a flow agent was thus rejected.^[34] It could further be shown that the production of this film on the surface of corn starch is possible in a dry blending process, even though other authors deny this.^[31,37]

This work puts down the adsorption of the nanomaterial with prolonged blending time to an adsorption isotherm according to Freundlich. Freundlich describes the adsorption of a gas on a solid by means of a power function. During this process the heat of adsorption decreases logarithmically with increasing coverage.^[33,104,105] As the size of the adsorbed agglomerates in the mixing process decreases significantly, their heat of adsorption is reduced as well. Therefore it is plausible why the adsorption of the agglomerates takes place not according to Langmuir, but according to Freundlich. According to Langmuir the heat of adsorption is independent of the coverage.^[105]

Apart from the measurement of the surface coverage it is also possible to characterize the Aerosil-film after 72 hours of blending: Mainly the convex areas of the corn starch are covered with nanomaterial. There the breaking up of the agglomerates takes place during the blending process. Obviously only the friction areas, the convex areas, are relevant for the flowability. Theoretical calculations also show that the mass of 0,2% (m/m) of Aerosil is only sufficient to cover 68% of the corn starch. The comparison of theoretical calculations and image analysis shows that the thickness of the Aerosil 200[®]-film at the convex areas roughly conforms with the size of the primary particles. Bi- and poly-layers are not possible with the previously mentioned amount of Aerosil.

In order to eliminate the unknown extent of concave areas, the model substance Polystyrol is used. The analysis of scanning electron micrographs allows two conclusions:

- Polystyrene breaks down the agglomerates faster than corn starch because of its larger convex area.
- The theoretical calculations are confirmed: 0,2% Aerosil 200[®] are not sufficient to cover the surface of an ideally spherical carrier completely.

This paper characterizes the interparticular forces with the help of a tensile strength tester. In this context it is important whether conclusions can be drawn from the tensile strength to the powder flowability according to Jenike. In order to do so, characteristic 0,2% Aerosil 200[®] corn starch mixtures are investigated for their flowability with the help of annular shear cell. The result shows a direct relation between flowability and tensile strength.

Apart from the different flow regulating effects of the different nanomaterials a change of the porosity of the mixtures could also be seen and explained. The porosity of a bulk material depends on the interparticular forces and on external forces (equilibrium). It could be shown that reduced interparticular forces are the cause for a denser arrangement of the powder particles in the sample container. Therefore this denser arrangement also causes a denser coverage of the measuring body with powder. In addition, the immersion depth of the measuring body into the powder bed rises if one bulk material is less cohesive than another one. While the parameter porosity is a static state, the parameter immersion depth allows statements about compressibility. This is a dynamic process. The measuring of the three parameters porosity, coverage of the measuring body and immersion depth of the measuring body offers time and money saving approaches from which to evaluate the relative flowability of a powder mixture.

Porosity, coverage of the measuring body and immersion depth directly depend on the number of adsorbed agglomerates. Therefore the isotherm according to Freundlich describes the functional relation between them and the blending time very well.

In the earlier experiments the concentration of the glidant was kept constant. But if the effect of a flow agent is correctly described by the concept of surface roughness, a change of its concentration should also influence its potential as a flow conditioner. It is actually proved that with rising concentration a higher amount of adsorbable material is available. The breaking up of the material, however, was incomplete. The size of the adsorbed agglomerates increased. With the blending time of 2 minutes the addition of 1% of Aerosil 200[®] was found to be ideal. In accordance with the previous results one can argue about the contact area particles: The contact area between particles decreases up to the ideal addition. After passing it, it rises again. Therefore the tensile strength also grows.

Is it possible to increase the flow regulating effect of a nanomaterial by the modification of the structure? The comparison of the original product Aerosil R 972[®] with its structurally modified pendant shows that this question can be affirmed.

The investigated structural modification proves to be effective only with short blending times. Faster than in the original product, a higher number of adsorbable agglomerates are available. This shows in the significantly lower interparticular forces. After 30 minutes of blending the original substance as well as the structurally modified product have a similar size of agglomerates. The tensile strength does not differ from that time on. Therefore the structural modification only anticipates the breaking up of agglomerates.

At the same time the structurally modified nanomaterial serves as an example that it is possible to pass ideal blending time quickly. After 6 minutes of blending the tensile strength of the mixture is already significantly higher than after 2 minutes. The reason for this is that the size of the adsorbed agglomerates remains relatively stable for the duration of the blending process due to their highly branched structures. As the density coverage grows with prolonged blending, after 6 minutes the big agglomerates create a larger contact surface when two particles touch than after 2 minutes. Thus it is possible with a much lower density coverage than with Aerosil 200[®] to pass ideal tensile strength. From these results the following conclusions can be drawn: The smaller the agglomerates, the higher their coverage which leads to an optimal reduction of tensile strength, and the higher the maximum decrease of tensile strength.

All experiments of this work confirm that a flow conditioner acts as a surface roughness. Its effect is determined exclusively by two factors:

- the size of the agglomerates of the glidant adhering to the particles of the bulk material and
- the density with which these agglomerates cover the surfaces of the carrier.

The interacting of the results of this work makes the development of a model for the flow conditioning possible. It shows the relation between the tensile strength, coverage density and effectiveness of a flow agent.

8 Anhang

8.1 Berechnung: Van-der-Waals-Kräfte

$$A_H = 8 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad R = 11 \cdot 10^{-6} \text{ m (Maisstärke)} \quad a = 0,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

Minimum der Haftkraft für Maisstärke-Platte (Kugel-Platte-Modell)

$$F_{\text{vdW}} = \frac{A_H}{6} \cdot \left(\frac{r}{a^2} + \frac{R}{(a+r)^2} \right) \quad \text{Gl. 2.9}^{[122]} \text{ (vgl. S. 11)}$$

1. Ableitung:
$$F'_{\text{vdW}} = \frac{A_H}{6 \cdot a^2} - \frac{A_H \cdot R}{3 \cdot (a+r)^3}$$

Nullstelle der 1. Ableitung:
$$\frac{A_H}{6 \cdot a^2} - \frac{A_H \cdot R}{3 \cdot (a+r_0)^3} = 0$$

$$r_0 = \sqrt[3]{2 \cdot R \cdot a^2} - a$$

2. Ableitung:
$$F''_{\text{vdW}} = \frac{A_H \cdot R}{(a+r)^4} \quad \text{immer} > 0$$

=> Nullstelle der 1. Ableitung ist Minimum der Funktion

Größe der Rauigkeit für minimale Haftkraft (Maisstärke)

$$r_0 = \sqrt[3]{2 \cdot 11 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot (0,4 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2} - 0,4 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1,48 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 14,8 \text{ nm}$$

Minimale Haftkraft (Maisstärke)

$$F_{\text{vdW}/\text{min}} = 18,7 \cdot 10^{-9} \text{ N} = 18,7 \text{ nN}$$

8.2 Berechnung: Verhältnis Haftkraft zu Gewichtskraft

Gewichtskraft eines Partikels:

$$\text{Maisstärke:} \quad \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (11 \cdot 10^{-6} \text{ m})^3 \cdot 1478 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 = 8,08 \cdot 10^{-11} \text{ N}$$

$$\text{Überzogene Maisstärke:} \quad \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (11,012 \cdot 10^{-6} \text{ m})^3 \cdot 1478 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 = 8,11 \cdot 10^{-11} \text{ N}$$

Bei der Berechnung der Gewichtskraft der überzogenen Maisstärke wird angenommen, dass das adsorbierte Nanomaterial über eine mit der Maisstärke identische Dichte verfügt.

Ergebnis: Die Masse des überzogenen Partikels ist um 0,37% größer als die Masse der Maisstärke.

Platzbedarf eines Maisstärkepartikels im Hexagon-Modell A_H :

$$A_H = 2 \cdot \sqrt{3} \cdot (11 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^2 = 4,19 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \quad (\text{Herleitung: vgl. Anhang 8.4, S. 122})$$

Anzahl der Maisstärkepartikel auf dem Messkörper N_M (Annahme einer monopartikulären Schicht):

$$N_M = 0,385 \text{ cm}^2 : 4,19 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 = 91885 \quad (\text{Fläche des Messkörpers: } \pi \cdot (0,7 \text{ cm}/2)^2 \text{ vgl. S. 24})$$

$$\text{Haftkraft zu Gewichtskraft (Gleichgewicht für Maisstärke):} \quad \frac{8,08 \cdot 10^{-11} \text{ N}}{8,08 \cdot 10^{-11} \text{ N}} = 1$$

$$\text{Haftkraft pro Partikel (Maisstärke):} \quad 8,08 \cdot 10^{-11} \text{ N}$$

$$\text{Haftkraft pro Messkörperfläche (Maisstärke):} \quad 8,08 \cdot 10^{-11} \text{ N} \cdot 91885 = 7,42 \cdot 10^{-6} \text{ N}$$

$$\text{Haftkraft pro m}^2 \text{ (Maisstärke):} \quad 7,42 \cdot 10^{-6} \text{ N} \quad \cong 0,385 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$0,19 \text{ N} \quad \cong 1 \text{ m}^2$$

8.3 Berechnung: Flächenkorrektur des Auszählfeldes

Berechnung der realen Fläche des $16,00 \mu\text{m}^2$ großen Auszählfeldes ($4,00 \mu\text{m} \cdot 4,00 \mu\text{m}$): vgl. S. 121 mit

R_M	Radius eines Maisstärkepartikels ($\cong 11 \mu\text{m}$)	$[\mu\text{m}]$
$O_{\text{Halbkugel}}$	Oberfläche der Halbkugel	$[\mu\text{m}^2]$
$O_{\text{Kugelhaube}}$	Oberfläche der Kugelhaube	$[\mu\text{m}^2]$
$O_{\text{Halbstreifen}}$	Oberfläche des Halbstreifens	$[\mu\text{m}^2]$
O_{Streifen}	Oberfläche des Streifens	$[\mu\text{m}^2]$
$O_{\text{Quadrat } 16 \mu\text{m}^2}$	Oberfläche des Quadrats	$[\mu\text{m}^2]$
h	Höhe des Kugelsegments	$[\text{m}]$
b	Kreisbogen, den das Quadrat einnimmt	$[\mu\text{m}]$
β'	Winkel	$[\text{°}]$
β	$2 \cdot \beta'$	$[\text{°}]$

Oberfläche der Halbkugel $O_{\text{Halbkugel}}$ (vgl. Abb. 8.1)

$$O_{\text{Halbkugel}} = 2 \cdot \pi \cdot R_M^2 = 2 \cdot 11^2 \cdot \pi = 242 \cdot \pi$$

$$O_{\text{Halbkugel}} = 760,27 \mu\text{m}^2$$

Oberfläche der Kugelhaube $O_{\text{Kugelhaube}}$ (vgl. Abb. 8.2)

$$O_{\text{Kugelhaube}} = 2 \cdot R_M \cdot h \cdot \pi = 2 \cdot 11 \cdot (11 - 2) \cdot \pi = 198 \cdot \pi$$

$$h = R_M - 2 \mu\text{m}$$

$$O_{\text{Kugelhaube}} = 622,04 \mu\text{m}^2$$

Oberfläche des Halbstreifens $O_{\text{Halbstreifen}}$ (vgl. Abb. 8.3)

$$O_{\text{Halbstreifen}} = O_{\text{Halbkugel}} - O_{\text{Kugelhaube}} = 44 \cdot \pi$$

$$O_{\text{Halbstreifen}} = 138,23 \mu\text{m}^2$$

Oberfläche des Streifens O_{Streifen} (vgl. Abb. 8.4)

$$O_{\text{Streifen}} = 2 \cdot O_{\text{Halbstreifen}} = 88 \cdot \pi$$

$$O_{\text{Streifen}} = 276,46 \mu\text{m}^2$$

Oberfläche des Quadrats $O_{\text{Quadrat}16\mu\text{m}^2}$ ($4\mu\text{m} \cdot 4\mu\text{m}$, vgl. Abb. 8.5)

$$O_{\text{Quadrat}16\mu\text{m}^2} = 0,0582 \cdot O_{\text{Streifen}} = 16,09 \mu\text{m}^2$$

mit

- Kreisbogen des Quadrats (vgl. Abb. 8.6)

$$b = \frac{\pi}{180^\circ} \cdot \beta \cdot R_M = 1,281 \cdot \pi = 4,02 \mu\text{m}$$

$$\sin \beta' = \frac{2}{11} \quad \Rightarrow \beta' = 10,48^\circ \quad \Rightarrow \beta = 20,96^\circ$$

- Maximaler Umfang der Kugel (vgl. Abb. 8.5)

$$U_{\text{Kugel}} = 2 \cdot \pi \cdot R_M = 22 \cdot \pi = 69,12 \mu\text{m}$$

- Anteil des Kreisbogen am Umfang der Kugel (vgl. Abb. 8.5)

$$4,02 \mu\text{m} : 69,12 \mu\text{m} = 0,0582$$

Ergebnis: Die reale Fläche beträgt $16,09 \mu\text{m}^2$. Sie ist somit um 0,6% größer als die projizierte Fläche.

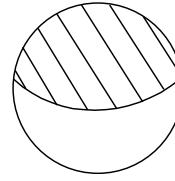


Abb. 8.1: Oberfläche der Halbkugel

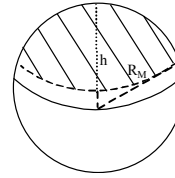


Abb. 8.2: Oberfläche der Kugelhaube

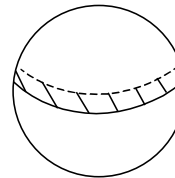


Abb. 8.3: Oberfläche des Halbstreifens

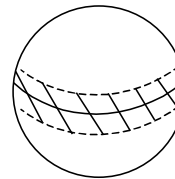


Abb. 8.4: Oberfläche des Streifens

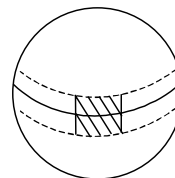


Abb. 8.5: Oberfläche des Quadrats $16 \mu\text{m}^2$

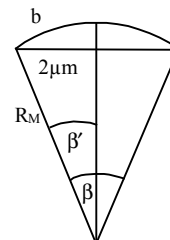


Abb. 8.6: Kugelausschnitt

8.4 Modelle zur Belegung einer Oberfläche

Es gelten für die Partikel idealisierte Annahmen wie Kugelform und Monodispersität. Ein kugelförmiger Partikel mit dem Radius R belegt auf einer Oberfläche die Fläche A_N .

$$A_N = \pi \cdot R^2$$

Hexagon-Modell

Die dichtest mögliche Anordnung kugelförmiger Partikel auf einer Oberfläche ist die hexagonale Anordnung (vgl. Abb. 8.7/Abb. 8.8). Ein Partikel beansprucht hierbei die Fläche eines Hexagons (vgl. Gl. 8.1/Gl. 8.2).

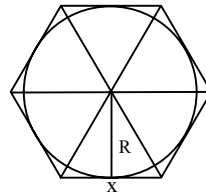
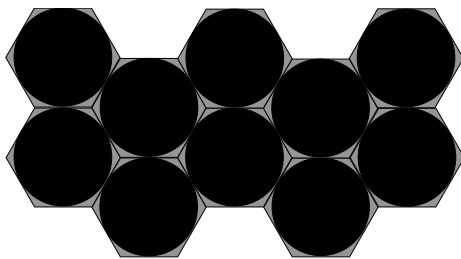


Abb. 8.7: Anordnung der Partikel auf einer Oberfläche nach dem Hexagon-Modell

Abb. 8.8: Vergrößerte Darstellung eines Ausschnitts aus **Abb. 8.7**

$$A_H = 6 \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot x \cdot R \right) \quad \text{mit} \quad x = \frac{2}{3} \cdot \sqrt{3} \cdot R \quad \text{Gl. 8.1}$$

$$A_H = 2 \cdot \sqrt{3} \cdot R^2 \quad \text{Gl. 8.2}$$

A_H	Platzbedarf eines Partikels im Hexagon-Modell	[cm ²]
x	Kantenlänge des Hexagons	[cm]
R	Radius eines Partikels	[cm]

Quadrat-Modell

Eine losere Anordnung als im Hexagon-Modell ist ebenfalls vorstellbar. Hierbei beansprucht ein Partikel die Fläche eines Quadrats mit der Kantenlänge D auf einer Oberfläche (vgl. Abb. 8.9/Abb. 8.10, Gl. 8.3).

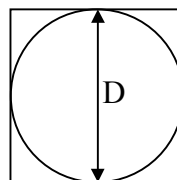
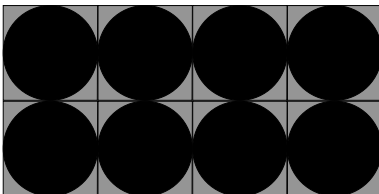


Abb. 8.9: Anordnung der Partikel auf einer Oberfläche nach dem Quadrat-Modell

Abb. 8.10: Vergrößerte Darstellung eines Ausschnitts aus **Abb. 8.9**

$$A_Q = D^2 \quad \text{Gl. 8.3}$$

A_Q	Platzbedarf eines Partikels im Quadrat-Modell	[cm ²]
D	Durchmesser eines Partikels	[cm]

8.5 Berechnung: Belegung der Maisstärke

8.5.1 Anzahl der Primärpartikel in 0,2g Aerosil 200[®]

Durchmesser eines Aerosil 200[®]-Nanoprimärpartikels: 0,012µm

Masse eines Aerosil 200[®]-Nanoprimärpartikels M_N :

$$M_N = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{0,012 \cdot 10^{-4} \text{ cm}}{2} \right)^3 \cdot 2,2 \text{ g/cm}^3 = 1,99 \cdot 10^{-18} \text{ g}$$

Anzahl der Primärpartikel in 0,2g Nanomaterial $N_{N0,2}$:

$$N_{N0,2} = 0,2 \text{ g} : 1,99 \cdot 10^{-18} \text{ g} = 1,01 \cdot 10^{17}$$

8.5.2 Oberfläche von 100g Maisstärke

Masse eines Maisstärkepartikels M_M :

$$M_M = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (11 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^3 \cdot 1,478 \text{ g/cm}^3 = 8,24 \cdot 10^{-9} \text{ g}$$

Anzahl der Maisstärkepartikel in 100g Substanz N_{M100g} :

$$N_{M100g} = 100 \text{ g} : 8,24 \cdot 10^{-9} \text{ g} = 12.135.922.330$$

Oberfläche eines Maisstärkepartikels O_M :

$$O_M = 4 \cdot \pi \cdot (11 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^2 = 1,52 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$$

Oberfläche von 100g Maisstärke O_{M100g} :

$$O_{M100g} = 1,52 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot 12.135.922.330 = 184466 \text{ cm}^2$$

8.5.3 Maximale Belegung mit 0,2g Aerosil 200[®]

Fläche, die ein Aerosil 200[®]-Primärpartikel beansprucht A_H (Hexagon-Modell)

$$A_H = 2 \cdot \sqrt{3} \cdot \left(\frac{0,012 \cdot 10^{-4} \text{ cm}}{2} \right)^2 = 1,25 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \quad (\text{Herleitung: vgl. Anhang 8.4, S. 122})$$

Fläche, die mit 0,2g Aerosil 200[®] belegt werden kann A_{Gesamt} (Hexagon-Modell)

$$A_{\text{Gesamt}} = 1,25 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot 1,01 \cdot 10^{17} = 126.250 \text{ cm}^2$$

Anteil der mit 0,2g Aerosil 200[®] belegten Oberfläche von 100g Maisstärke A_{Belegt} (Hexagon-Modell)

$$A_{\text{Belegt}} = (100 \cdot 126.250 \text{ cm}^2) / 184466 \text{ cm}^2 = 68\%$$

8.5.4 Masse an Aerosil 200[®] für lückenlose Doppelschicht

Oberfläche von 100g Maisstärke: 184466cm² (vgl. Anhang 8.5.2, S. 123)

Masse eines Aerosil 200[®]-Nanoprimärpartikels: 1,99·10⁻¹⁸g (vgl. Anhang 8.5.1, S. 123)

Fläche A_N , die ein Aerosil-Primärpartikel auf der Oberfläche der Maisstärke beansprucht:

$$A_N = \pi \cdot (0,012 \cdot 10^{-4} \text{ cm}/2)^2 = 1,13 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$$

Anzahl der Primärpartikel für Doppelschicht N_D :

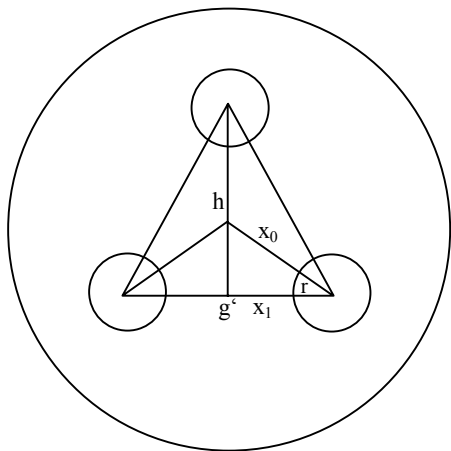
$$N_D = 2 \cdot (184466 / 1,13 \cdot 10^{-12}) = 3,26 \cdot 10^{17}$$

Masse an Aerosil 200[®] für Doppelschicht M_D :

$$M_D = 3,26 \cdot 10^{17} \cdot 1,99 \cdot 10^{-18} \text{ g} = 0,65 \text{ g}$$

8.6 Berechnung: Belegung für Maisstärke-Maisstärke-Kontakte

Übergang Maisstärke-Maisstärke-Kontakt zu Maisstärke-Agglomerat-Maisstärke-Kontakt



r	Radius der Rauigkeit	[μm]
$2 \cdot x_1$	Abstand zwischen je zwei Rauigkeiten	[μm]
h	Höhe des gleichseitigen Dreiecks	[μm]
g'	Grundlinie des gleichseitigen Dreiecks	[μm]
$x_0 + r$	Strecke der Seitenhalbierenden von der Dreiecksspitze bis zum Schnittpunkt der 3 Seitenhalbierenden	[μm]

Abb. 8.11: Schematische Aufsicht auf ein Maisstärkepartikel mit drei Rauigkeiten

Dreiecksfläche A_D :

Es ist jenes x_1 zu wählen, für das der Kontakt-Abstand $y=0$ (vgl. Gl. 5.7, S. 38).

$$A_D = \frac{1}{2} \cdot g' \cdot h \quad \text{mit} \quad g' = 2 \cdot (x_1 + r) \quad \text{und} \quad h = \frac{1}{2} \cdot g' \cdot \sqrt{3} = (x_1 + r) \cdot \sqrt{3} \quad \text{Gl. 8.4}$$

$$A_D = \sqrt{3} \cdot (x_1 + r)^2 \quad \text{Gl. 8.5}$$

A_D	Fläche des gleichseitigen Dreiecks	[μm^2]
$2 \cdot x_1$	Abstand zwischen je zwei Rauigkeiten (vgl. S. 38)	[μm]
h	Höhe des gleichseitigen Dreiecks	[μm]
g'	Grundlinie des gleichseitigen Dreiecks	[μm]

Anzahl der Agglomerate auf der Oberfläche von 100g Maisstärke (Maisstärke-Maisstärke-Kontakte) N_{MM} :

$$A_D \triangleq \frac{1}{2} \text{ Agglomerat}$$

$$2 \cdot A_D \triangleq 1 \text{ Agglomerat}$$

$$N_{MM} = O_{M100g} : (2 \cdot A_D) \quad \text{Gl. 8.6}$$

$$O_{M100g} \quad \text{Oberfläche von 100g Maisstärke (184466cm}^2\text{: vgl. Anhang 8.5.2, S. 123)} \quad [\mu\text{m}^2]$$

$$A_D \quad \text{Fläche des gleichseitigen Dreiecks (vgl. S. 124)} \quad [\mu\text{m}^2]$$

Fläche, die ein Agglomerat auf der Oberfläche der Maisstärke beansprucht A_A :

$$A_A = \pi \cdot r_A^2 \quad \text{Gl. 8.7}$$

$$r_A \quad \text{Radius eines Agglomerats (=DCIRCLE/2)} \quad [\mu\text{m}]$$

Gesamtfläche, die von den Agglomeraten eingenommen wird (Maisstärke-Maisstärke-Kontakte) A_{MM} :

$$A_{MM} = N_{MM} \cdot A_A \quad \text{Gl. 8.8}$$

$$N_{MM} \quad \text{Anzahl der Agglomerate auf der Oberfläche von 100g Maisstärke für Maisstärke-Maisstärke-Kontakte}$$

$$A_A \quad \text{Fläche eines Agglomerats auf der Oberfläche der Maisstärke} \quad [\mu\text{m}^2]$$

Maximale prozentuale Belegung der Maisstärke (Maisstärke-Maisstärke-Kontakte) $A_{A\%}$:

$$A_{A\%} = (100 : O_{M100g}) \cdot A_{MM} \% \quad \text{Gl. 8.9}$$

$$O_{M100g} \quad \text{Oberfläche von 100g Maisstärke (184466cm}^2\text{: vgl. Anhang 8.5.2, S. 123)} \quad [\mu\text{m}^2]$$

$$A_{MM} \quad \text{Fläche, die von Agglomeraten auf der Oberfläche von 100g Maisstärke für Maisstärke-Maisstärke-Kontakte eingenommen wird} \quad [\mu\text{m}^2]$$

Rauigkeitsradius r [nm]	Abstand zwischen zwei Rauigkeiten $2 \cdot x_1$ [μm] (Maisstärke-Maisstärke-Kontakt)	Fläche des gleichseitigen Dreiecks [μm^2] $\triangleq 1/2$ Agglomerat	2-Fläche des gleichseitigen Dreiecks [μm^2] $\triangleq 1$ Agglomerat	Anzahl der Agglomerate auf der Oberfläche der Maisstärke	Gesamtfläche der Agglomerate [cm^2]	Belegung der Maisstärke [%]
20,0	1,109	0,572	1,143	1,61E+13	202,75	0,11
44,5	1,626	1,274	2,549	7,24E+12	450,30	0,24
50,0	1,719	1,433	2,865	6,44E+12	505,60	0,27

Tab. 8.1: Prozentuale Belegung der Maisstärke für das Vorliegen von Maisstärke-Maisstärke-Kontakten und Parameter zu ihrer Berechnung; Oberfläche von 100g Maisstärke: 184466cm²: vgl. Anhang 8.5.2, S. 123); Fett markiert ist der Rauigkeitsradius, den man nach 1minütiger Mischzeit für das 0,2%ige Aerosil 200[®]-Maisstärke-Gemisch misst und die dazugehörigen Parameter (vgl. Tab. 5.14, S. 79).

8.7 Berechnung: Haftkraft zwischen Agglomerat und Maisstärke

Primärpartikelgröße D_p des Printex G^{\circledast} :

$$D_p = 0,051 \mu\text{m}$$

Gemessene Fläche A_A , die das größte adsorbierte Agglomerat auf der Oberfläche der Maisstärke beansprucht:

$$A_A = 0,320 \mu\text{m}^2$$

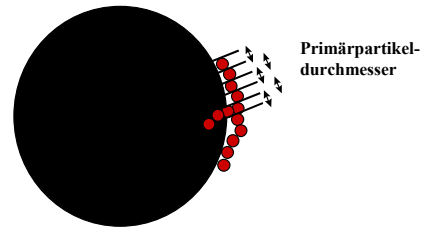


Abb. 8.12: Maisstärke Korn mit Agglomerat

Fläche A_N , die ein Nanoprimärpartikel auf der Oberfläche der Maisstärke beansprucht (vgl. Abb. 8.12):

$$A_N = \pi \cdot \left(\frac{0,051 \mu\text{m}}{2} \right)^2 = 2,04 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$$

Anzahl der Nanoprimärpartikel N im größten adsorbierten Agglomerat:

$$N = \frac{A_A}{A_N} = \frac{0,320}{2,04 \cdot 10^{-3}} = 157$$

Masse eines Nanoprimärpartikels M_N :

$$M_N = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{0,051 \cdot 10^{-4} \text{cm}}{2} \right)^3 \cdot 1,8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1,25 \cdot 10^{-16} \text{g}$$

Masse des größten adsorbierten Agglomerats M_A :

$$M_A = M_N \cdot 157 = 1,25 \cdot 10^{-16} \text{g} \cdot 157 = 1,96 \cdot 10^{-14} \text{g} = 19,6 \text{fg}$$

Gewichtskraft des größten adsorbierten Agglomerats F_G :

$$F_G = M_A \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} = 1,96 \cdot 10^{-17} \text{kg} \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} = 1,92 \cdot 10^{-16} \text{N}$$

8.8 Daten: Diverse Nanomaterialien in Maisstärke

8.8.1 Daten: Messkörperbelegung und Eintauchtiefe

Trägermaterial	Messkörperbelegung [mg]			Eintauchtiefe [Schritte]		
Maisstärke	0,68±0,12			9455±1175		
Nanomaterial	2 Minuten	6 Minuten	30 Minuten	2 Minuten	6 Minuten	30 Minuten
Aerosil 380 [®]	0,43±0,11	0,66±0,11	0,91±0,12	13928±1521	13532±2045	16588±1604
Printex G [®]	0,85±0,13	0,81±0,15	0,84±0,22	10781±2421	10115±2290	10708±1931
Aerosil 300 [®]	0,71±0,13	1,20±0,22	1,59±0,23	12369±2346	13121±2873	16264±2399
Aerosil OX 50 [®]	1,37±0,33	1,38±0,24	1,58±0,38	11203±2433	11650±2486	14776±4944
Titandioxid P 25 [®]	0,69±0,17	0,94±0,24	1,35±0,13	11867±2350	14831±3398	16711±2007
Aerosil 200 [®]	0,85±0,12	1,11±0,31	1,63±0,21	11109±1263	11920±1772	14700±1578
Titandioxid T 805 [®]	0,72±0,19	0,80±0,18	1,17±0,22	12694±2114	12414±1540	16887±3640
Printex 25 [®]	1,25±0,25	1,44±0,28	1,46±0,23	13469±1675	13791±2687	16785±3421
Aerosil R 805 [®]	1,45±0,32	1,75±0,21	1,87±0,46	15856±4085	16839±3092	19573±4733
Aluminiumoxid C [®]	1,47±0,15	1,42±0,26	1,79±0,26	14455±2689	17749±2349	20160±3548
Aerosil R 812 [®]	1,68±0,18	1,90±0,41	2,84±0,77	19607±2990	20954±2035	23510±3406
Printex 95 [®]	1,60±0,29	1,91±0,25	2,62±0,31	20045±4532	21378±1904	23139±2020

Tab. 8.2: Mittlere Messkörperbelegung und Eintauchtiefe mit ihren Standardabweichungen von Maisstärke und ihren Gemischen mit 0,2% (m/m) Nanomaterial (2, 6 und 30 Min.)

Die Unterschiede der Messkörperbelegungen bei Verwendung der folgenden Nanomaterialien sind statistisch nicht signifikant:

- 2 Min.: Titandioxid P 25[®], Aerosil 300[®] und Titandioxid T 805[®]
 Aerosil 200[®] und Printex G[®]
 Printex 25[®], Aerosil OX 50[®] und Aerosil R 805[®]
 Aerosil OX 50[®], Aerosil R 805[®], Aluminiumoxid C[®] und Printex 95[®]
 Printex 95[®] und Aerosil R 812[®]
- 6 Min.: Titandioxid T 805[®], Printex G[®] und Titandioxid P 25[®]
 Titandioxid P 25[®] und Aerosil 200[®]
 Aerosil 200[®] und Aerosil 300[®]
 Aerosil OX 50[®], Aluminiumoxid C[®] und Printex 25[®]
 Aerosil R 805[®], Aerosil R 812[®] und Printex 95[®]
- 30 Min.: Printex G[®] und Aerosil 380[®]
 Titandioxid T 805[®] und Titandioxid P 25[®]
 Titandioxid P 25[®] und Printex 25[®]
 Printex 25[®], Aerosil OX 50[®], Aerosil 300[®] und Aerosil 200[®]
 Aluminiumoxid C[®] und Aerosil R 805[®]
 Printex 95[®] und Aerosil R 812[®]

Die Unterschiede der Eintauchtiefen bei Verwendung der folgenden Nanomaterialien sind statistisch nicht signifikant:

- 2 Min.: Printex G[®], Aerosil 200[®], Aerosil OX 50[®], Titandioxid P 25[®] und Aerosil 300[®]
 Aerosil 200[®], Aerosil OX 50[®], Titandioxid P 25[®], Aerosil 300[®] und Titandioxid T 805[®]
 Titandioxid P 25[®], Aerosil 300[®], Titandioxid T 805[®] und Printex 25[®]
 Printex 25[®], Aerosil 380[®] und Aluminiumoxid C[®]
 Aerosil 380[®], Aluminiumoxid C[®] und Aerosil R 805[®]
 Aluminiumoxid C[®] und Aerosil R 805[®]
 Printex 95[®] und Aerosil R 812[®]
- 6 Min.: Printex G[®] und Aerosil OX 50[®]
 Aerosil OX 50[®], Aerosil 200[®], Titandioxid T 805[®] und Aerosil 300[®]
 Aerosil 200[®] Titandioxid T 805[®] Aerosil 300[®] und Aerosil 380[®]
 Titandioxid T 805[®], Aerosil 300[®], Aerosil 380[®], Printex 25[®] und Titandioxid P 25[®]
 Titandioxid P 25[®] und Aerosil R 805[®]
 Aerosil R 805[®] und Aluminiumoxid C[®]
 Printex 95[®] und Aerosil R 812[®]
- 30 Min.: Aerosil 200[®], Aerosil OX 50[®], Aerosil 300[®] und Aerosil 380[®]
 Aerosil OX 50[®], Aerosil 300[®], Aerosil 380[®], Titandioxid P 25[®], Printex 25[®], Titandioxid T 805[®]
 Aerosil R 805[®] und Aluminiumoxid C[®]
 Printex 95[®] und Aerosil R 812[®]

8.8.2 Funktioneller Zusammenhang: Eintauchtiefe E / Messkörperbelegung M und jeweils Mischzeit t

Nanomaterial	Eintauchtiefe E / Mischzeit t			Messkörperbelegung M / Mischzeit t		
	Potenzieller Kurvenverlauf $E=a \cdot t^x$			Potenzieller Kurvenverlauf $M=a \cdot t^x$		
	Faktor a	Exponent x	Korrelationskoeffizient r'	Faktor a	Exponent x	Korrelationskoeffizient r'
Aerosil 380 [®]	12768	0,069	0,85	0,375	0,271	0,98
Printex G [®]	10524	0,0003	0,01	0,844	-0,006	0,32
Aerosil 300 [®]	11281	0,104	0,98	0,628	0,288	0,96
Aerosil OX 50 [®]	10118	0,106	0,96	1,295	0,055	0,93
Titandioxid P 25 [®]	11266	0,123	0,96	0,590	0,247	1,00
Aerosil 200 [®]	10153	0,105	0,99	0,719	0,241	1,00
Titandioxid T 805 [®]	11129	0,112	0,89	0,615	0,182	0,98
Printex 25 [®]	12382	0,084	0,95	1,238	0,054	0,85
Aerosil R 805 [®]	14864	0,079	0,99	1,402	0,091	0,93
Aluminiumoxid C [®]	13676	0,120	0,97	1,332	0,077	0,85
Aerosil R 812 [®]	18660	0,067	1,00	1,415	0,198	0,98
Printex 95 [®]	19372	0,053	1,00	1,399	0,182	1,00

Tab. 8.3: Parameter der Funktion für den potenziellen Zusammenhang zwischen Eintauchtiefe des Messkörpers E bzw. Messkörperbelegung M der verschiedenen Gemische und jeweils der Mischzeit t

8.8.3 Funktioneller Zusammenhang: Porosität P und Mischzeit t

Nanomaterial	Porosität P / Mischzeit t		
	Potenzieller Kurvenverlauf $P=a \cdot t^x$		
	Faktor a	Exponent x	Korrelationskoeffizient r'
Aerosil 380 [®]	64,23	-0,03	0,99
Printex G [®]	64,09	-0,01	0,99
Aerosil 300 [®]	63,02	-0,02	1,00
Aerosil OX 50 [®]	63,13	-0,01	0,99
Titandioxid P 25 [®]	63,76	-0,03	1,00
Aerosil 200 [®]	63,22	-0,02	0,99
Titandioxid T 805 [®]	62,42	-0,02	1,00
Printex 25 [®]	60,45	-0,01	0,95
Aerosil R 805 [®]	60,66	-0,02	0,99
Aluminiumoxid C [®]	60,31	-0,02	0,94
Aerosil R 812 [®]	57,75	-0,01	0,87
Printex 95 [®]	58,43	-0,02	1,00

Tab. 8.4: Parameter der Funktion für den potenziellen Zusammenhang zwischen Porosität P der verschiedenen Gemische und der Mischzeit t

8.9 Daten: Aerosil 200[®] in Maisstärke

8.9.1 Funktioneller Zusammenhang: Belegte Fläche B / Agglomerat-Anzahl A / DCIRCLE D und jeweils Mischzeit t

	Potenzieller Kurvenverlauf $B=a \cdot t^x$ / $A=a \cdot t^x$ / $D=a \cdot t^x$			
	Mischzeit t [min]	Faktor a	Exponent x	Korrelationskoeffizient r`
Belegte Fläche B / Mischzeit t	1-4320	1,13	0,53	0,99
Agglomerat-Anzahl A / Mischzeit t	1-360	28,35	0,68	1,00
DCIRCLE D / Mischzeit t	1-360	83,02	-0,09	0,88

Tab. 8.5: Parameter der Funktionen für den potenziellen Zusammenhang zwischen Belegter Fläche B, Agglomerat-Anzahl A bzw. DCIRCLE D und jeweils der Mischzeit t für 0,2% (m/m) Aerosil 200[®] in Maisstärke

8.9.2 Daten: Messkörperbelegung und Eintauchtiefe

Mischzeit [min]	Messkörperbelegung [mg]	Eintauchtiefe [Schritte]
1	0,97±0,21	8882±1600
2	1,01±0,36	9838±2433
4	1,13±0,41	8682±1804
6	1,11±0,31	10420±1772
10	1,47±0,28	9472±1724
12	1,66±0,30	10309±2942
15	1,76±0,21	9242±3086
30	1,68±0,23	12700±1578
60	2,60±0,32	12346±3720
120	2,58±0,38	14469±2027
180	2,46±0,36	19085±2240
360	2,39±0,50	26098±2631
720	2,44±0,41	25844±2138
1440	2,03±0,28	21220±3373
2880	0,73±0,28	10053±1645
4320	0,43±0,08	9762±2569

Die Unterschiede der Messkörperbelegungen und Eintauchtiefen bei Verwendung von Aerosil 200[®] sind statistisch nicht signifikant:

Messkörperbelegungen

1, 2, 4 und 6 Minuten
10 und 12 Minuten
12, 15 und 30 Minuten
60 und 720 Minuten
Maisstärke und Gemisch nach 2880 Minuten

Eintauchtiefen

Maisstärke und Gemische nach 1, 2, 4, 6, 10, 12, 15, 2880, 4320 Minuten
30 und 60 Minuten
360 und 720 Minuten

Tab. 8.6: Mittlere Messkörperbelegung und Eintauchtiefe mit ihren Standardabweichungen von 0,2% (m/m) Aerosil 200[®] in Maisstärke (1-4320 Min.)

8.9.3 Funktioneller Zusammenhang: Zugspannung Z / Porosität P / Messkörperbelegung M / Eintauchtiefe E und jeweils Mischzeit t

Mischzeit: 1-360 Min.	Potenzieller Kurvenverlauf $Z=a \cdot t^x / P=a \cdot t^x / M=a \cdot t^x / E=a \cdot t^x$		
	Faktor a	Exponent x	Korrelationskoeffizient r'
Zugspannung Z / Mischzeit t	16,66	-0,71	0,99
Porosität P / Mischzeit t	62,95	-0,02	0,98
Messkörperbelegung M / Mischzeit t	0,93	0,19	0,94
Eintauchtiefe E / Mischzeit t	7418	0,16	0,88

Tab. 8.7: Parameter der Funktionen für den potenziellen Zusammenhang von Zugspannung Z / Porosität P / Messkörperbelegung M / Eintauchtiefe E und jeweils der Mischzeit t für 0,2% (m/m) Aerosil 200[®] in Maisstärke (1-360 Min.)

Mischzeit: 720-4320 Min.	Potenzieller Kurvenverlauf: $Z=a \cdot t^x / P=a \cdot t^x / M=a \cdot t^x / E=a \cdot t^x$		
	Faktor a	Exponent x	Korrelationskoeffizient r'
Zugspannung Z / Mischzeit t	5,0E-09	2,71	0,99
Porosität P / Mischzeit t	44,67	0,04	0,98
Messkörperbelegung M / Mischzeit t	2371	-1,02	0,96
Eintauchtiefe E / Mischzeit t	2,0E+06	-0,61	0,96

Tab. 8.8: Parameter der Funktionen für den potenziellen Zusammenhang von Zugspannung Z / Porosität P / Messkörperbelegung M / Eintauchtiefe E und jeweils der Mischzeit t für 0,2% (m/m) Aerosil 200[®] in Maisstärke (720-4320 Min.)

9 Literaturverzeichnis

- [1] Teunou, E.; Fitzpatrick, J.J.; Characterisation of food powder flowability; *J. Food Eng.*; 39; 1999; S. 31-37
- [2] Schulze, D.; Flow properties of powders and bulk solids and silo design for flow; Produktbroschüre; POWTEC/PARTEC 2001; International Congress for Particle Technology; Nürnberg; 27.-29.03.2001
- [3] Tomas, J.; Modellierung des Fließverhaltens von Schüttgütern auf der Grundlage der Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeln und Anwendung bei der Auslegung von Bunkeranlagen; Habil.; TU Bergakademie Freiberg; 1991
- [4] Rosenmühle GmbH; Betriebsanleitung; Pneumatischer Austragsapparat MFPF; 66307-1
- [5] Autumn, K.; *Am. Zool.*; How the geckos feet work; 39; 5; 105 A-105 Aa; Sp. Iss.; SI; 1999
- [6] Autumn, K.; Yiching; Liang; Zesch; Adesive force; *Nature*; 405; 6787; S. 631; 2000
- [7] Zoologie: Härchen mit geballter Ladung; *GEO MAGAZIN*; 10; Okt. 2000; S. 198
- [8] Pahl, M.; Wicke, R.; Haftkräfte in kompaktierten Schüttgütern; *Aufbreitungs-Techn.*; 7; 1988; S. 371-380
- [9] Wicke, R.; Haftkraftanalyse für verdichtete Schüttgüter aus Petrolkoks und Steinkohle; Diplomarbeit H II; 1987
- [10] Barthlott, W.; Neinhuis, C.; Purity of the sacred lotus or escape from contamination in biological surfaces; *Planta*; 202; 1997; 1-8
- [11] Boerner, V.; Bläsi, B.; Gombert, A.; Holographic surface-relief microstructures for large area applications; Proceedings of the 1st euspen Topical Conference on Fabrication and Metrology in Nanotechnology - Volume 1; Publ. Number IPT.028.00; Department of Manufacturing Engineering; Technical University of Denmark; 2000; S. 18-25
- [12] Dellert-Ritter, M.; Degussa Hüls: Vorsprung durch Forschung; *GIT Labor-Fachzeitschrift*; 7; 2000; S. 806-807
- [13] Carl Zeiss Magazine of microscopic Imaging and analysis; Innovationen Lambda 4; Rauher, schneller, weiter...; 2000; S. 4-6
- [14] Rumpf, H.; Die Wissenschaft des Agglomerierens; *Chem.-Ing.-Tech.*; 46; 1; 1974; S. 1-11
- [15] Schubert, H.; Grundlagen des Agglomerierens; *Chem.-Ing.-Tech.*; 51; 4; 1979; S. 266-277
- [16] Weinekötter, R.; Gericke, H.; Mischen von Feststoffen Prinzipien, Verfahren, Mischer; Springer-Verlag; Berlin; 1995
- [17] Krupp, H.; Particle adhesion - theory and experiment; *Adv. Colloid Interface Sci.*; 1; 1967; S. 111-239
- [18] Zimmermann, I.; Pharmazeutische Technologie Industrielle Herstellung und Entwicklung von Arzneimitteln; Springer-Verlag; Berlin Heidelberg New York; 1998
- [19] Visser, J.; An invited review Van der Waals and other cohesive forces affecting powder fluidization; *Powder Technol.*; 58; 1989; S. 1-10
- [20] Schubert, H.; Food particle technology. Part I: Properties of particles and particulate food systems, *J. Food Eng.*; 6, S. 1-32; 1987
- [21] Tabor, D.; Winterton, F.R.S.; The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces; *Proc. Roy. Soc.*; A 312; 1969, S. 435-450
- [22] http://www.botanik.uni-bonn.de/system/lotus/lotus_effect_html.html; Stand April 2002
- [23] Sicherheitsdatenblatt (93/112/EG) Aerosil R 972; Degussa AG; Stand März 2000
- [24] Hasenzahl, S.; Degussa AG; Hanau; persönliche Kommunikation vom 30. April 2002
- [25] Schweiger, A.; Untersuchungen zum Fließverhalten feinkörniger Schüttgüter; Dissertation; Universität Würzburg; 1998

- [26] Chowhan, Z.T.; I-Chang Yang; Powder flow studies III: Tensile strength, consolidation ratio, flow rate, and capsule-filling-weight variation relationships; *J. Pharm. Sci.*; 927; 70; 8; 1981
- [27] Schütz, W.; Schubert, H.; Der Einfluß von Anpreßkräften auf die Partikelhaftung; *Chem.-Ing.-Tech.*; 6; 1976; S. 567
- [28] Xie, H.-Y.; The role of interparticle forces in the fluidization of fine particles; *Powder Technol.*; 94; 1997; S. 99-108
- [29] Spezifikation Aerosil R 805; Degussa AG; Stand Okt. 1998
- [30] Mei, R.; Klausner, J.F.; Shang, H.; Kallman, E.; On the improved flowability of cohesive powders by coating with fine particles; *Processing and Handling of Powders and Dusts*; Metals and Materials Society; 1997; S. 225-236
- [31] Ramlakhan, M.; Wu, C.Y.; Watano, S.; Dry particle coating using magnetically assisted impaction coating: modification of surface properties and optimization of system and operating parameters; *Powder Technol.*; 112; 2000; S. 137-148
- [32] Rumpf, H.; Haftung und Festigkeit von Agglomeraten - Vergleich zwischen Modellrechnung und Experiment; *Pharm. Ind.*; 34; 4; 1972; S. 270-280
- [33] Sucker, H.; Fuchs, P.; Speiser, P.; *Pharmazeutische Technologie*; Georg Thieme Verlag; Stuttgart; 1991
- [34] Tawashi, R.; Der Einfluß von Aerosil® auf die Fließeigenschaften von Pulvern; *Pharm. Ind.*; 25; 1963; S. 64-66
- [35] Tawashi, R.; Der Einfluß von Aerosil auf die Packungseigenschaften von Pulvern; *Pharm. Ind.*; 25; 1963; S. 655-658
- [36] Jones, T.M.; Pilpel, N.; Some physical properties of lactose and magnesia; *J. Pharm. Pharmacol.*; 17; 1965; S. 440-448
- [37] Mei, R.; Shang, H.; Klausner, J.F.; Kallmann, E.; A contact model for the effect of particle coating on improving the flowability of cohesive powders; *KONA*; 15; 1997; S. 132-140
- [38] Schulze, D.; Zur Fließfähigkeit von Schüttgütern - Definitionen und Meßverfahren; *Chem.-Ing.-Tech.*; 67; 1; 1995; S. 60-68
- [39] Pilpel, N.; Some effects of moisture on the flow and cohesiveness of powders; *Manufacturing Chemist & Aerosol News*; 1970; 19-22
- [40] Herzfeldt, C.-D.; *Propädeutikum der Arzneiformenlehre Galenik 1*; 2. Aufl.; Springer Verlag; Berlin; 2000
- [41] Kaye, B.H.; Gratton-Liimatainen, J.; Lloyd, J.; The effect of flowagents on the rheology of a plastic powder; *Part. Part. Syst. Charact.*; 12; 4; 1995; S. 194-197
- [42] Weigand, J.; Einfluss der Partikelgröße auf das Fließverhalten von pharmazeutischen Schüttgütern; Dissertation; Universität Würzburg; 1998
- [43] Kretzler, K.; Eine neue Methode zur Bestimmung der Fließeigenschaft von Schüttgütern; Dissertation; Universität Würzburg; 2002
- [44] <http://www.winopal.com>; Stand April 2002
- [45] Winopal Forschungsbedarf GmbH; The new manumit powder rheometer; Produktbroschüre; POWTEC/PARTEC 2001; International Congress for Particle Technology; Nürnberg; 27.-29.03.2001
- [46] http://www.johnmorris.com.au/html/Hanson/flodex_report.htm#experi
- [47] Staniforth, J.N.; Powder flow. In M.E. Aulton, (Eds.); *Pharmaceutics. The science of dosage form design*; Churchill Livingstone; Edinburgh; 1988; S. 600-628
- [48] Otsuka, A.; Iida, K.; Danjo, K.; Sunada, H.; Measurements of the adhesive force between particles of powdered organic substances and a glass substrate by means of the impact separation method. II. Effect of addition of light anhydrous silicic acid on the adhesive force of potato starch; *Chem. Pharm. Bulletin*; 33; 9; 1985; S. 4054-4058

- [49] Hein, K.; Rippberger, S.; Stintz, M.; Untersuchungen zur Redispergierung hochdispenser Partikel in Luft mit der Vibrationsmethode; Vortragskurzfassungen; DFG-Schwerpunktprogramm 1062 „Handhabung hochdispenser Pulver“; 4. Kolloquium; Freising; 19./20. Nov. 2001
- [50] Podczeczek, F.; Newton, J.M.; James, M.B.; Adhesion and friction between powders and polymer or aluminium surfaces determined by a centrifuge technique; Powder Technol.; 83; S. 201-209; 1995
- [51] Köhler, T.; Tomas, J.; Schubert, H.; The influence of humidity on the flow behaviour of powders; World Congress Particle Technology including 6. European Symp. on comminution; 16.-18. April; Nürnberg; 1986; S. 203-211
- [52] Schulze, D.; Flowability and time consolidation measurements using a ring shear tester; Powder handling & processing; 8; 3; 1996; S. 221-226
- [53] Schulze, D.; Vergleich des Fließverhaltens leicht fließender Schüttgüter; Schüttgut; 2; 3; 1996; S. 347-356
- [54] Jenike, A.W.; Storage and flow of solids; Bulletin of the university of Utah; No. 123 of the Utah Engineering Experiment Station; University of Utah; Salt Lake City; 1964
- [55] Kono, H. O.; Huang, C. C.; Xi, M.; Function and mechanism of flow conditioners under various loading pressure conditions in bulk powders; Powder Technol.; 63; 1990; S. 81-86
- [56] Anstett, I.; Untersuchungen zur Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln auf partikulärer Ebene; Dissertation; Universität Würzburg; 2001
- [57] Fukuzawa, H.; Kimura, S.; Cohesion of particulate solids. I.; Yakugaku Zasshi 92 (1); 1972; S. 42-50
- [58] Fukuoka, E.; Kimura, S.; Yamazaki, M.; Tanaka, T.; Cohesion of particulate solids. IV.; Chem. Pharm. Bull. 31; 1; 1983; S. 221-229
- [59] Schmidt, P.C.; Walter, R.; Investigation of the cohesion behaviour of powders and their adhesion to a carrier by an electronic tensiometer; Pharmazie 49; 1994; S. 183-187
- [60] Sindel, U.; Messung interpartikulärer Haftkräfte mittels Rasterkraftmikroskopie; Dissertation; Uni Würzburg; 1999
- [61] Schriftenreihe Pigmente; Synthetische Kieselsäuren als Fließhilfsmittel und als Trägersubstanz; Nr. 31; Degussa AG; 1992
- [62] Voigt, R.; Pharmazeutische Technologie; 7. Aufl.; Verlag Ullstein Mosby; Berlin; 1992
- [63] Klein, K.; Grundlagen und Anwendungen einer durch Flammenhydrolyse gewonnenen Kieselsäure Teil 4; Aerosil zur Verbesserung des Fließverhaltens pulverförmiger Substanzen; Seifen-Öle-Fette-Wachse; 94; 24; 1968; S. 849-858
- [64] Stieß, M.; Mechanische Verfahrenstechnik 2; 1. Aufl.; Springer Verlag; Berlin; 1993
- [65] Hasenzahl, S.; Degussa AG; Hanau; persönliche Kommunikation vom 12. Sept. 2001
- [66] Schriftenreihe Pigmente; Degussa AG; Hochdisperse Metalloxide nach dem Aerosil®-Verfahren; Nr. 56; 1989
- [67] Vogel, H.; Gerthsen Physik; 20. Aufl.; Springer-Verlag; Berlin; Heidelberg; 1999
- [68] Schriftenreihe Pigmente; Synthetische Kieselsäuren und elektrostatische Aufladung; Nr. 62; Degussa AG; Stand 1999
- [69] Ritschel, W.A.; Über den Einsatz von Antistatica bei Haufwerken in der pharmazeutischen Verfahrenstechnik; Pharm. Ind.; 28; 1966; S. 689-694
- [70] Staniforth, J.N.; Order out of chaos; J. Pharm. Pharmacol.; 39; 1987; S. 329-334
- [71] Sicherheitsdatenblatt (93/112/EG) Aluminiumoxid C; Degussa AG; Stand Nov. 1997
- [72] Sicherheitsdatenblatt (93/112/EG) Titandioxid P 25; Degussa AG; Stand Dez. 1996

- [73] Hersey, J.A.; Preparation and properties of ordered mixtures; Australian Journal of Pharmaceutical Science; 6; 1; 1977; S. 29-31
- [74] Hasenzahl, S.; Degussa AG; Hanau; persönliche Kommunikation vom 17. Okt. 2000
- [75] Egermann, H.; Effects of adhesion on mixing homogeneity Part I: Ordered adhesion-Random adhesion; Powder Technol.; 27; 1980; S. 203-206
- [76] Bergmann, L.; Schaefer, C.; Lehrbuch der Experimentalphysik; Vielteilchensysteme; Band 5; 1992; Walter de Gruyter Verlag; Berlin; S. 631
- [77] Sicherheitsdatenblatt (93/112/EG) Printex 95; Degussa AG; Stand Juli 1997
- [78] Sicherheitsdatenblatt (93/112/EG) Printex G; Degussa AG; Stand Juli 1997
- [79] Sicherheitsdatenblatt (93/112/EG) Printex 25; Degussa AG; Stand Juli 1997
- [80] Villiers, M.; Description of the kinetics of the deagglomeration of drug particle agglomerates during powder mixing; Int. J. Pharm.; 151; 1997; S. 1-6
- [81] Peleg, M.; Mannheim, C.H.; Effect of conditioners on the flow properties of powdered sucrose; Powder Technol.; 7; 1973; 45-50
- [82] Schriftenreihe Pigmente; Eigenschaften von Pigmentrußen und Methoden zu ihrer Charakterisierung; Nr. 14; Degussa AG; 2000
- [83] Qi Li; Feke, D.L.; Manas-Zloczower, I.; Influence of aggregate structure and matrix infiltration of the dispersion behavior of carbon black agglomerates; Rubber Chem. Technol.; 68; 5; 1995; S. 836-841
- [84] http://www.degussa.de/index_de.cfm?maincategory=produkte; Stand Feb. 2002
- [85] Villiers, A.; Lötter, A.; Van der Watt, J.G.; Influence of surfactants and interactive mixing on the cohesive properties of a poorly wettable solid; Powder Technol.; 75; 1993; S. 159-165
- [86] Neuwertung von Industrierußen durch IARC („International Agency for Research on Cancer“); Degussa AG; Stand Mai 1996
- [87] Visser, J.; Particle adhesion and removal: A review, Particulate Science and Technology; 13; 1995; S. 169-196
- [88] Technisches Datenblatt Maisstärke Cerestar 03406[®]; Cerestar Deutschland GmbH; Stand 2000
- [89] Spezifikation Titandioxid P 25; Degussa AG; Stand Nov. 1998
- [90] Spezifikation Aluminiumoxid C; Degussa AG; Stand Okt. 1998
- [91] Egermann, H.; Letter to the editor: Reply to further comments on „Suggestions on the nomenclature of powder mixtures“; Powder Technol.; 35; 1983; S. 135-136
- [92] Thiel, W.J.; Letter to the editor: Comments on „Ordered mixtures-Interactive mixtures“; Powder Technol.; 39; 1984; S. 147-149
- [93] Pahl, M.; Praxiswissen Verfahrenstechnik, Mechanische Verfahrenstechnik, Zerkleinerungstechnik; 2. Aufl.; Leipzig; 1993, S. 16
- [94] Retsch Anwendungslabor; Haan; persönliche Kommunikation vom 11. Okt. 1999
- [95] Merisko-Liversidge, E.; Sarpotadar, P.; Bruno, J.; Formulation and antitumor activity evaluation of nanocrystalline suspensions of poorly soluble anticancer drugs; Pharm. Res.; 13; 2, 1996, S. 272-278

- [96] Riehemann, W.; Mordike, B.L.; Production of ultra-fine powder by laser atomisation; *Lasers in Engineering*; 1; 1992, S. 223-231
- [97] Fritze, L.; Riehemann, W.; Mordike, B.L.; Production of ultrafine alumina and zirconia powders by laser induced evaporation; *Proc. of the Int. Conf. on Powder Metallurgy*; PM 90; The Institute of Metals, 3; 1990, S. 23-27
- [98] Rosen, M. J.; Relationship of structure to properties in surfactants; II. Efficiency in surface or interfacial tension reduction; *J. Amer. Oil Chemists Soc.*; 51; 1974; S. 461-465
- [99] Rosen, M. J.; The relationship of structure to properties in Surfactants; IV. Effectiveness in surface or interfacial tension reduction; *J. Colloid Interface Sci.*; 56; 2; 1976; S. 320-327
- [100] Rosen, M. J.; *Surfactants and Interfacial Phenomena*; 2. Aufl.; J. Wiley; New York; 1989; S. 34ff
- [101] Chulia, D.; Deleuil, M.; Pourcelot, Y.; *Handbook of powder technology Volume 9; Powder Technology and pharmaceutical processes*; Elsevier; London; 1994; S. 66ff
- [102] Seibold, K; Degussa AG; Hanau; persönliche Kommunikation vom 20. Juli 2000
- [103] Yuan, F.L.; Chen, C.H.; Kelder, E.M.; Schoonman, J.; Preparation of zirconia and yttria-stabilized zirconia (YSZ) fine powders by flame-assisted ultrasonic spray pyrolysis (FAUSP); *Solid State Ionics*; 109; 1998; S. 119-123
- [104] Hiemenz, P.; *Principles of colloid and surface chemistry*; 2. Auflage; Marcel Dekker; New York; 1986
- [105] Haas, U.; *Physik für Pharmazeuten und Mediziner*; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH; Stuttgart, 2002
- [106] Kümmel, R.; Weber, A.; Bertling, J.; Kristalle mit Mikromaß - Formgebung durch überkritisches Kohlendioxid; *GIT Labor-Fachzeitschrift*; 5; 1999, S. 511-514
- [107] Tschernjaew, J.; Berger, T.; Weber, A.; Kümmel, R.; Herstellung von Mikropartikeln durch Kristallisation mittels hochkomprimierter Gase; *Chem.-Ing.-Tech.*; 69; 5; 1997; S. 670-674
- [108] Weber, A.; Tschernjaew, J.; Coprecipitation with compressed antisolvents for the manufacture of microcomposites; materials and natural products processing: proceedings of the 5th meeting on supercritical fluids; 1998, Nice, S. 243-248
- [109] Palakodaty, S.; Hanna, M.; Rudd, D.; York, P.; Pritchard, J.; Particle formation using supercritical fluids-a novel approach; *IChemE*; 1, 1997; S. 501-504
- [110] Türk, M.; Formation of small organic particles by RESS: experimental and theoretical investigations; *The Journal of Supercritical Fluids*; 15; 1999; S. 79-89
- [111] Helfgen, B.; Türk, M.; Schaber, K.; Theoretical and experimental investigations of the micronization of organic solids by rapid expansion of supercritical solutions; *Powder Technol.*; 110; 2000; S. 22-28
- [112] Cansell, F.; Chevalier, B.; Demourgues, A.; Supercritical fluid processing: a new route for materials synthesis; *J. Mater. Chem.*; 9, 1999; S. 67-75
- [113] Helfgen, B.; Hils, P.; Türk, M.; Schaber, K.; Herstellung von nanoskaligen pharmazeutischen Wirkstoffen mit dem RESS-Prozess; *Chem.-Ing.-Tech.*; 72; 9; 2000; S. 938-939
- [114] Kröber, H.; Teipel, U.; Krause, H.; Herstellung von Partikeln im Submikronbereich durch Expansion überkritischer Fluide; *Chem.-Ing.-Tech.*; 72; 2000; S. 70-73
- [115] Schriftenreihe Pigmente; Grundlagen von Aerosil[®]; Nr. 11; Degussa AG; 1998
- [116] Was ist Ruß; Degussa AG; 1996
- [117] Mathias, J.; Wannemacher, G.; Basic characteristics and applications of Aerosil; 30. The Chemistry and Physics of the Aerosil Surface; *J. Colloid Interface Sci.*; 125; 1; 1988; S. 61-68

- [118] Karl, A.; Degussa AG; Hanau; persönliche Kommunikation vom 17. Mai 2000
- [119] Sicherheitsdatenblatt (91/155/EWG) Aerosil R 805; Degussa AG; Stand Aug. 2001
- [120] Train, D.; Hersey, J.A.; J. Pharm. Pharmacol.; 12, 97T; 1960
- [121] Schriftenreihe Pigmente; Zur Bedeutung und Existenz von Primärteilchen bei hochdispersen Stoffen; Nr. 60; Degussa AG; 1984
- [122] Rumpf, H.; Mechanische Verfahrenstechnik; Carl Hauser Verlag; München; 1975
- [123] Wade, A.; Weller, P.J.; Handbook of pharmaceutical excipients; The Pharmaceutical Press; London; 1994; S. 485
- [124] Strack, Th.; Cerestar Deutschland GmbH; Krefeld; persönliche Kommunikation vom 29. April 2002
- [125] Teller, J.; micromod Partikeltechnologie GmbH; Rostock; persönliche Kommunikation vom 20. Juni 2001
- [126] Teller, J.; micromod Partikeltechnologie GmbH; Rostock; persönliche Kommunikation vom 21. Dez. 2000
- [127] DIN 53 206
- [128] Singhal, A.; Skandan, G.; Wang, A.; Glimac, N.; Kear, B.H.; Hunt, R.D.; On nanoparticle aggregation during vapor phase synthesis; NanoStructured Mat.; 112; 4; 1999; S. 545-552
- [129] Schweiger, A.; Zimmermann, I.; A new approach for the measurement of the tensile strength of powders; Powder Technol.; 101; 1999; S. 7-15
- [130] WIPOTEC GmbH; Technische Dokumentation Wägezelle Baureihe ZER; Kaiserslautern; Stand Mai 1996
- [131] Physik Instrumente GmbH & Co.; Operating Manual MS 38 E; Waldbronn; Stand Mai 1996
- [132] KS 300 Imaging System Release 3.0 Handbuch Teil 1; Carl Zeiss; Göttingen; Stand Aug. 1997
- [133] KS 300 Imaging System Release 3.0 Handbuch Teil 2; Carl Zeiss; Göttingen; Stand Aug. 1997
- [134] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.; DIN-Taschenbuch 133; Partikelmesstechnik; Normen; Beuth Verlag GmbH; Berlin; 1990; S. 213
- [135] Gassner, G.; Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Lebensmittel; Gustav Fischer Verlag, Stuttgart; 1973
- [136] Auskunft von Cerestar: <http://www.asiinstr.com/dc1.html>
- [137] Hasenzahl, S.; Degussa AG; Hanau; persönliche Kommunikation vom 29. Juni 2001
- [138] Schulze, D; Dr.-Ing. Dietmar Schulze Schüttgutmesstechnik; Wolfenbüttel; persönliche Kommunikation vom 11. Nov. 2001
- [139] TI Technische Information Titandioxid; Hochdisperses Titandioxid für Sonnenschutzmittel; Degussa AG; Stand Juli 1996
- [140] Physikalisch-chemische Kenndaten; Furnaceruße; Degussa AG; Stand Mai 2000
- [141] Schriftenreihe Pigmente; Aerosil[®], Aluminiumoxid C und Titandioxid P 25 für Katalysatoren; Nr. 72; Degussa AG; 1981
- [142] Bode, R; Ferch, H; Fratzscher, H.; Grundlagen und Anwendungen einer durch Flammenhydrolyse gewonnenen Kieselsäure Teil 1.; Grundlagen; Kautschuk und Gummi-Kunststoffe; 20; 10; 1967; S. 578- 586
- [143] Fuller, K.; Tabor, F.; The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids; Proc. R. Lond.; A345; 1975; S. 327-342
- [144] Sicherheitsdatenblatt (91/155/EWG) Aerosil R 812; Degussa AG; Stand Okt. 2001

-
- [145] Teunou, E.; Fitzpatrick, J. J.; Effect of relative humidity and temperature on food powder flowability; J. Food Eng.; 42; 2; 1999; S. 109-116
- [146] Shotton, E.; Harb, N.; J. Pharm. Pharmacol.; 18; 1966; S. 175
- [147] Schriftenreihe Pigmente; Hydrophobes Aerosil® Herstellung, Eigenschaften und Anwendung; Nr. 6; Degussa AG; 1989
- [148] Coelho, M.C.; Harnby, N.; The effect of humidity on the form of water retention in a powder; Powder Technol.; 20; 1978; S. 197-200
- [149] <http://www.aerosil.com/aerosil/solutions/solution/productgroup.html>; Stand Jan. 2002
- [150] Sicherheitsdatenblatt (91/155/EWG) Aerosil 380; Degussa AG; Stand Okt. 2001
- [151] Hasenzahl, S.; Degussa AG; Hanau; persönliche Kommunikation vom 1. November / 13. Dezember 2002
- [152] Aerosil® Pyrogene Kieselsäuren; Sivento; Degussa AG; Stand Mai 2001
- [153] Schriftenreihe Pigmente; Steuerung der Fließeigenschaften von Lacken mit neuen hydrophoben Aerosil®-Typen; Nr. 53; Degussa AG; 1993
- [154] Schriftenreihe Pigmente; Hydrophobe Aerosil®-Typen und ihr Einsatz in der Lackindustrie; Nr. 18; Degussa AG; Stand 2000
- [155] Spezifikation Aerosil R 812; Degussa AG; Stand Okt. 1998

Lebenslauf

Persönliche Daten

Kathrin Meyer

geboren am 10. Juli 1973 in Nürnberg, ledig

Schulbildung

Sept. 1979 - Juli 1983

Grundschule in Vorra

Sept. 1983 - Juli 1984

Paul-Pfinzing-Gymnasium, Hersbruck

Sept. 1984 - Juli 1992

Leibniz-Gymnasium, Altdorf; Abschluss: Abitur

Auslandsaufenthalt

Juni 1990 - Sept. 1990

Besuch einer Sommerschule, St. Catharines / Ontario, Kanada

Studium

Nov. 1992 - Feb. 1993

Gaststudium Pharmazie an der Friedrich-Alexander-Universität

Erlangen-Nürnberg

Mai 1993 - Okt. 1997

Pharmaziestudium an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität

Würzburg

Okt. 1995

1. Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung

Okt. 1997

2. Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung

Nov. 1998

3. Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung

Abschluss: Approbation als Apothekerin (Note: 1,3)

Pharmaziepraktikum

Nov. 1997 - April 1998

Wallensteinapotheke, Altdorf bei Nürnberg

Mai 1998 - Okt. 1998

Heumann Pharma, Produktion und Qualitätskontrolle, Feucht

Berufstätigkeit

Jan. 1999 - April 1999

Heumann Pharma, Produktion (Anstellung zur Unterstützung der Herstellungsleitung); Feucht

seit Mai 1999

- Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Pharmazeutische Technologie der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg
- Thema der Dissertation: „Nanomaterialien als Fließregulierungsmittel“
- Teilnahme am Schwerpunktprogramm „Handhabung hochdispenser Pulver“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft
- Betreuung: Herr Prof. Dr. I. Zimmermann