

Synthese von Nanopartikeln und der Einfluss ihrer Primärpartikelgröße auf die Fließregulierung von idealen und nicht-idealen Schüttgütern

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



vorgelegt von
Silke Heydt

aus
Stuttgart

Würzburg 2011

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:

„Die Kraft, große Dinge zu entscheiden, kommt aus der
ununterbrochenen Beobachtung der kleinen Dinge.“

GERD BUCERIUS
(1906-95)

Meiner Familie

Danksagung

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

Ich bedanke mich bei allen herzlich, die mich während meiner Promotionszeit fachlich und privat unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt:

- meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Ingfried Zimmermann für seine Betreuung und die mir überlassene Freiheit bei der Gestaltung der Arbeit. Hilfreiche Diskussionen und die sehr guten Rahmenbedingungen haben die Anfertigung der Dissertation erst ermöglicht.
- Herrn Prof. Dr. Dr. Lorenz Meinel, der die Fertigstellung dieser Arbeit möglich machte.
- meinen Kollegen und ehemaligen Kollegen am Lehrstuhl Frau Dr. Wehad Ibrahim, Herrn Dr. Dirk Leutner, Frau Dr. Anne-Kathrin Müller, Frau Dr. Claudia Raffauf, Frau Dr. Joanna Ruppel, Frau Stefanie Schauer, Herrn Christoph Schlee und Frau Dr. Stefanie Weber für den offenen Wissensaustausch, das überaus angenehme Arbeitsklima und die freundschaftliche Basis.
- Herrn Dr. Sascha Zügner, Frau Doris Moret und Frau Christine Schneider für die Zusammenarbeit und die Unterstützung bei jeglichen Fragen und Problemen.
- Herrn Prof. Dr. Georg Krohne, Frau Daniela Bunsen und Frau Claudia Gehrig von der Abteilung Elektronenmikroskopie am Theodor-Boveri-Institut für Biowissenschaften für die Hilfestellung bei der Anfertigung der REM- und TEM-Aufnahmen.
- Herrn Prof. Dr. Ulrich Schüßler vom Lehrstuhl Geodynamik und Geomaterialforschung am Institut für Geographie für die freundliche Bereitstellung der Kugelmühle und die interessanten fachlichen Gespräche.
- Herrn Dipl.-Ing. Lothar Hörl vom Institut für Maschinenelemente der Universität Stuttgart für den anregenden Wissensaustausch und die Messmöglichkeit am CLSM.
- Frau Dr. Gudrun Reichenauer vom ZAE Bayern für die BET-Messungen.
- der Cerestar Deutschland GmbH und der Meggle GmbH & Co. KG für die zur Verfügung gestellten Materialien.
- meinen Eltern, meinem Bruder, meinem Freund und meinen Freunden für die fortwährende Motivation, die vielen guten Tipps, ihr stets offenes Ohr sowie die uneingeschränkte Unterstützung.

Publikationen

- I. HEYDT, S., ZIMMERMANN, I.; Charakterisierung von Lactosepartikeln mit Hilfe des konfokalen Laser Scanning Mikroskops, Chemie-Symposium der Studierenden Mainfrankens 2007, Würzburg, 04.12.2007.
- II. HEYDT, S., ZIMMERMANN, I.; Synthese nanoskaliger SiO₂-Partikel mittels Mikroemulsion, Chemie-Symposium der Studierenden Mainfrankens 2008, Würzburg, 02.12.2008.
- III. HEYDT, S., ZIMMERMANN, I.; Silica nanoparticles prepared by microemulsion and the importance of their primary particle size on flow regulation in dry powders, 7th World Meeting on Pharmaceutics, Biopharmaceutics and Pharmaceutical Technology, Valletta (Malta), 08.-11.03.2010.

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	THEORIE UND STAND DER FORSCHUNG	2
2.1	Grundlagen und Charakteristika von Schüttgütern	2
2.2	Fließeigenschaften von Schüttgütern	6
2.3	Interpartikuläre Haftkräfte	7
2.3.1	Flüssigkeitsbrücken	10
2.3.2	Van-der-Waals-Kräfte	12
2.4	Methoden zur Charakterisierung der Fließeigenschaften von Schüttgütern	15
2.5	Zusammenhang zwischen Rauheit und interpartikulärer Haftkraft	21
2.5.1	Rauheitsmodelle	21
2.5.2	Messmethoden zur Bestimmung der Oberflächenrauheit	27
2.6	Nanostrukturierte Fließregulierungsmittel	29
2.6.1	Allgemeine Herstellungsverfahren von Nanopartikeln	30
2.6.2	Flammenhydrolyse	30
2.6.3	Fällungsprozess in einer homogenen Lösung	31
2.6.4	Fällungsprozess in einem kompartimentierten System	32
2.6.5	Die Mikroemulsion als Reaktionsmedium zur Nanopartikelsynthese	32
2.6.6	Der Sol-Gel-Prozess	34
2.7	Wirkmechanismus von Fließregulierungsmitteln	35
2.8	Der Zugspannungstester zur Bestimmung der Fließfähigkeit	36
2.8.1	Berechnung der Zugspannung	38
2.8.2	Zusammenhang zwischen Fließregulierung und Zugspannung	39
3	ARBEITSHYPOTHESE	42
4	MATERIAL UND METHODEN	44
4.1	Schüttgüter	44

4.1.1	Maisstärke	44
4.1.2	Lactose	45
4.1.3	Modifizierte Lactose	46
4.2	AEROSIL® 200	47
4.3	Synthetisierte Kieselsäure-Nanopartikel	47
4.3.1	Komponenten der Mikroemulsionen	48
4.3.2	Zusammensetzung der Mikroemulsionen	49
4.3.3	Nanopartikelsynthese im Reaktionsmedium Mikroemulsion	49
4.4	Transmissionselektronenmikroskop Zeiss EM 10	51
4.5	Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 962	51
4.6	Bildanalyzesystem KS 300©	52
4.7	Feuchtigkeitswaage Moisture Analyzer HR73®	52
4.7.1	Feuchtebestimmung der Maisstärke	52
4.7.2	Feuchtebestimmung der Lactose	53
4.8	Bestimmung des Hausner-Faktors	53
4.9	Unebenheitsbestimmung mit dem CLSM	53
4.10	BET-Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche	53
4.11	Laserbeugungsanalyse am Coulter® LS 230	54
4.12	Herstellung der Pulvermischungen	55
4.13	Bestimmung der Schüttgutporosität	55
4.14	Probenvorbereitung und Zugspannungsmessungen	56
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	58
5.1	Charakterisierung der Trägermaterialien	58
5.1.1	Maisstärke	58
5.1.2	Lactose-Monohydrat	61

5.1.3	Modifizierte Lactose	63
5.2	Charakterisierung der Kieselsäuren	75
5.2.1	Bewertung des Potentials eines Fließregulierungsmittels	75
5.2.2	Synthese und optische Charakterisierung der Nanomaterialien	78
5.2.3	Einfluss des Wasser-Tensid-Molverhältnisses auf die Größe der Primärpartikel	82
5.2.4	Einfluss des Tensids auf die Größe der Primärpartikel	84
5.3	Vermahlung der synthetisierten Silicapartikel	84
5.4	Einfluss der Primärpartikelgröße des Fließhilfsmittels auf seine Potenz	88
5.4.1	Ideales Schüttgut	89
5.4.2	Nicht-ideales Schüttgut	98
5.4.3	Einfluss der Mischzeit	105
5.4.4	Einfluss der Konzentration des Fließhilfsmittels	114
5.4.5	Prämixe	121
6	ZUSAMMENFASSUNG	127
7	SUMMARY	131
8	ANHANG	135
8.1	Berechnung des Haftkraftminimums	135
8.2	Rohdaten	136
8.2.1	Reine Schüttgüter	136
8.2.2	Binäre Mischungen aus modifizierten Lactosen mit AEROSIL® 200	137
8.2.3	Zugspannungsmessungen in Abhängigkeit von der Mischzeit	137
8.2.4	Kompartimentierte Synthese von Nanopartikeln mit Bestimmung der Größe der Primärpartikel	138
8.2.5	Vermahlung der synthetisierten Nanopartikel	139
8.2.6	Binäre Maisstärke-Kieselsäuren-Mischungen (0,5 %)	140
8.2.7	Binäre Lactose-Kieselsäure-Mischungen (0,5 %)	141
8.2.8	Binäre Maisstärke-Kieselsäuren-Mischungen (0,75 %)	142
8.2.9	Reine synthetisierte Kieselsäuren	148

8.2.10	Binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,5 % - 4,0 %)	148
8.3	Prämix-Versuche	155
8.4	Statistische Auswertung	156
8.4.1	Doppelter t-Test zwischen zwei unabhängigen Stichproben, $\alpha = 0,05$	156
9	LITERATURVERZEICHNIS	160

FORMELVERZEICHNIS UND ABKÜRZUNGEN

A	[m ²]	Fläche
A _H	[J]	Hamaker-Konstante
A _M	[m ²]	Messkörperfläche
AFM		Atomic Force Microscope
BET		Brunauer, Emmet und Teller
CLSM		Konfokales Laser Scanning Mikroskop
D	[m]	Durchmesser des Schüttgutelements
d _S	[m]	Durchmesser des Schüttgutkegels
dx	[m]	Dicke des Schüttgutelements
F	[N]	Haftkraft
F _{Fl}	[N]	Haftkraft der Flüssigkeitsbrücke
F _{vdW}	[N]	Van-der-Waals-Kraft
ff _c	[-]	Fließfähigkeit nach Jenike
g	[m/s ²]	Gravitationskonstante = 9,81
H	[m]	Abstand zwischen zwei Kontaktpartnern
H ₀	[m]	Haftabstand zwischen zwei Kontaktpartnern = 0,4 · 10 ⁻⁹
HF	[-]	Hausner-Faktor
HLB		Hydrophilic-Lipophilic-Balance
h	[m]	halber Abstand zwischen zwei Kugeln
h _P	[Js]	Plancksche Konstante = 6,62606896 · 10 ⁻³⁴
h _S	[m]	Höhe des Schüttgutkegels
ħ ⍵	[J]	Lifshitz-van-der-Waals-Konstante
KI	[-]	Kompressibilitätsindex
M	[g/mol]	Molekulargewicht
ME		Mikroemulsion
N _A	[mol ⁻¹]	Avogadro-Konstante = 6,02214199 · 10 ⁻²³
n	[-]	Anzahl der Messungen
O/W		Öl in Wasser
p	[Pa]	Druck
p ₀	[Pa]	Normaldruck
p. a.		pro analysi
p _K	[Pa]	Kapillardruck
R	[m]	Radius einer Kugel

r	[m]	Radius einer Rauheit
r ²	[-]	Korrelationskoeffizient
r _{1,2}	[m]	Hauptkrümmungsradien der Oberfläche einer Flüssigkeitsbrücke
R _a	[µm]	Oberflächenrauheit, arithmetischer Mittenrauwert
rel. sdv	[%]	relative Standardabweichung
REM		Rasterelektronenmikroskop
rH	[%]	relative Luftfeuchtigkeit
r _{min}	[m]	Rauheitsradius bei Haftkraftminimum
S		Schnittebene
STM		Scanning Tunnel Microscope
sdv		empirische Standardabweichung
TEM		Transmissionselektronenmikroskop
TEOS		Tetraethylorthosilikat
U	[V]	Kontaktpotential
UpM	[-]	Umdrehungen pro Minute
USP		United States Pharmacopeia
V ₀	[m ³]	Schüttvolumen
V _f	[m ³]	Stampfvolumen
V _H	[m ³]	Hohlraumvolumen
V _l	[m ³]	Flüssigkeitsvolumen
V _s	[m ³]	Feststoffvolumen
WC		Wolframcarbide
W/O		Wasser in Öl
x	[m]	Abstand
x _{10, 50, 90}	[%]	Verteilungsdichte bei prozentualen Anteilen von 10, 50, 90 %
α	[°]	Winkel
α _s	[°]	Schüttwinkel
β	[Jm ⁶]	Faktor für die konstanten Anteile der van-der-Waals-Kräfte
ε	[-]	Porosität
Φ	[J]	Wechselwirkungspotential
γ	[N/m]	Grenzflächenspannung
φ	[e/µm ²]	Flächenladungsdichte
φ	[°]	Winkel der inneren Reibung
φ _{max}	[e/µm ²]	maximale Flächenladungsdichte

π	[-]	Kreiszahl = 3,14159
Θ	[°]	Randwinkel
ρ	[kg/m ³]	Feststoffdichte
ρ_b	[kg/m ³]	Schüttgutdichte
$\rho_{\text{Schütt}}$	[kg/m ³]	Schüttdichte
ρ_{Stampf}	[kg/m ³]	Stampfdichte
σ	[Pa]	Normalspannung
σ_1	[Pa]	Verfestigungsspannung
$\sigma_{1,2}$	[Pa]	Senkrecht zueinander verlaufende Hauptspannungen
σ_α	[Pa]	Normalspannung in einer um den Winkel α geneigten Schnittebene
σ_c	[Pa]	Druckspannung
σ_h	[Pa]	Horizontalspannung
σ_m	[Pa]	Mittelpunktspannung Mohrscher Spannungskreis
σ_v	[Pa]	Vertikalspannung
τ	[Pa]	Schubspannung
τ_α	[Pa]	Schubspannung in einer um den Winkel α geneigten Schnittebene
τ_c	[Pa]	Kohäsion
τ_w	[Pa]	Wandschubspannung
ϖ	[s ⁻¹]	mittlere Frequenz aus dem Absorptionsspektrum

1 Einleitung und Zielsetzung

Aktuell stehen Nanopartikel aufgrund ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten und den damit einhergehenden Diskussionen über Nutzen und Gesundheitsrisiken sowohl im Fokus der Forschung als auch der Allgemeinheit [1]. Bereits viele Alltagsprodukte, wie z. B. Nahrungsmittel, Kleidung und Kosmetika enthalten Nanopartikel. Schon der gewöhnliche Griff zu Ketchup, Speisesalz oder Gemüsebrühe bringt den Menschen mit Nanopartikeln in Kontakt [2]. Dem Salz beispielsweise wird eine sogenannte Rieselhilfe in Form von nanostrukturierter Kieselsäure zugesetzt [3]. Dadurch wird ein Verklumpen des hygroskopischen Salzes verhindert und ein ungehindertes Rieseln aus dem Salzstreuer gewährleistet.

In der Pharmazie stellen Pulvermischungen oftmals die Ausgangsstoffe zur Produktion von Arzneiformen dar. Der am Beispiel des Salzes erläuterte Verklumpungseffekt bzw. die unzureichende Rieselfähigkeit sind deshalb große Herausforderungen in der Arzneimittelherstellung. Vor allem bei volumendosierten Produkten, wie zum Beispiel Tabletten und Kapseln, ist ein angemessener Pulverfluss unbedingt notwendig. Denn nur durch eine gleichbleibend gute Fließfähigkeit des Pulvers kann bei volumendosierten Produkten den Erfordernissen der Arzneibücher hinsichtlich der Gleichförmigkeit des Gehaltes und der Masse entsprochen werden. Deshalb werden pharmazeutische Formulierungen oftmals durch den Einsatz von sogenannten Fließregulierungsmitteln auf eine gute Fließfähigkeit eingestellt. Der Prozess zur Einstellung einer angemessenen Fließfähigkeit erfolgt jedoch oft der Einfachheit halber nach unsystematischen Konventionen. Weder die Beschaffenheit des Fließregulierungsmittels, noch seine Konzentration oder die Mischbedingungen werden an die Eigenschaften der vorliegenden Formulierung ausreichend angepasst [4].

Aufbauend auf den bisherigen Erkenntnissen über den Wirkmechanismus nanostrukturierter Fließregulierungsmittel [5] ist das Ziel dieser Arbeit den Einsatz von Fließregulierungsmitteln systematischer zu gestalten. Beide Komponenten einer binären Mischung aus Schüttgut und Fließregulierungsmittel sollen genauer untersucht und ihr jeweiliger Einfluss auf den Fließregulierungsprozess beurteilt werden. Besondere Beachtung soll zum einen die vergleichende Beurteilung eines idealen und eines nicht-idealen Schüttguts bei der Fließregulierung finden. Zum anderen ist zu klären, inwieweit die Größe der Primärpartikel eines Fließregulierungsmittels seine Potenz beeinflusst. Anhand der ermittelten Ergebnisse wird zukünftig die Wahl eines Fließregulierungsmittels in Anpassung an das jeweilige Schüttgut gezielter erfolgen.

2 Theorie und Stand der Forschung

2.1 Grundlagen und Charakteristika von Schüttgütern

Der Begriff Schüttgut beschreibt per definitionem alle Materialien, die aus einzelnen Partikeln bestehen. Prinzipiell kann auch von einem dispersen System gesprochen werden. Die feste Innenphase liegt dabei locker verteilt in der Außenphase Luft vor. Zu den Schüttgütern zählen sowohl feine Pulver als auch Granulate oder grobstückige Schüttgüter. Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten, das Verhalten eines Schüttguts zu beschreiben:

Zum einen können die Kräfte zwischen den einzelnen Schüttgutpartikeln betrachtet werden. Verkomplizierend wirkt sich hierbei jedoch die Partikelanzahl sowie die Komplexität und Inhomogenität der Partikelform aus.

Zum anderen ist es möglich, ein Schüttgut als ein Kontinuum anzusehen. Diese Betrachtungsweise stellt, unter Anwendung der Methoden der Kontinuumsmechanik, die klassische Vorgehensweise in der Schüttgutmechanik dar [6, 7, 8]. Eine Kombination aus Partikel- und Kontinuumsmechanik kann zweckmäßig sein und tiefere Einblicke bieten.

Das Verständnis von Schüttgütern gestaltet sich weitaus komplexer, als das von definierten Kontinua wie Newtonsche Flüssigkeiten, Hookesche Festkörper oder Gase.

Eine Newtonsche Flüssigkeit lässt sich nicht komprimieren. Im ruhenden Zustand überträgt sie lediglich Druck- aber keine Zugspannung. Unter Aufbringen von Schubspannung setzt Fließen ein. Der Druck innerhalb einer Flüssigkeit breitet sich gleichmäßig aus. Das Verhältnis aus Horizontal- und Vertikaldruck beträgt eins.

Im Gegensatz hierzu überträgt ein idealer Festkörper Druck, Schub- und Zugspannung. Unter Druckeinwirkung kommt es zur reversiblen Verformung, ein fließender Zustand tritt nicht auf. Ebenso wie die Newtonsche Flüssigkeit ist auch ein idealer Festkörper inkompressibel.

Für Gase gelten prinzipiell ähnliche Verhaltensweisen wie für Newtonsche Flüssigkeiten. Allerdings lassen sich Gase komprimieren.

Ein Schüttgut überträgt geringe Zugspannungen. Im Ruhezustand kann es Druck- und Schubspannung weitergeben. Unter der Einwirkung von Schubspannung kann Fließen einsetzen, wenn die Schubspannung genügend groß ist.

Ein kohäsives Schüttgut kann eine Zwischenstellung einnehmen. Es kann wie eine Flüssigkeit fließen, sich wie ein unvollkommener Festkörper verhalten oder wie ein Gas verdichtet werden. Zudem ist das mechanische Verhalten eines Schüttguts immer unter Voraussetzung

seiner unmittelbaren Beanspruchungsvorgeschichte zu betrachten. Auf die Praxis bezogen zeigen sich diese Eigenschaften oft verantwortlich für diverse Probleme. Fließstörungen, Entmischung und Zeitverfestigung sind die wichtigsten verfahrenstechnischen Herausforderungen [9] und spielen in der pharmazeutischen Industrie eine elementare Rolle.

Aufgrund der beschriebenen Zwischenstellung von Schüttgütern sind theoretische Spannungsverhältnisse zwischen Horizontal- und Vertikaldruck von null bis eins möglich. Im Gegensatz zu einer Newtonschen Flüssigkeit sind die Spannungen, die in alle Richtungen wirken, also nicht gleich groß. Typische Werte für das sogenannte Horizontallastverhältnis liegen für Schüttgüter im Bereich von 0,3 bis 0,6 [6]. Janssen [10] beschreibt diese Kräfteverhältnisse am Beispiel eines scheibenförmigen Schüttgutelements (Abb. 2.1).

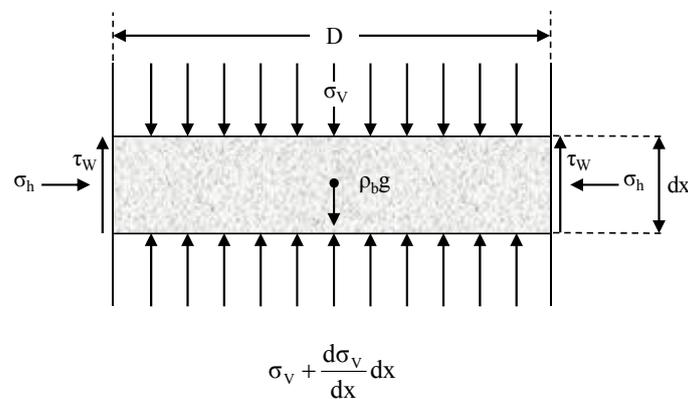


Abb. 2.1: Gleichgewicht eines scheibenförmigen Schüttgutelements, nach Molerus [11]

Die Gleichung zur Berechnung der Kräfteverhältnisse einer Schüttgutscheibe nach Janssen [10] lautet:

$$\frac{d\sigma_v}{dx} + \frac{4 \cdot \tau_w}{D} = \rho_b \cdot g \quad (2.1)$$

Aus der Lösung dieser Differentialgleichung kann das kritische Höhen-Durchmesser-Verhältnis einer Schüttgutsäule bestimmt werden, ab dem das Schüttgut nicht mehr ausfließt. Ein Schüttgut weist eine vom Spannungszustand abhängige Fließgrenze auf. Dabei markiert die Fließgrenze denjenigen Spannungszustand, ab dem das Schüttgut zu fließen beginnt.

Für ein Schüttgutelement, welches in einen Behälter eingefüllt wurde, gelten die Annahmen einer unendlichen Tiefe und reibungsfreier Innenwände. Einem solchen Schüttgut wird ein Volumenelement mit dreieckigem Querschnitt entnommen. Anhand dieses Volumenelements

lassen sich die Normalspannung σ_α und die Schubspannung τ_α in einer, ausgehend von der horizontalen Ebene, um den beliebigen Winkel α geneigte Schnittebene bestimmen (Abb. 2.2 links). Das erfordert die Übertragung der Spannungen in ein Normalspannungs-Schubspannungs-Diagramm.

Man erhält eine geometrische Darstellung der Gleichgewichtsbedingungen in beliebigen Schnittebenen, den sogenannten Mohrschen Spannungskreis.

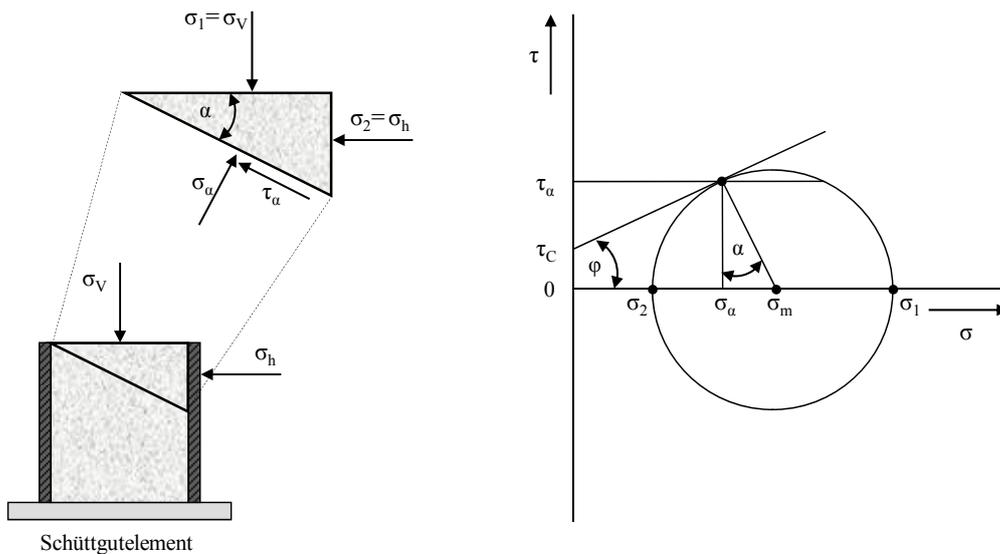


Abb. 2.2: Kräftegleichgewicht am Schüttgutelement, Mohrscher Spannungskreis [6,12]

Wie in Abb. 2.2 gezeigt, sind die horizontale und die vertikale Ebene schubspannungsfrei. Sie bilden demzufolge die Hauptspannungsebenen. Da $\sigma_v > \sigma_h$ gilt $\sigma_v = \sigma_1$ und $\sigma_h = \sigma_2$. In demjenigen Punkt, der den Spannungskreis tangiert, herrschen die Bruchspannungen in der Gleitfläche, die mit der Ebene der Hauptspannungen den Winkel α bilden. Die Lage der Gleitfläche ist demnach durch den Winkel der inneren Reibung φ bestimmt. Jeder Spannungszustand, welcher auf der Geraden liegt, spiegelt einen Schüttgutfluss wieder. Liegen die Punkte jedoch unterhalb der Geraden gilt der Spannungszustand als stabil.

Ein reales Schüttgut wird wesentlich von Einflussfaktoren wie Partikelgröße und -form, Oberflächenstruktur, mechanische Eigenschaften, chemische Zusammensetzung, der Gravitationskraft und interpartikulären Kräften beeinflusst. Auch die Umgebungsbedingungen können das physikalische Verhalten eines Schüttguts verändern.

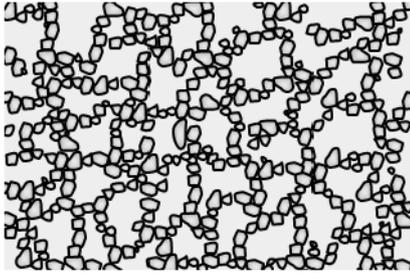


Abb. 2.3: Hohe Porosität bei sehr feinen Partikeln, nach Stieß [13]

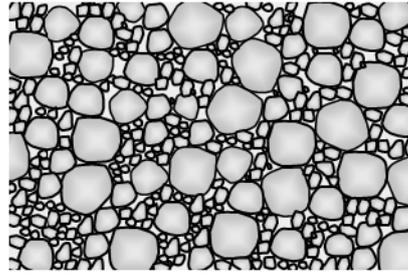


Abb. 2.4: Niedrige Porosität bei breiter Korngrößenverteilung freifließender Pulver, nach Stieß [13]

Bezüglich der Partikelgröße bleibt festzuhalten, dass sie sehr große Auswirkungen auf die Agglomerationsneigung und die Porosität eines Haufwerks besitzt. Große Partikel tendieren wesentlich weniger zur Agglomeration als sehr kleine Partikel. Auf das gesamte Partikelkollektiv bezogen wird mit zunehmendem Teilchendurchmesser eine deutlich bessere Fließeigenschaft festgestellt. Mit abnehmender Partikelgröße hingegen steigt die Schüttgutporosität. Dies ist auf ein Überwiegen der Haftkräfte gegenüber den Massekräften zurückzuführen. Viele Lücken innerhalb des Schüttguts bleiben unbesetzt, da Partikel durch die ausgeprägten Haftkräfte in ungünstigen Positionen haften bleiben (Abb. 2.3). In einem Schüttgut, welches eine breitere Korngrößenverteilung aufweist, besitzen kleinere Partikel die Möglichkeit die Lücken zwischen den größeren Partikeln zu füllen (Abb. 2.4). Daraus kann eine relativ niedrige Porosität resultieren [13,14]. Der Zusammenhang aus Fließfähigkeit, Porosität und Festigkeit ist in Abb. 2.5 dargestellt.

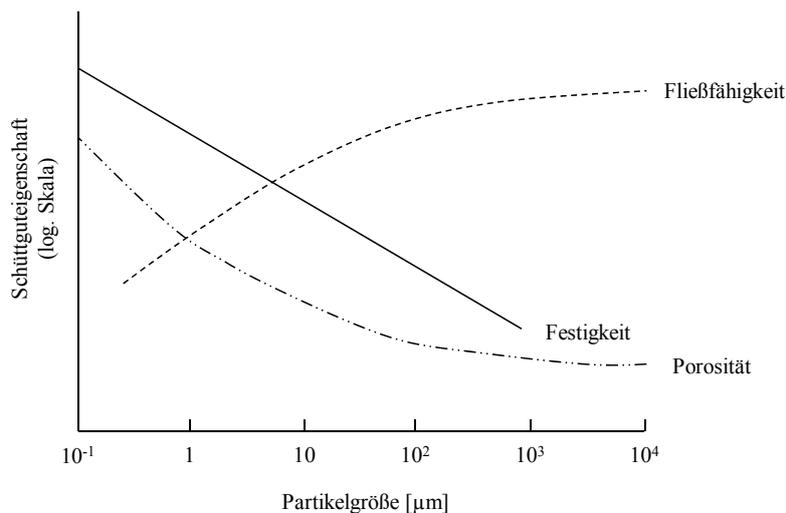


Abb. 2.5: Abhängigkeit der Fließfähigkeit, Festigkeit und Porosität eines Schüttguts von der Partikelgröße, nach Schubert [14]

2.2 Fließeigenschaften von Schüttgütern

Eine umfassende, allgemeingültige Beschreibung des Fließverhaltens von Schüttgütern ist aufgrund der zahlreichen Einflussfaktoren nicht möglich. Umso mehr Gewicht erhalten demzufolge Messgeräte, die schnelle und aussagekräftige Ergebnisse bezüglich der Fließfähigkeit liefern. Grundlage für Messungen in diesem Bereich bildet unter anderem der einachsige Druckversuch (Abb. 2.6).

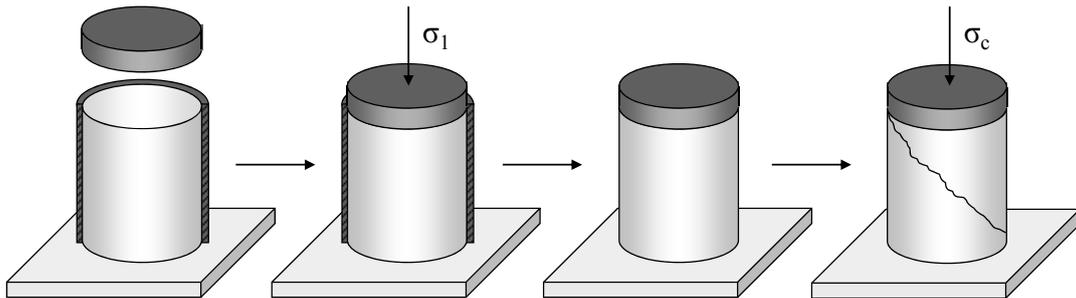


Abb. 2.6: Gedankenmodell zur Druckfestigkeit σ_c (einachsiger Druckversuch), nach Schulze [6]

Bei diesem Versuch wird ein Schüttgut in einen Hohlzylinder eingefüllt. Anschließend erfolgt eine vertikale Belastung durch die sogenannte Verfestigungsspannung σ_1 . Durch die Einwirkung von σ_1 wird die Schüttgutprobe sowohl verdichtet als auch verfestigt. Nach dem Entfernen der Verfestigungsspannung und des Hohlzylinders setzt man die zylindrische, verfestigte Probe einer zunehmenden vertikalen Druckspannung aus. Die Druckspannung, bei der es zum Bruch der Schüttgutprobe kommt, wird als Druckfestigkeit σ_c bezeichnet. Ab dem Zeitpunkt des Bruchs kann von beginnendem Fließen gesprochen werden. Um die Fließfähigkeit ff_c eines Schüttguts zu charakterisieren, wird das Verhältnis von Verfestigungsspannung σ_1 zu Druckfestigkeit σ_c herangezogen [6]:

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \quad (2.2)$$

Das Fließverhalten kann, in Erweiterung der Einteilung nach Jenike [15,16,17], wie folgt beschrieben werden:

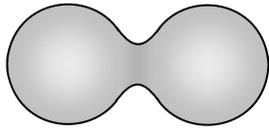
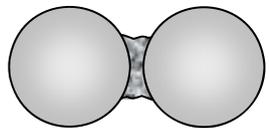
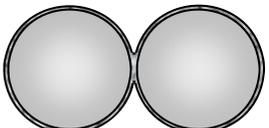
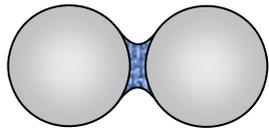
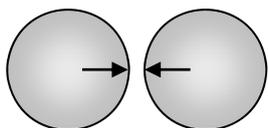
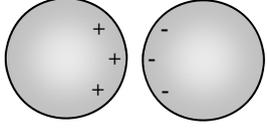
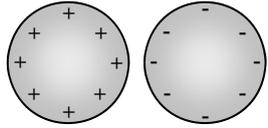
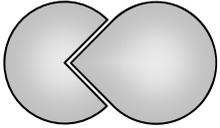
- $ff_c < 1$ nicht fließend
- $1 < ff_c < 2$ sehr kohäsiv
- $2 < ff_c < 4$ kohäsiv
- $4 < ff_c < 10$ leicht fließend
- $10 < ff_c$ frei fließend

2.3 Interpartikuläre Haftkräfte

Interpartikuläre Haftkräfte sind für das Verhalten eines feinkörnigen Haufwerks bestimmend. Sie können mitunter zu problembehafteten Effekten wie Zusammenbacken oder schlechte Fließfähigkeit führen. Andererseits können sie verfahrenstechnisch genutzt werden (Agglomeration bei der Tablettierung und Brikettierung).

Sowohl Rumpf [18] als auch Schubert [19] geben eine umfassende Übersicht über die Haftkräfte zwischen Partikeln. Stieß [13] greift diese Zusammenstellung auf und teilt nach Haftmechanismen mit und ohne stofflicher Verbindung ein (Tab. 2.1).

Tab. 2.1: Haftmechanismen zwischen Feststoffteilchen, nach Stieß [13], Rumpf [18] und Schubert [19]

Mit stofflicher Verbindung	Ohne stoffliche Verbindung
<p>Festkörperbrücken:</p>  <p>Sinterbrücken, Schmelzbrücken</p>  <p>Auskristallisierte Feststoffe, aushärtende Bindemittel</p> <p>Flüssigkeitsbrücken:</p>  <p>Adsorptionsschichten</p>  <p>Bewegliche Flüssigkeitsbrücken (Kapillarität)</p>	<p>Anziehungskräfte:</p>  <p>van-der-Waals-Kräfte</p>  <p>elektrischer Leiter</p>  <p>elektrischer Isolator</p> <p>Formschlüssige Bindung:</p> 

Um die Haftkräfte in Schüttgütern näher zu betrachten, sind drei idealisierte Modellsysteme, wie in Abb. 2.7 dargestellt, denkbar.

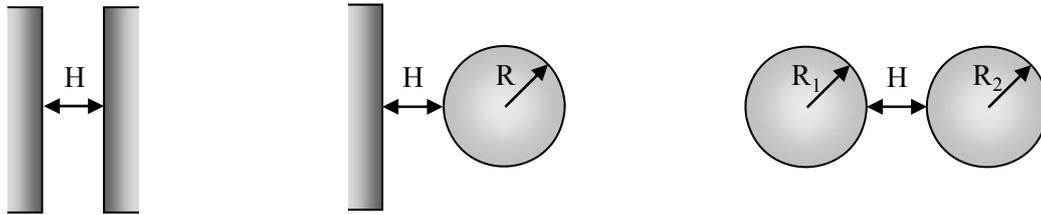


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Modellsysteme Platte-Platte, Kugel-Platte, Kugel-Kugel

Krupp [20] ging bei seinen Berechnungen, die auf diesen Modellsystemen basieren, davon aus, dass es sich um ideal glatte, starre Körper handelt. Auf der Grundlage dieser idealisierten Annahmen erstellte Krupp [20] eine Zusammenfassung der Berechnungen der van-der-Waals-Kräfte, der elektrostatischen Kräfte und der Kapillarkräfte.

Neben den Bindungsmechanismen sind weitere Faktoren bei der Beurteilung der Haftkräfte in Schüttgütern zu beachten: Feuchtigkeit, Partikelgröße und der Abstand zweier Haftpartner zueinander sind entscheidend. Denn je größer die Kontaktfläche zwischen zwei Partikeln ist, desto stärker ausgeprägt werden die Haftkräfte. Rumpf [21] verdeutlichte anhand des Kugel-Platte-Modells die Relevanz der Kugelgröße auf die interpartikulären Haftkräfte.

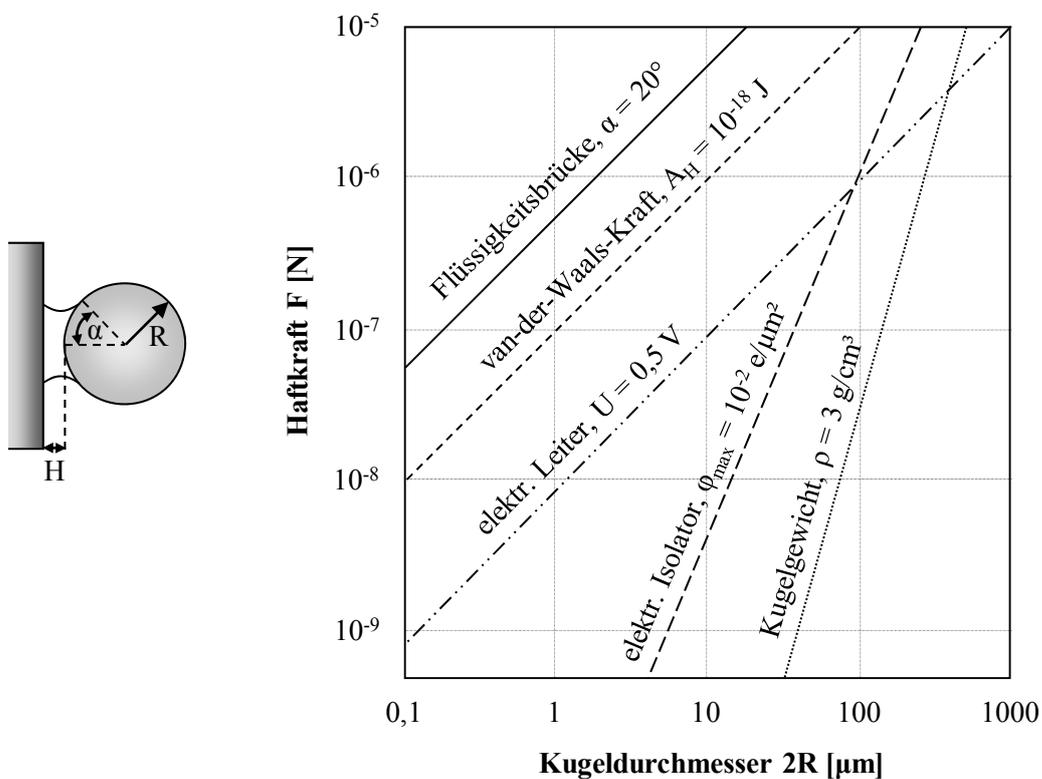


Abb. 2.8: Einfluss der Kugelgröße $2R$ auf die Haftkräfte am Kugel-Platte-Modell mit $H = 0,4 \text{ nm}$, nach Rumpf [21]

Abb. 2.8 zeigt vereinfacht die Haftkraftverläufe für das idealisierte Kugel-Platte-Modell in Abhängigkeit von dem Kugelradius. Mit zunehmendem Kugelradius nehmen die Flüssigkeitsbrücken, die van-der-Waals-Kräfte und die elektrische Aufladung eines Leiters linear zu. Allein die Kräfte des elektrischen Isolators wachsen mit der zweiten Potenz an. Das Kugelgewicht hingegen steigt proportional zur dritten Potenz des Durchmessers und nimmt demzufolge stärker mit der Partikelgröße zu, als die aufgeführten Haftkräfte. Ab einem bestimmten Partikeldurchmesser dominiert somit die Gewichtskraft. Für feinkörnige Schüttgüter mit Partikelgrößen kleiner $100\ \mu\text{m}$ überwiegen jedoch die Haftkräfte durch Flüssigkeitsbrücken und van-der-Waals-Kräfte. Geht man von einem trockenen Schüttgut aus, spielen die van-der-Waals-Kräfte die zentrale Rolle.

Es bleibt jedoch anzumerken, dass die tatsächlichen Haftkräfte betragsmäßig kleiner sind, als die Ergebnisse der Berechnungen nach dem idealisierten Modell, bei dem von ideal glatten Körpern ausgegangen wird. Ursache hierfür sind Rauheiten an Partikeln und Wand. Sie bewirken eine Haftkraftreduktion durch die Vergrößerung des Abstands.

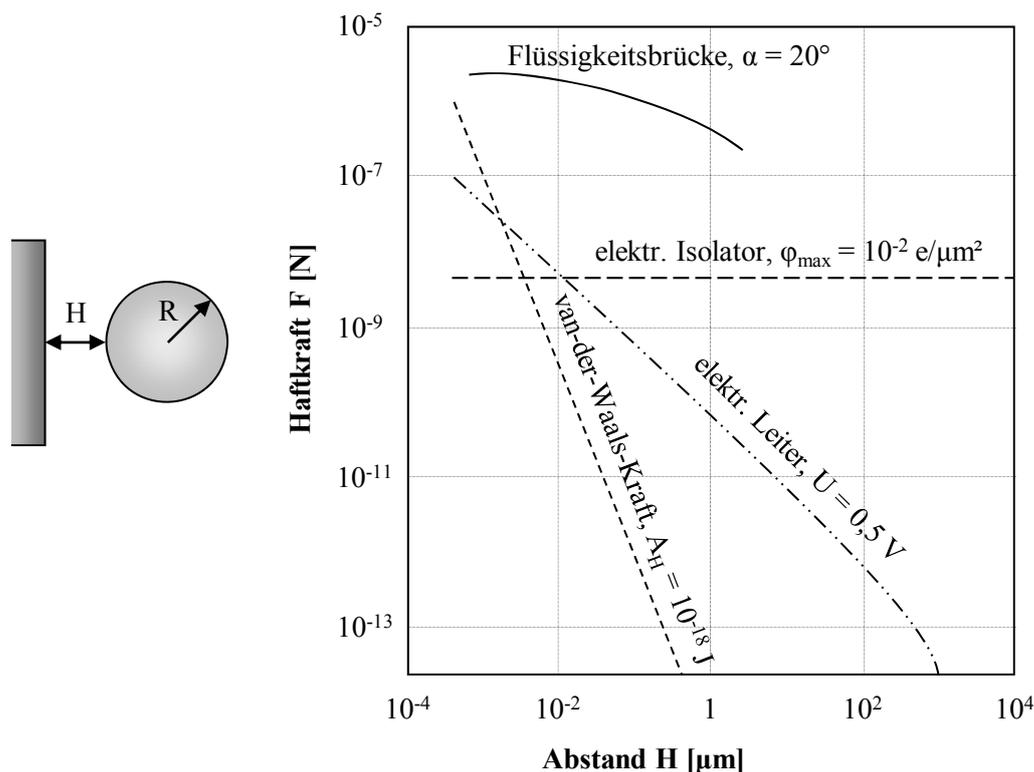


Abb. 2.9: Einfluss des Abstands H auf die Haftkraft F am Kugel-Platte-Modell mit $R = 5\ \mu\text{m}$, nach Rumpf [21]

Abb. 2.9 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen dem Ausmaß interpartikulärer Haftkräfte und dem Abstand zweier Haftpartner zueinander. Alle aufgeführten Haftkräfte weisen eine Abhängigkeit vom Abstand H auf. Dies wird durch Berechnungen anhand des Kugel-Platte-Modells belegt. Die elektrostatischen Kräfte sind im Nahbereich wesentlich niedriger als die

van-der-Waals- und die Flüssigkeitsbrückenkräfte. Mit zunehmendem Abstand der Haftpartner sinken die elektrostatischen Kräfte weniger stark ab. Daraus resultiert eine stärkere Gewichtung dieser Haftkräfte bei größerem Kugel-Platte-Abstand. Wird der Abstand gering gewählt, sind die van-der-Waals-Kräfte sehr stark. Ihre Reichweite beträgt nur etwa 100 nm und sie fallen mit weiter zunehmendem Abstand rasch stark ab. Sie spielen hauptsächlich beim Haftpartnerkontakt eine Rolle. Im Nahbereich sind die Kräfte durch Flüssigkeitsbrücken die dominierenden Kräfte. Im Gegensatz zu den van-der-Waals-Kräften fallen sie mit zunehmendem Haftpartnerabstand weniger stark ab. Allerdings besitzen sie je nach Materialeigenschaften einen definierten Endabstand, bei dem es zum Abreißen der Flüssigkeitsbrücken kommt.

Bei trockenen feinkörnigen Schüttgütern mit engem Partikelkontakt und vernachlässigbarer elektrostatischer Aufladung, überwiegen die van-der-Waals-Kräfte. Sie sind somit maßgeblich für das Fließverhalten eines solchen Schüttguts verantwortlich.

2.3.1 Flüssigkeitsbrücken

Frei bewegliche Flüssigkeitsbrücken (Abb. 2.10) stellen Ansammlungen von niedrigviskosen Flüssigkeiten im Kontaktbereich zweier Partikel dar.

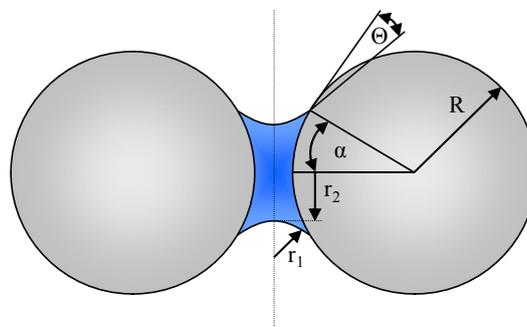


Abb. 2.10: Kapillarkräfte einer Flüssigkeitsbrücke mit niedrigviskoser Flüssigkeit, nach Schubert [22] und Pietsch [23]

Bedingt durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit nähern sich die Partikel einander an. Es wirkt die sogenannte Randkraft. Zudem stellt sich der Kapillardruck im Inneren der Flüssigkeitsbrücke ein. Unter Berücksichtigung der Oberflächenspannung γ und der Hauptkrümmungsradien der freien Flüssigkeitsoberfläche der Brücke r_1 und r_2 , wird der Kapillardruck p_K nach der Laplace-Gleichung 2.3 berechnet [24]:

$$p_K = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.3)$$

Bei einer konkaven Krümmung der Brückenoberfläche (Abb. 2.10) herrscht in der Brücke ein kapillarer Unterdruck, der zur Haftkraft beiträgt. Die Gesamthaftkraft setzt sich demzufolge aus dem Anteil der Kapillarkraft und dem Anteil der Randkraft zusammen. Die beiden Kugeln werden zueinander hingezogen.

Schubert [25] führte für diverse Modellgeometrien die Berechnung der Haftkräfte durch. Auf ein Schüttgut bezogen interessiert besonders die Berechnung für das Kugel-Kugel-Modell. Geht man bei diesem Modell von einem Haftkraftmaximum aus, wird der Haftabstand gleich null gesetzt [26]. Mit dem Randwinkel Θ und dem Brückenwinkel α ergibt sich für die Haftkraft der Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei Kugeln mit den Radien R_1 und R_2 :

$$F_{F1} = \frac{4\pi \cdot R_1 \cdot R_2 \cdot \gamma \cdot \cos \alpha}{R_1 + R_2} \quad (2.4)$$

Pietsch [23] und Rumpf [21] beschreiben die Haftkraft bei der Dehnung der Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei gleich großen Kugeln. Die Haftkraft der Flüssigkeitsbrücken ist stark abhängig vom Flüssigkeitsvolumen zwischen den Kugeln.

Die Haftkraft F_H , welche auf das Produkt aus Oberflächenspannung γ und den Partikeldurchmesser $2R$ bezogen ist, ist in Abhängigkeit von dem Verhältnis von Haftabstand zu Partikeldurchmesser ($H/2R$) in Abb. 2.11 dargestellt.

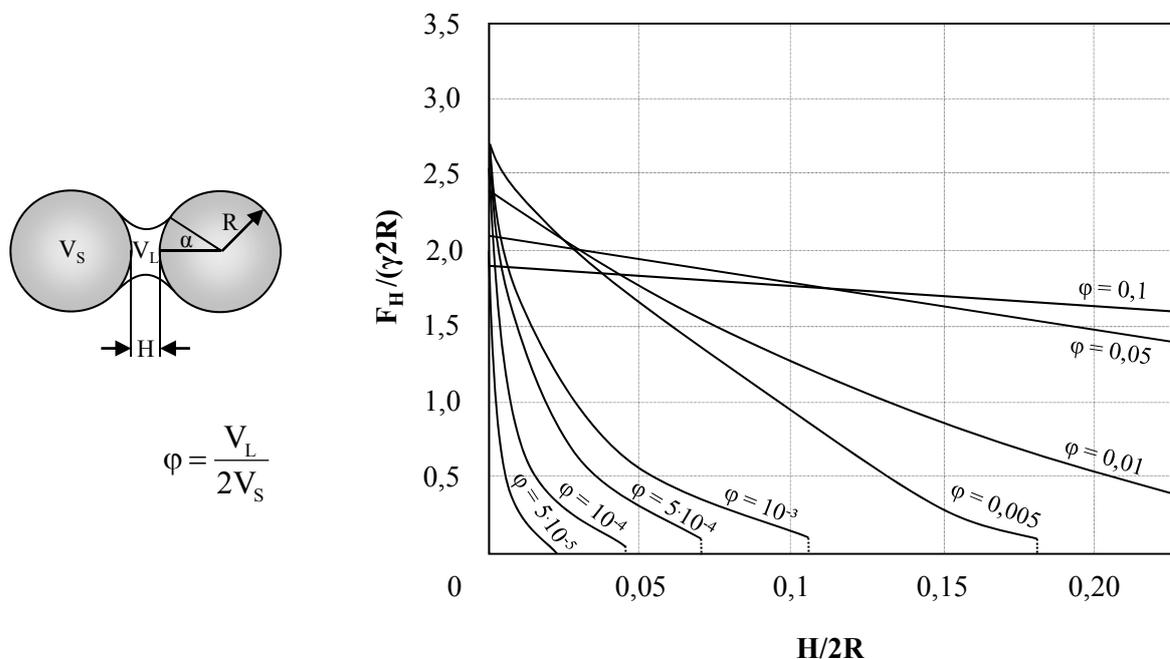


Abb. 2.11: Änderung der bezogenen Haftkraft $F_H/(\gamma \cdot 2R)$ zwischen zwei identischen Kugeln in Abhängigkeit vom Abstandsverhältnis $H/2R$ (mit Randwinkel $\Theta = 0^\circ$, Abb. 2.10), nach Pietsch [23] und Rumpf [21]

Bei geringem Flüssigkeitsanteil (φ klein) und somit kleinem Brückenwinkel α ergibt sich bei einer Abstandsvergrößerung eine stärkere Formänderung der Flüssigkeitsbrücke. Die Haftkraft nimmt mit zunehmendem Abstand stark ab. Die Brücken reißen wesentlich früher als bei größeren interpartikulären Flüssigkeitsvolumina V_L .

2.3.2 Van-der-Waals-Kräfte

Zwischen den benachbarten Oberflächen von Atomen, Molekülen und Partikeln können Dipol-Wechselwirkungen bestehen. Diese sogenannten van-der-Waals-Kräfte haben jedoch nur eine stark begrenzte Reichweite von etwa 100 nm. Ist der Abstand zwischen trockenen Partikeln jedoch geringer als 100 nm, besitzen die van-der-Waals-Kräfte eine große Bedeutung. Sie sind stets negativ und bewirken deshalb immer eine Anziehung [13]. Die van-der-Waals-Kräfte (Tab. 2.2) fassen als Oberbegriff die Keesom-, Debye- und Londonkräfte [28] zusammen [27].

Tab. 2.2: Intermolekulare Wechselwirkungen der van-der-Waals-Kräfte, nach Tomas [29]

Bezeichnung	Wechselwirkung	Darstellung	Bemerkung
Keesom-Kraft (Orientierungskraft)	Permanenter Dipol - Permanenter Dipol		Elektrostatische Anziehung zweier Moleküle mit unterschiedlichen Ladungsvorzeichen
Debye-Kraft (Induktionskraft)	Permanenter Dipol - Induzierter Dipol		Durch den permanenten Dipol wird die Elektronenverteilung im unpolaren Molekül beeinflusst
London-Kraft (Dispersionskraft)	Induzierter Dipol - Induzierter Dipol		Anziehungskräfte zwischen unpolaren Verbindungen. Ladungsfluktuation erzeugt temporäre Dipolmomente, die Dipolmomente in Nachbarmolekülen erzeugen

Das Gesamtwechselwirkungspotential Φ für die van-der-Waals-Anziehungskräfte lässt sich mithilfe der London-Formel (2.5) bestimmen [30]. Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass das

Potential mit der 6. Potenz des Teilchenabstands H abnimmt. Der Faktor β fasst die konstanten Anteile der Debye-, Keesom- und London-Kräfte zusammen.

$$\Phi = -\beta H^{-6} \quad (2.5)$$

Zur Berechnung der van-der-Waals-Kräfte existieren zwei unterschiedliche Theorien. Die mikroskopische Theorie nach Hamaker [31] und die makroskopische Theorie nach Lifshitz [32]. Die mikroskopische Theorie nach Hamaker beruht auf der Additivität der Kräfte, welche zwischen den Molekülen der beiden Haftpartner herrschen. Die Kraftberechnung erfolgt durch Integration über alle Molekülpaare. Die sogenannte Hamakerkonstante A_H (Gl. 2.6) spiegelt maßgebliche Stoffeigenschaften wieder und liegt im Bereich von 10^{-19} bis 10^{-18} J [14,24,31].

$$A_H = \left(\frac{\rho \cdot N_A \cdot \pi}{M} \right)^2 \cdot \beta \quad (2.6)$$

Die makroskopische Theorie nach Lifshitz beruht auf den elektromagnetischen Eigenschaften der Körper. Sie berechnet die Wechselwirkungen zwischen den Haftpartnern mit ihren frequenzabhängigen optischen Parametern [33]. Von Lifshitz [32] selbst wurde dieser Ansatz für das Modell Platte-Platte abgeleitet. Eine Übertragung auf die anderen Modellsysteme analog zur mikroskopischen Theorie wurde von Langbein [34] und Krupp [35] durchgeführt. Die materialspezifische Konstante, die sogenannte Lifshitz-van-der-Waals-Konstante $\hbar\varpi$ berechnet sich aus:

$$\hbar\varpi = \frac{h_p}{2\pi} \cdot \varpi \quad (2.7)$$

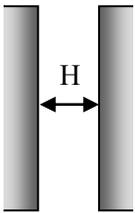
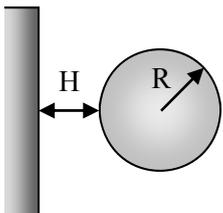
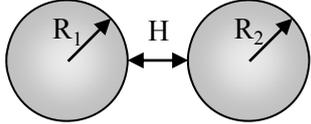
Mit der Planckschen Konstante h_p ($h_p = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js) liegt $\hbar\varpi$ in einem Bereich von $1,6 \cdot 10^{-20}$ bis $1,6 \cdot 10^{-18}$ J [24].

Zwischen den beiden maßgeblichen Stoffkonstanten besteht folgender mathematischer Zusammenhang:

$$\hbar\varpi = \frac{4}{3} \pi \cdot A_H \quad (2.8)$$

Die Berechnungen der van-der-Waals-Kräfte F_{vdW} sind für alle drei idealisierten Modellgeometrien mittels der Theorie nach Hamaker [31] und Lifshitz [32] in Tab. 2.3 aufgeführt.

Tab. 2.3: Van-der-Waals-Kraft-Berechnung der Modellsysteme nach Hamaker [31] und Lifshitz [32]

Mikroskopische Theorie nach Hamaker	Modellsystem	Makroskopische Theorie nach Lifshitz
$F_{\text{vdW}} = -\frac{A_H \cdot A}{6\pi \cdot H^3} \quad (2.9)$		$F_{\text{vdW}} = -\frac{\hbar\omega}{8\pi^2 \cdot H^3} \quad (2.10)$
$F_{\text{vdW}} = -\frac{A_H \cdot R}{6H^2} \quad (2.11)$		$F_{\text{vdW}} = -\frac{\hbar\omega \cdot R}{8\pi \cdot H^2} \quad (2.12)$
$F_{\text{vdW}} = -\frac{A_H}{6H^2} \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.13)$		$F_{\text{vdW}} = -\frac{\hbar\omega}{8\pi \cdot H^2} \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.14)$

Die Gleichungen aus Tab. 2.3 haben ihren Gültigkeitsbereich für Abstände kleiner 150 nm. Geht man von größeren Abständen aus, erfolgt ein schnelleres Absinken der Kräfte als mit den Gleichungen 2.10 bis 2.15 berechnet.

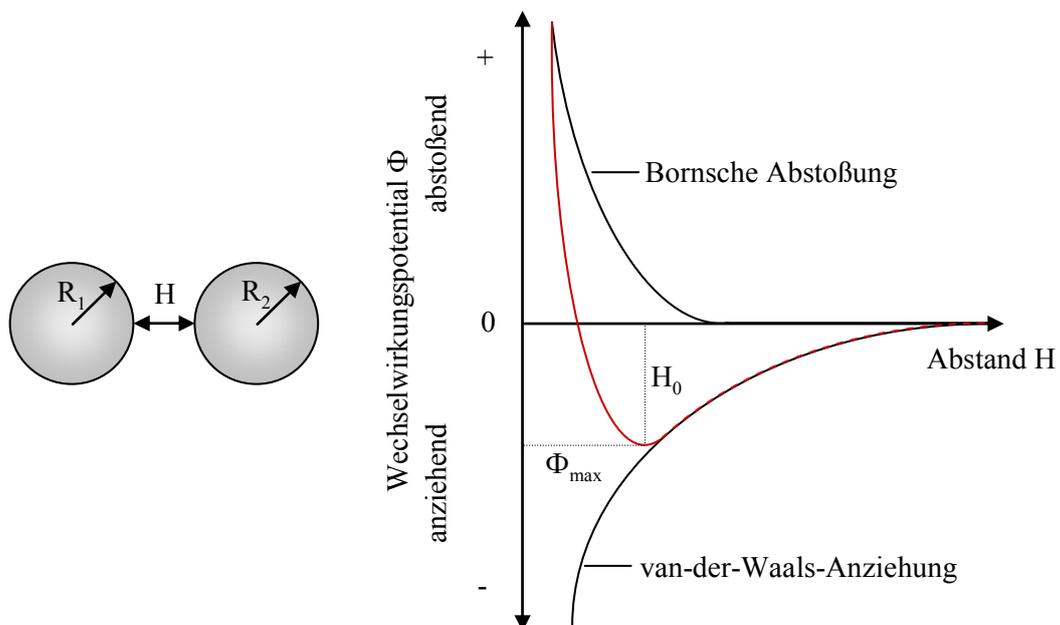


Abb. 2.12: Bornsche Abstoßung und van-der-Waals-Anziehungskraft in Abhängigkeit von dem Abstands H zwischen zwei Kugeln [24]

In Abb. 2.12 ist das Wechselwirkungspotential zwischen zwei idealen Kugeln dargestellt. Die Kurve für das Gesamtpotential (rot) resultiert aus der Überlagerung der Kurven für das anziehende und das abstoßende Potential. Beim Kugelkontakt wird der Abstand minimal und beträgt nach Krupp [35] etwa 0,4 nm. Dieser Wert ist entscheidend, da ihm das maximal anziehende Potential (Φ_{\max}) zuzuordnen ist. Prinzipiell gilt, dass der makroskopische Ansatz nach Lifshitz vom physikalischen Gesichtspunkt aus sinnvoller ist. Bedauerlicherweise ist diese Theorie auf reale Systeme nur schwer übertragbar. Im Allgemeinen wird daher überwiegend die mikroskopische Theorie nach Hamaker angewandt [36].

2.4 Methoden zur Charakterisierung der Fließeigenschaften von Schüttgütern

Es existieren zahlreiche Prinzipien, Methoden und Messgeräte um die Fließeigenschaften von Schüttgütern zu beschreiben. Das Ziel hierbei ist jedoch nicht die ausschließliche Charakterisierung dieser Eigenschaften. Vielmehr werden die gewonnenen Daten herangezogen, um kostenintensive Prozesse wie Lagerung, Transport und Bearbeitungsschritte der Schüttgüter zu optimieren.

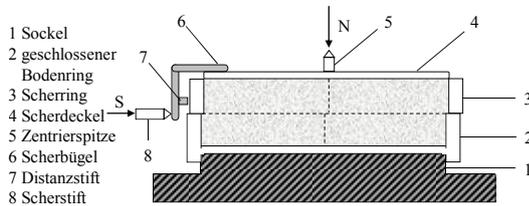
Sowohl Schulze [6] als auch Schwedes [37] geben einen umfassenden Überblick über die gängigsten Messverfahren und -geräte zur Beurteilung der Fließeigenschaften von Schüttgütern.

Die vier am häufigsten zitierten und verwendeten Verfahren

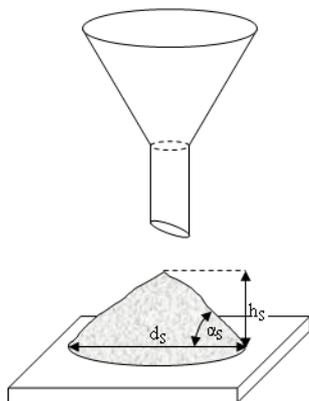
- Scherzelle
- Schüttwinkel
- Kompressibilitätsindex oder Hausner-Faktor
- Durchflussrate durch eine Düse

sind in Tab. 2.4 aufgeführt [38]. Ergänzend zu diesen Methoden werden weitere für diese Arbeit relevante Verfahren im Anschluss erläutert.

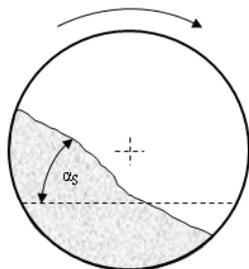
Tab. 2.4: Messmethoden zur Fließfähigkeitsbeurteilung

Messverfahren	Kurzbeschreibung
<p>Scherzelle:</p>  <p>Jenike-Schergerät [16,39]</p>	<p>Die Schüttgutprobe wird eingefüllt und mit einer definierten Normalkraft N vertikal belastet. Weiterhin ist ein Bügel fest mit dem Deckel verbunden. Durch das Verschieben des oberen Ringes und des Deckels gegenüber dem Bodenring wird die Schüttgutprobe einer Scherverformung unterworfen. Die zum Verschieben notwendige Kraft S wird gemessen. Aus der Normalkraft N und der Scherkraft S werden die Normalspannung σ und die Schubspannung τ berechnet. Durch Anlegen der Schubspannung τ werden Scherring und Deckel horizontal gegen den fixierten Bodenring verschoben. Die Schüttgutprobe wird einer Scherverformung unterworfen und die Fließgrenze gemessen [16].</p>

Schüttwinkel bzw. Böschungswinkel:



Schüttwinkel nach Abfließen (Auslaufwinkel)



Dynamischer Schüttwinkel

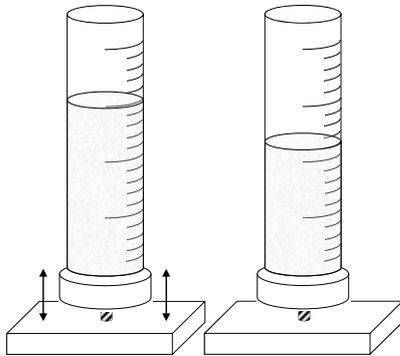
Das Schüttgut wird in den Trichter eingefüllt. Nach Freigabe der Trichteröffnung entsteht durch das auslaufende Schüttgut auf der ebenen Unterlage ein Pulverkegel. Der entstehende Schüttwinkel α_s berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\tan(\alpha_s) = \frac{h_s}{0,5 \cdot d_s} \quad (2.15)$$

Zur Bestimmung des dynamischen Schüttwinkels wird ein zylindrisches Gefäß mit Pulver gefüllt und mit einer transparenten Abdeckung versehen. Dann wird das Behältnis mit definierter Geschwindigkeit in der Horizontalen rotiert. Das fließende Pulver bildet einen auf die Horizontale bezogenen Winkel, den dynamischen Schüttwinkel α_s . Die Bezugsebene ist dabei die Trennschicht zwischen Pulverteilchen, die mit der Trommel rotieren und denen, die auf der äußeren Schicht der Pulverfüllung nach unten gleiten.

Mit steigender Kohäsivität des Schüttguts steigt α_s . Die Einordnung des erhaltenen α_s zur zugehörigen Fließeigenschaft erfolgt nach Carr [40].

Kompressibilitätsindex oder Hausner-Faktor:



Stampfvolumeter

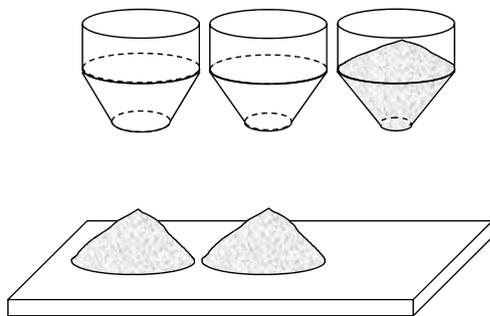
Die Schüttgutprobe wird unverdichtet in den Stampfzylinder überführt, und das Schüttvolumen (V_0) sowie die Schüttdichte ($\rho_{\text{Schütt}}$) werden bestimmt. Anschließend werden solange Stampfungen durchgeführt, bis das Volumen konstant bleibt. Es erfolgt die Erfassung des endgültigen Stampfvolumens (V_f) und der Stampfdichte (ρ_{Stampf}). Der Kompressibilitätsindex (KI) und der Hausner-Faktor (HF) werden folgendermaßen berechnet:

$$\text{KI} = 100 \cdot \frac{\rho_{\text{Stampf}} - \rho_{\text{Schütt}}}{\rho_{\text{Stampf}}} \quad (2.16)$$

$$\text{HF} = \frac{\rho_{\text{Stampf}}}{\rho_{\text{Schütt}}} \quad (2.17)$$

Eine Einteilung des Fließverhaltens nach Kompressibilitätsindex und Hausner-Faktor liefert Carr [40].

Durchflussrate durch eine Düse:



Trichter mit unterschiedlichen Auslaufdurchmessern

Die Schüttgutprobe wird in einen Trichter gefüllt. Anschließend wird die Öffnung freigegeben. Die minimale Trichteröffnung, durch die das Schüttgut noch ausfließt, wird als Maß für die Fließfähigkeit benutzt [41]. Alternativ erfolgt eine Zeitmessung für das Ausfließen einer festgelegten Masse aus einem Trichter mit definiertem Auslaufdurchmesser. Aufgrund volumetrischer Abfüllungen in der Industrie kann die Bestimmung der volumenbezogenen Durchflussrate von Vorteil sein. Eine allgemeine Einteilung existiert aufgrund der starken Abhängigkeit von der Messmethode nicht.

Die Methoden weisen Unterschiede hinsichtlich ihrer Praktikabilität, Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit auf.

Es existiert jedoch kein einzelnes Gerät um die vielfältigen Fließeigenschaften eines Schüttgutes vollständig zu charakterisieren. Die geeignete Strategie kann eine Kombination aus mehreren standardisierten Methoden sein.

Schergeräte gelten derzeit als Standardmessgeräte in der Schüttguttechnik. Diese Stellung ist zum einen historisch bedingt, wird aber auch durch jahrelange erfolgreiche Anwendung belegt [6]. Die Jenike-Scherzelle gilt als Mittel der Wahl für Untersuchungen bezüglich Siloauslegungen [6]. Die manuelle Bedienung dieses Schergeräts sowie der geringe Scherweg erfordern jedoch ein hohes Maß an Übung. Eine abweichende Handhabung, bedingt durch unterschiedliche Bediener, kann die Ergebnisse stark beeinflussen. Das Messverfahren nach Jenike ist zudem sehr zeitintensiv. Für eine Fließortbestimmung müssen, aufgrund der langen Probenvorbereitung, ein bis zwei Stunden veranschlagt werden. Fließfähigkeit und Zeitverfestigung können mit diesem Verfahren quantitativ beurteilt werden. Dem Jenike-Gerät sind zahlreiche Alternativen mit verwandtem Prinzip gefolgt. Eine Auflistung und Charakterisierung aller Scherzell-Typen liefern Carson und Wilms [42]. Zu ihnen zählen unter anderem die Torsionsscherzelle [6] und das Ringschergerät [43]. Der Torsionsscherzelle haftet jedoch der Nachteil inhomogener Verformung der Schüttgutprobe an. Sie liefert deshalb im Vergleich zur Jenike-Scherzelle nur eingeschränkt quantitative Aussagen bezüglich Fließfähigkeit und Zeitverfestigung. Generell bieten die Scherzellmethoden gegenüber den anderen beschriebenen Verfahren den Vorteil der definierten Probenvorbelastung. Davon profitiert die Industrie, da unterschiedliche Verdichtungszustände, bedingt durch Transport, Lagerung und Verarbeitung, gezielt untersucht werden können.

Bei der Bestimmung des Schüttwinkels herrscht eine große Abhängigkeit von der Methodenwahl. Prinzipiell handelt es sich um einen Vergleichstest ohne quantitative Aussage hinsichtlich Fließfähigkeit und Zeitverfestigung. Der Schüttwinkel nach Abfließen ergibt sich aufgrund der Schüttguteigenschaften unter sehr niedrigen Spannungen. Ebenso treten dynamische Effekte an der bewegten Schüttgutoberfläche auf. Der dynamische Böschungswinkel ist abhängig vom Auflockerungsgrad, der Drehzahl [44] und der eventuell einsetzenden Entmischung. Eine weitere Beeinflussung stellt das Verhältnis von Partikelgröße zu Trommeldurchmesser dar [45].

Bei der Bestimmung des Kompressibilitätsindex und des Hausner-Faktors ist ebenfalls die Geräteabhängigkeit zu beachten. Der Durchmesser des Messzylinders und die Stärke der Stampfungen spielen eine entscheidende Rolle [46]. Auch hier kann von einem Vergleichstest ohne Berücksichtigung der Zeitverfestigung gesprochen werden.

Die Durchflussrate eines Schüttguts durch eine Düse wird von zahlreichen Faktoren beeinflusst. Diese Faktoren sind sowohl dem Schüttgut selbst als auch dem Prozess zuzuordnen. Das Pulver muss eine Mindestfließfähigkeit aufweisen. Für kohäsive Materialien, die zum Haften neigen, ist die Prüfung ungeeignet. Die bei ausreichender Fließfähigkeit ermittelte

Durchflussrate stellt keine intrinsische Eigenschaft des Schüttguts dar, sondern ist von der verwendeten Methode abhängig. Parameter wie Durchmesser und Form der Düse, Gefäßmaterial und Pulverbetthöhe und -durchmesser sind entscheidend.

Neben der Bestimmung der masse- oder volumenbezogenen Durchflussrate und der Ermittlung des kleinsten Düsendurchmessers, der noch ein Ausfließen zulässt, existieren zahlreiche Alternativen sowie Modifikationen. Um auch ein kohäsives Schüttgut einer Vermessung mittels Trichter zugänglich zu machen gibt es Varianten mit Austraghilfen. Dazu zählen Gefäße mit Vibratoren oder Rührern, die den Schüttgutfluss erleichtern sollen [17,38]. Kretzler [48] entwickelte in diesem Zusammenhang, aufbauend auf den Überlegungen von Weigand [47], den modifizierten Auslauftrichter, der im Weiteren von Althaus [49] optimiert wurde. Dessen Grundidee beruht auf der Tatsache, dass Schüttgüter in Trichtern zur Brückenbildung neigen. Der spezielle Rührer des modifizierten Auslauftrichters ermöglicht die Erfassung des Rührerdrehmoments. Somit können Daten über die Lokalisation und Festigkeit der Pulverbrücken gewonnen werden, was wiederum Rückschlüsse auf die Schüttgutkohäsivität zulässt.

Carr [40] folgte dem Vorschlag einer Methodenkombination und verknüpfte bei dem nach ihm benannten Fließfähigkeitsindex vier unterschiedliche Messverfahren [50]. Nach der Bestimmung des Böschung- und Spatelwinkels erfolgt eine Siebanalyse. Den Abschluss bildet die Ermittlung der Kompressibilität. Für jede Bestimmungsmethode wird eine Ergebniszahl zwischen 0 und 25 erhalten. Die daraus gebildete Summe ist der Fließfähigkeitsindex nach Carr. Der HOSOKAWA Micron Powder Tester [51] bietet die maschinelle Möglichkeit, den Fließfähigkeitsindex nach Carr zu bestimmen. Diese Hintereinanderschaltung von Methoden stellt eine Verbesserung zu den einzelnen Tests dar, geht jedoch nicht auf etwaige Verfestigungen ein.

Allen hier aufgeführten Messmethoden liegt der Denkansatz zugrunde, die Eigenschaften eines Schüttgutes mit Hilfe der Gesetze der Kontinuumsmechanik zu beschreiben. Um eine Aussage zur Fließfähigkeit eines Pulvers treffen zu können, kann jedoch auch eine Betrachtung der Haftkräfte auf partikulärer Ebene erfolgen. Dieses Prinzip findet bei dem in dieser Arbeit genutzten Zugspannungstester nach Schweiger [52], mit Modifikationen von Anstett [53] und Dünisch [54], Verwendung. Die Überlegungen zur Entwicklung des Zugspannungstesters beruhen auf dem Prinzip des Du Noüy Tensiometers [55] und den Apparaturen nach Fukuoka [56], Fukuzawa [57,58,59,60] und Schmidt [61]. Auf Schüttgüter übertragen wird demzufolge diejenige Kraft ermittelt, die notwendig ist, um zwei monopartikuläre Pulverschichten vertikal voneinander zu trennen. Im Unterschied zu den

genannten Geräten wird bei dem Zugspannungstester nach Schweiger die gemessene Kraft jedoch nicht auf die Pulvermasse, sondern auf die getrennte Pulverfläche bezogen. Lohrmann [62] griff das Prinzip dieser Messmethode auf und modifizierte es, um eine Bestimmung der Haftkräfte zwischen unterschiedlichen Materialien zu ermöglichen.

Darüber hinaus ist es möglich, Schüttgüter mithilfe tunnelmikroskopischer Methoden zu charakterisieren. Binnig und Rohrer [63] eröffneten mit ihrer Erfindung des Rastertunnelmikroskops (Scanning Tunnel Microscope: STM) die Möglichkeit, Oberflächen in atomarer Auflösung abzubilden. Das Prinzip beruht auf der Detektion eines Tunnelstroms zwischen der Messspitze und einer leitfähigen Probe. 1986 erhielten Binnig und Rohrer für diese Erfindung den Nobelpreis der Physik. Im gleichen Jahr entstand die direkte Weiterentwicklung des STMs, das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope: AFM). Beide zählen zu den Rastersondenmikroskopen, wobei Binnig, Quate und Gerber [64] mit dem AFM ihre Motivation umsetzen konnten, das Verfahren auch für nichtleitende Proben anwendbar zu machen. Damit erschließt das AFM (Abb. 2.13) eine ungeahnte Bandbreite an Anwendungsmöglichkeiten. So können zum einen Strukturen im Nanometerbereich, zum anderen jedoch auch

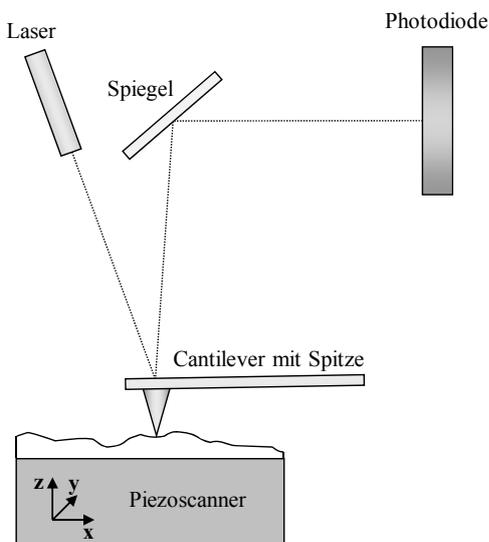


Abb. 2.13: Messprinzip AFM

interpartikuläre Haftkräfte gemessen werden. Wesentliche Bestandteile eines AFM sind der elastisch biegsame Federhebel (cantilever) mit integrierter Messspitze und der Piezoscanner, welcher der Probenbewegung dient. Im Verlauf einer Messung wird die Probenoberfläche nach einem definierten Muster aufgenommen. Dabei wird beim Abrastern der Probe in Abhängigkeit von der Oberflächenstruktur der Federhebel unterschiedlich stark abgelenkt. Die Auslenkung des Federhebels wird mithilfe eines Laserstrahls erfasst. Dieser ist auf die Rückseite des Federhebels ausgerichtet und seine Reflektion wird mittels einer positionsempfindlichen Photodiode detektiert.

Durch anschließende Datenverarbeitung kann anhand der Federkonstanten sowohl eine dreidimensionale Darstellung der Probe als auch eine Berechnung der Kraft zwischen Probe und Messspitze erfolgen. Im sogenannten Kontaktmodus steht die Messspitze in direktem mechanischem Kontakt mit der Oberfläche der Probe. Hierbei wird zwischen zwei Messmodi unterschieden, dem Modus konstanter Höhe und dem konstanter Kraft. Beim Abrastern der Probe in konstanter Höhe wird die Nadel je nach der

Struktur der Oberfläche abgelenkt. Die Kontaktfläche beträgt lediglich einige hundert bis tausend Atome. Im Modus konstanter Kraft ist der Aufhängungspunkt des Cantilevers mit Messspitze mittels eines Piezostellelements so eingestellt, dass die Auslenkung des Cantilevers und somit die Kraft zwischen Spitze und Probe möglichst gleich bleibt. Somit können die auf die Oberfläche ausgeübten Kräfte reduziert werden.

Im Nicht-Kontakt-Modus werden die van-der-Waals-Kräfte genutzt. Der Federhebel wird zur Schwingung in seiner Eigenfrequenz angeregt, welche durch das Wechselwirkungspotential der Oberfläche überlagert wird, wenn sich die Messspitze der Probenoberfläche annähert. Es kommt zu einer Änderung der Schwingungsfrequenz [65,66]. Somit schwingt die Messspitze in geringem Abstand über der Probenoberfläche. Sugawara et al. [67] gelang es mittels dieses Modus 1995 erstmalig, mit einem Rasterkraftmikroskop atomare Fehlstellen abzubilden.

Sindel [68], Anstett [53], Eber [69] und Dünisch [54] nutzten das AFM um Haftkräfte zwischen zwei Einzelpartikeln zu messen. Es konnte gezeigt werden, dass diese Messwerte mit den an Partikelkollektiven mit Hilfe des Zugspannungstesters ermittelten Zugspannungen korrelieren.

2.5 Zusammenhang zwischen Rauheit und interpartikulärer Haftkraft

Reale Partikel besitzen, im Gegensatz zu den idealisierenden Annahmen für die Modellsysteme (Abb. 2.7), im Allgemeinen Oberflächenrauheiten. Sie sind maßgeblich auf eine nicht-ideale, strukturierte Oberfläche oder auf anhaftenden Feinanteil zurückzuführen. Die Abhängigkeit der Haftkräfte vom Haftabstand bedingt die erhebliche Beeinflussung der interpartikulären Kräfte durch die Rauheitserhebungen [21,70,71,72]. Rumpf [21] untersuchte die Diskrepanz zwischen praktisch gemessenen und theoretisch berechneten Haftkräften. Er führte die experimentell niedriger bestimmten Werte der van-der-Waals-Kräfte auf die Anwesenheit von Oberflächenrauheiten zurück. Rumpf [21] stellte zudem für die van-der-Waals-Kräfte aufgrund ihrer kurzen Reichweite von etwa 100 nm eine starke Empfindlichkeit gegenüber einer strukturierten Oberfläche fest.

2.5.1 Rauheitsmodelle

Zur Bestimmung der interpartikulären Haftkräfte existieren zahlreiche Berechnungsansätze für unterschiedliche Modellsysteme. Im Folgenden wird auf diejenigen Theorien näher eingegangen, die eine Anwesenheit von Oberflächenrauheiten berücksichtigen. Rumpf [21] und Xie [73] gehen bei ihren Berechnungen von einer einzelnen, zentral gelegenen Rauheit

zwischen zwei Haftpartnern aus. Rabinovich [70,71] und Kurfuß [74] betrachten in ihren Untersuchungen hingegen statistisch verteilte Rauheiten. Fuller [75] und Tabor [76] versehen in ihren Berechnungen, abweichend von den anderen Autoren, die Platte mit Rauheiten und gehen anstelle einer starren von einer elastischen Kugel aus. Allen diesen Überlegungen dient das Rauigkeitsmodell¹ nach Rumpf als Vorlage. Im Folgenden sollen deshalb das Rauigkeitsmodell nach Rumpf [21], das Sandwichmodell nach Zimmermann [77] und das 3-Rauigkeitenmodell nach Meyer [5] vorgestellt werden, da diese für die vorliegende Arbeit von großer Relevanz sind.

2.5.1.1 Rauigkeitsmodell nach Rumpf

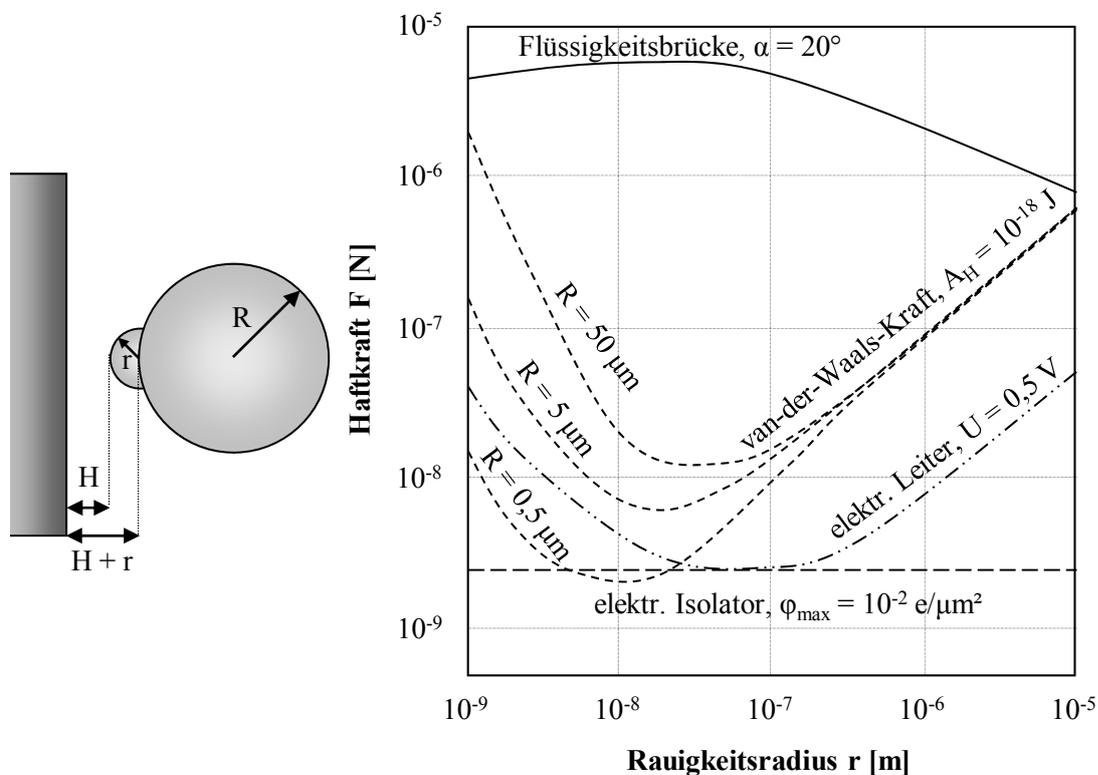


Abb. 2.14: Rauigkeitsmodell nach Rumpf [21], Einfluss des Rauheitsradius auf die Haftkräfte im Kugel-Platte-Modell

Dem Rauigkeitsmodell nach Rumpf (Kugel-Platte-Geometrie) liegt eine zentral gelagerte halb-kugelförmige Rauheit auf der Kugel zugrunde. Der Abstand zwischen Kugel und Platte wird durch $H + r$ beschrieben. Mit steigendem Rauheitsradius steigt demzufolge auch der Abstand zwischen Kugel und Platte. Die Auswirkungen dieser Haftabstandsvergrößerung auf die interpartikulären Haftkräfte sind in Abb. 2.14 dargestellt. Es wird deutlich, dass Flüssigkeitsbrücken von Rauheiten nur verschwindend gering beeinflusst werden. Ebenso wenig wirken

¹ Der nicht mehr normgerechte Begriff Rauigkeit wird ausschließlich im Zusammenhang mit vormals definierten Modellsystemen verwendet. Aktuell lautet der nach DIN 4760 bezeichnete Begriff Rauheit.

sich Rauheitseffekte auf elektrische Isolatoren aus. Wesentlich mehr Beeinflussung durch Rauheiten erfahren elektrische Leiter.

In trockenen Schüttgütern sind jedoch vor allem van-der-Waals-Kräfte relevant. Rauheiten üben insbesondere auf diese interpartikulären Anziehungskräfte einen starken Einfluss aus. Beispielhaft für die Breite einer Partikelgrößenverteilung in einem kohäsiven Schüttgut sind in Abb. 2.14 die Haftkraftverläufe für kugelförmige Partikel mit den Radien $0,5 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$ und $50 \mu\text{m}$ eingezeichnet. Ihr charakteristischer Verlauf zeigt für jede Kugelgröße zuerst ein Absinken der Haftkräfte F mit zunehmendem Rauheitsradius r . Der Abstand zwischen Kugel und Platte nimmt zu. Dem folgt ein Haftkraftminimum mit einem definierten Rauheitsradius r_{min} , bedingt durch die Gleichheit der Anziehungskräfte sowohl zwischen Kugel und Platte als auch zwischen Rauheit und Platte. Anschließend erfolgt ein Wiederanstieg der van-der-Waals-Kräfte, da nun die Anziehungskraft zwischen Rauheit und Platte proportional zu r zunimmt.

Für jede beliebige Partikelgröße existiert genau ein Rauheitsradius r_{min} , der zu einem maximalen Absinken der Haftkraft führt. Beim Vergleich der Kugelradien R sind deutlich niedrigere r_{min} für kleine Partikelgrößen festzustellen als für große.

Gl. 2.18 liefert nach Näherungen durch Derjaguin [78] die Grundlage zur Berechnung der auftretenden van-der-Waals-Kräfte:

$$F_{\text{vdw}} = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{r}{H^2} + \frac{R}{(H+r)^2} \right] \quad (2.18)$$

2.5.1.2 Sandwich-Modell nach Zimmermann

In der vorliegenden Arbeit wird unter anderem mit kugelförmigen Kieselsäure-Nanopartikeln als Abstandhalter zwischen sphärischen Maisstärkekörnern gearbeitet. Die folgenden Modelle mit unterschiedlich gelagerten kugelförmigen Rauheiten zwischen zwei Kugeln entsprechen somit weitgehend den tatsächlichen Gegebenheiten der untersuchten binären Mischungen.

Das Sandwich-Modell nach Zimmermann et al. [77] geht von einer mittig gelagerten sphärischen Rauheit zwischen zwei Kugeln aus (Abb. 2.15).

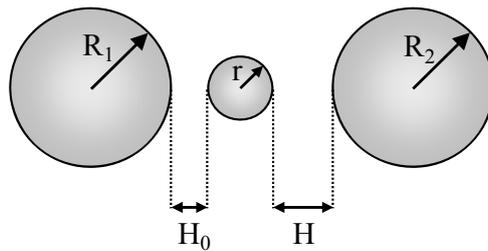


Abb. 2.15: Sandwichmodell: mittig gelagerte kugelförmige Rauheit zwischen zwei Kugeln [77]

Die sphärische Rauheit mit dem Radius r befindet sich in einem Abstand H_0 zu Kugel 1 und im Abstand H zu Kugel 2. Bei Partikelkontakt gilt für den Haftabstand $H = H_0 = 0,4 \text{ nm}$ [35]. Für das Sandwichmodell [77] ist die van-der-Waals-Kraft nach folgender Gleichung zu berechnen:

$$F_{\text{vdw}} = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{R_1 \cdot r}{H^2 \cdot (R_1 + r)} + \frac{R_1 \cdot R_2}{(H + H_0 + 2r)^2 \cdot (R_1 \cdot R_2)} \right] \quad (2.19)$$

Abb. 2.16 zeigt deutlich, dass auch für das Sandwichmodell ein definierter Radius r_{min} existiert, bei dem eine maximale Haftkraftabsenkung erfolgt. Im Vergleich zum Rauigkeitsmodell nach Rumpf [21] sind die r_{min} für unterschiedliche Kugelradien R jedoch deutlich niedriger, da von sphärischen anstelle von halbkugelförmigen Rauheitserhebungen ausgegangen wird.

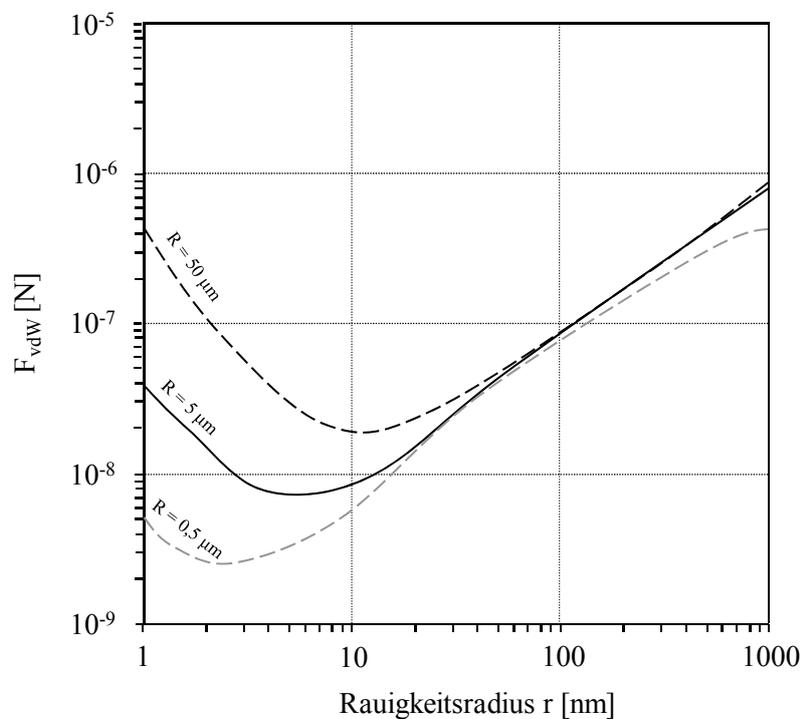


Abb. 2.16: Sandwichmodell [77]: van-der-Waals-Kraftverlauf nach dem Sandwichmodell in Abhängigkeit von dem Rauheitsradius r . Es gilt: $R = R_1 = R_2$ und $H = H_0 = 0,4 \text{ nm}$

Diesen Berechnungen liegt jedoch das idealisierte Sandwichmodell zugrunde. In der Praxis ist es unwahrscheinlich, dass alle sphärischen Rauheiten zentral zwischen zwei ideal kugelförmigen Partikeln lokalisiert sind. Um sich den tatsächlichen Gegebenheiten in einem realen Schüttgut anzunähern, entwickelten Zimmermann et al. [77] das Sandwichmodell mit dezentral gelagerter Rauheit (Abb. 2.17).

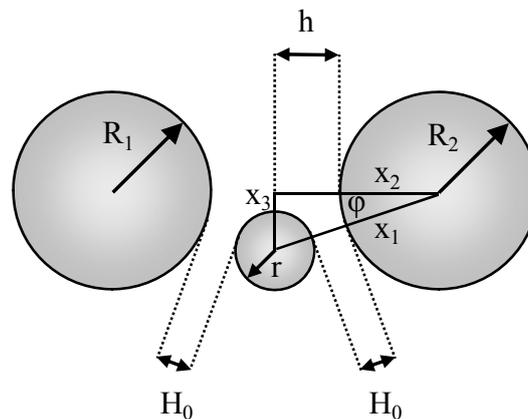


Abb. 2.17: Sandwichmodell: exzentrische kugelförmige Rauheit zwischen zwei Kugeln [77]

Anhand dieses Modells (Abb. 2.17) kann die Haftkraft in Abhängigkeit von der Position der Rauheit bestimmt werden. Die Hälfte des Abstands zwischen den zwei Partikeln wird in Gl. 2.20 durch h beschrieben:

$$h = (R_1 + H_0 + r) \cdot \cos \varphi - (R_1 + H_0) \quad (2.20)$$

Der Winkel φ wird in h berücksichtigt und ist maßgeblich für den Abstand der beiden Partikel zueinander und somit bestimmend für die sich ergebende Haftkraft F_{vdW} :

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{R_1 \cdot r}{H_0^2 (R_1 + r)} + \frac{R_1 \cdot R_2}{(2h)^2 \cdot (R_1 + R_2)} \right] \quad (2.21)$$

Die optimale Haftkraftreduktion erfolgt bei einer mittig gelagerten Rauheit, $\varphi = 0$. Wird der Winkel φ so groß, dass sich die Kugeln berühren können, wird die Haftkraft maximal. Sie entspricht dem Kugel-Kugel-Kontakt, da die Rauheit ihre Funktion als Abstandshalter einbüßt.

2.5.1.3 3-Rauigkeiten-Modell nach Meyer

Das 3-Rauigkeiten-Modell nach Meyer [5] schließt die Überlegungen einer dichter belegten Oberfläche der Trägerpartikel mit ein. Ähnlich dem Modell nach Pahl und Wicke [79] geht

Meyer demzufolge von mehreren Rauheiten zwischen zwei kugelförmigen Partikeln aus. Meyer legt für einen stabilen Kontakt exakt drei kugelförmige Rauheiten zwischen beiden Trägerpartikeln fest. Das 3-Rauigkeiten-Modell nach Meyer ist in Abb. 2.18 schematisch dargestellt.

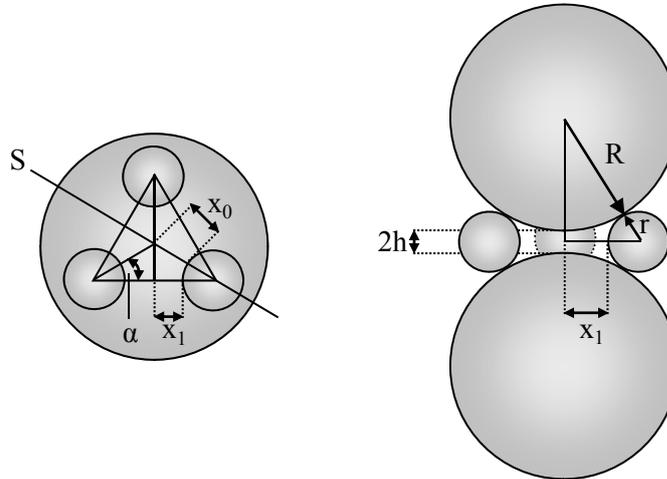


Abb. 2.18: 3-Rauigkeiten-Modell nach Meyer, links Aufsicht mit Schnittebene S, rechts Seitenansicht [5]

Bei einer regelmäßigen Anordnung der kugelförmigen Rauheiten beträgt der Abstand zwischen ihnen $2x_1$. Zwischen den beiden Trägerpartikeln befindet sich der Abstand $2h$. Diese Abstände, welche einen großen Einfluss auf die resultierende Haftkraft besitzen, werden durch die absolute Belegungsdichte, den Rauheitsradius r , den Trägerpartikelradius R und die Position der Rauheiten bestimmt. Das gleichseitige Dreieck (Abb. 2.18 links), dessen Eckpunkte durch die Mittelpunkte der drei Rauheiten verlaufen, besitzt eine Seitenlänge von $2(x_1 + r)$. Der Abstand von einem Eckpunkt bis zum Mittelpunkt des Dreiecks beträgt $x_0 + r$. Dabei steht x_0 (Gl. 2.22) für den Abstand zwischen Rauheit und dem Mittelpunkt des Dreiecks (Abb. 2.18 links):

$$x_0 = \frac{x_1 + r}{\cos \alpha} - r \quad (2.22)$$

Geometrische Grundlagen liefern für das rechtwinklige Dreieck die Seitenlängen $x_0 + r$, $R + h$ und $R + r$. Die Kombination dieser Beziehungen liefert folgende Gleichungen:

$$h = \sqrt{(R + r)^2 - (r + x_0)^2} - R \quad (2.23)$$

Im gleichseitigen Dreieck ist $\alpha = 30^\circ$. Durch Einsetzen der Gl. 2.22 in Gl. 2.23 ergibt sich:

$$h = \sqrt{(R + r)^2 - \frac{4}{3}(x_1 + r)^2} - R \quad (2.24)$$

Für x_1 , welches für den halben Abstand zwischen zwei Rauheiten steht, gilt:

$$x_1 = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{3} \cdot \sqrt{(R+r)^2 - (R+h)^2} - r \quad (2.25)$$

In Analogie zum Sandwichmodell kann die van-der-Waals-Kraft für das 3-Rauigkeiten-Modell nach Meyer mittels folgender Gleichung ermittelt werden:

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{R_1 \cdot R_2}{(2h)^2 (R_1 + R_2)} + 3 \cdot \frac{R_1 + h}{R_1 + r} \cdot \frac{R_1 \cdot r}{H_0^2 (R_1 + r)} \right] \quad (2.26)$$

Befinden sich mehr Rauheiten auf der Kugeloberfläche ergibt sich ein höherer Bedeckungsgrad. Dadurch nimmt der Abstand zwischen den einzelnen Rauheiten ab. Daraus resultiert wiederum ein erhöhter Abstand zwischen den Trägerpartikeln, der zu einer stärkeren Haftkraftreduktion führt. Andererseits kann der Bedeckungsgrad soweit abgesenkt werden, dass durch den vergrößerten Rauheitsabstand ein Trägerpartikelkontakt ($2h = H_0 = 0,4 \text{ nm}$) ermöglicht wird. Die Haftkraftreduktion durch die Abstandsvergrößerung der Rauheiten ist somit nicht mehr gewährleistet.

2.5.2 Messmethoden zur Bestimmung der Oberflächenrauheit

Um die Oberflächenrauheit einer Probe messen zu können, existieren diverse Methoden. Einen Auszug der wichtigsten Methoden zeigt Tab. 2.5 [80].

Tab. 2.5: Vergleich diverser Messmethoden zur Rauheitsbestimmung [80]

Methode	Quantitative Information	3D-Daten	Auflösung [nm]		Bemerkung
			Lateral	Axial	
Mechanisches Tastschnittverfahren	✓	✓	15-100	0,1-1	Beschädigung der Oberfläche, lange Messzeiten für 3D-Darstellung
Rasterkraftmikroskopie (AFM)	✓	✓	0,2-1	0,002	Kleines Scanfeld
Rasterelektronenmikroskopie (REM)	Eingeschränkt	Nur mit spezieller Technik	5	10-50	Leitende Oberfläche, eingeschränkte Daten, Vakuum, kleines Scanfeld

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Rastertunnel- mikroskopie (STM)	✓	✓	0,2	0,02	Leitende Oberfläche, kleines Scanfeld
Konfokale Laser Scanning Mikros- kopie (CLSM)	✓	✓	200	300	Fluoreszierende oder reflektierende Proben, begrenzte Scantiefe

Mit sogenannten Profilometern (mechanisches Tastschnittverfahren) kann die Rauheit taktil erfasst werden. Dieses berührende Messverfahren ähnelt dem Kontaktmodus des AFM. Dementsprechend wird ebenfalls mithilfe einer Tastspitze die Oberfläche direkt abgefahren. Das durch ein induktives Wegmesssystem erhaltene Messprofil, ergibt sich aus der Lageverschiebung der Tastspitze.

Alternative Bestimmungsmöglichkeit stellen optische Messmethoden dar. Zu ihnen zählt unter anderem die Konfokalmikroskopie. Das Prinzip der konfokalen Laser Scanning Mikroskopie (CLSM) ist in Abb. 2.19 schematisch dargestellt.

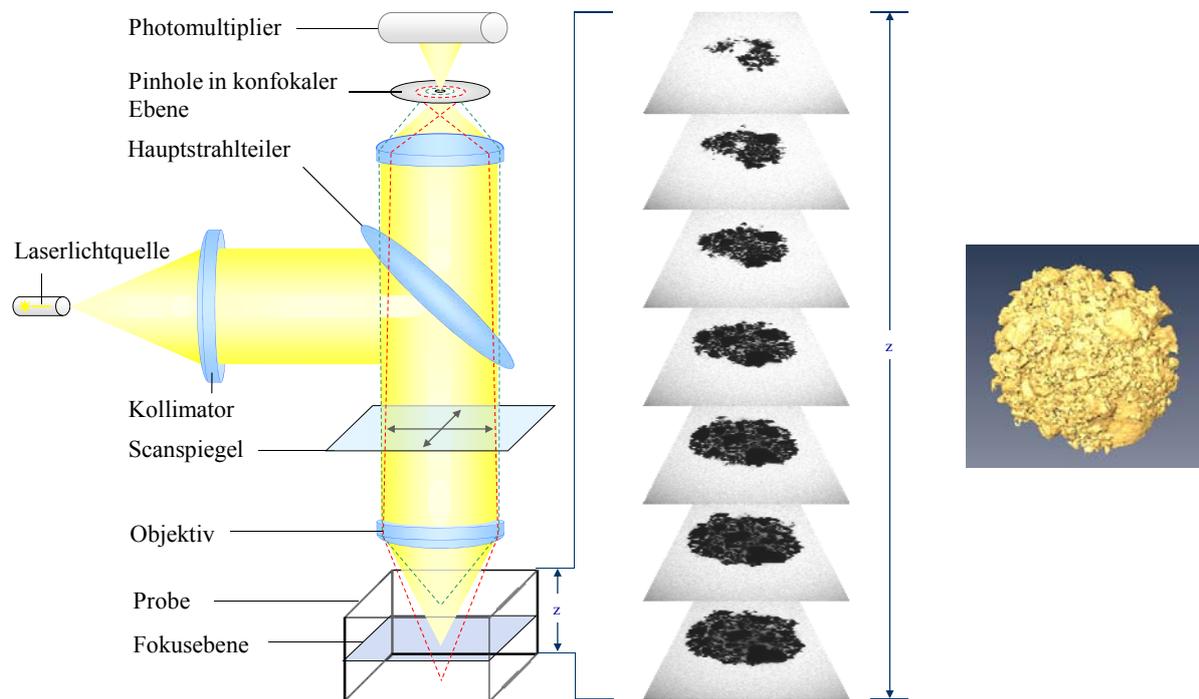


Abb. 2.19: Prinzip des CLSM nach Zeiss [81] mit Schnittbildern eines FlowLac[®]-Partikels (links) und einem daraus erstellten 3D-Modell in Aufsicht (rechts)

Das Messprinzip der Konfokalmikroskopie wird Marvin Minsky [82], dem Begründer des Begriffs „Künstliche Intelligenz“, zugeschrieben. Er meldete das erste Patent zur konfokalen Mikroskopie 1957 an (US Patent: 3.013.467). Lange Zeit blieb die Tragweite dieser Ent-

deckung unbeachtet, da Minsky eine konventionelle Lichtquelle verwendete. Erst 1969 gelang es Davidovits und Egger [83] durch den Einsatz eines Lasers als intensive Lichtpunktquelle ein praxistaugliches konfokales Mikroskop zu entwickeln. Seit den späten 1980ern sind CLSM kommerziell erhältlich. Laser als Lichtquellen und leistungsfähige Rechner sorgen für einen erhöhten Bedienerkomfort und beschleunigte Messzeiten. Aktuell findet es breite Anwendung in der Medizin, Biologie, Pharmakologie und in der Materialforschung [84].

Das CLSM zählt prinzipiell zu den Lichtmikroskopen. Der Unterschied zu einem konventionellen Lichtmikroskop besteht darin, dass nicht das gesamte Präparat beleuchtet wird, sondern jeweils nur ein Bildpunkt. Licht, das nicht aus der Brennebene des Objektivs kommt, wird mithilfe des Pinholes in der konfokalen Ebene ausgeblendet. Zunächst wird also nur ein Bildpunkt aus der Brennebene des Objektivs dargestellt. Um die vollständige Darstellung eines Objektes zu gewährleisten, muss demzufolge die komplette Probe Punkt für Punkt zeilenweise in einer Ebene abgerastert (gescannt) werden. Die dabei vom Photomultiplier detektierten Bildpunkte (Voxel) werden anschließend von einem Rechner zu einem Schnittbild verarbeitet. Durch Variieren der z-Ebene (Abb. 2.19) können verschiedene Schnittebenen durch ein Objekt gelegt werden. Der daraus gewonnene Schnittstapel (stack) wird per Computer in ein 3D-Modell umgesetzt [84,85,86,87].

Beim CLSM lassen sich grundsätzlich zwei Betriebsmodi unterscheiden. Zum einen besteht die Möglichkeit der Vermessung im Fluoreszenzmodus. Die Zielobjekte besitzen entweder natürliche Fluoreszenz oder werden mithilfe von spezifischen Fluoreszenzfarbstoffen markiert. Als Anregungslicht dient ein Laser. Nur das von der Probe emittierte Fluoreszenzlicht wird anschließend detektiert, gestreutes und reflektiertes Licht wird ausgeblendet. Dieser Modus zählt zu den Standardtechniken in der Zellbiologie [84]. Durch Kombination verschiedener Marker können komplexere Analysen erfolgen.

Bei der Messung im Reflektionsmodus wird ausschließlich das von der Probe reflektierte Anregungslicht detektiert. Dieser Modus findet weitverbreitete Anwendung in der Materialanalyse [88,89].

2.6 Nanostrukturierte Fließregulierungsmittel

In vielen Industriezweigen finden Fließregulierungsmittel einen großen Einsatz um die Fließfähigkeit von Pulvern zu gewährleisten. Im Allgemeinen handelt es sich bei Fließregulierungsmitteln um nanostrukturierte Materialien (z. B. Pigmentruße, Titandioxide und Kieselsäuren [5]), welche die interpartikulären Haftkräfte in einem kohäsiven Schüttgut reduzieren. Im Weiteren wird genauer auf ihre Gewinnung und ihre Wirkungsweise eingegangen.

2.6.1 Allgemeine Herstellungsverfahren von Nanopartikeln

Der Gewinnung von nanostrukturierten Materialien liegen zwei unterschiedliche Strategien zu Grunde: das Top-Down- und das Bottom-Up-Verfahren [90]. Die Auswahl des Verfahrens richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung der Nanopartikel.

Zu den Top-Down-Verfahren zählen mechanisch-physikalische Zerkleinerungsmethoden. Das gängigste Verfahren stellt hierbei der Mahlprozess dar.

Bottom-Up-Verfahren (Abb. 2.20) beruhen auf strikt kontrollierten chemisch-physikalischen Prozessen. Mit Blick auf die anvisierten Eigenschaften werden die Nanopartikel gezielt aufgebaut.

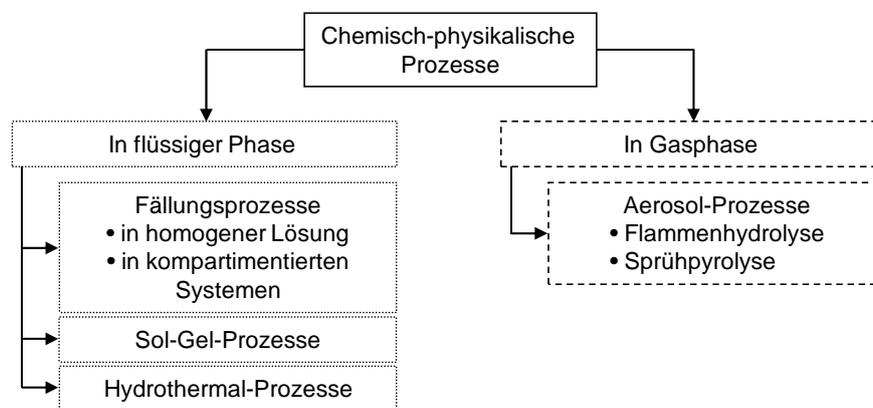


Abb. 2.20: Übersicht über das Bottom-Up-Verfahren, nach Raab [90]

Die gängigsten industriellen Verfahren zur Herstellung von Fließregulierungsmitteln beruhen auf Bottom-Up-Prozessen. Deshalb werden einzelne für diese Arbeit relevante Bottom-Up-Verfahren im Folgenden genauer erläutert.

2.6.2 Flammenhydrolyse

Das gebräuchlichste Verfahren zur Gewinnung pyrogener Kieselsäuren ist die Flammenhydrolyse (Abb. 2.21). In eine Knallgasflamme wird Siliciumtetrachlorid eingeleitet, welches unter Bildung von Wasser zu Siliciumdioxid und Salzsäure hydrolysiert wird. Durch Variieren der Prozessparameter kann die Teilchengröße der entstehenden Silicapartikel beeinflusst werden. Zu diesen Parametern zählen beispielsweise die Temperatur, die Anteile der jeweiligen Ausgangssubstanzen und die Verweilzeit in der Flamme.

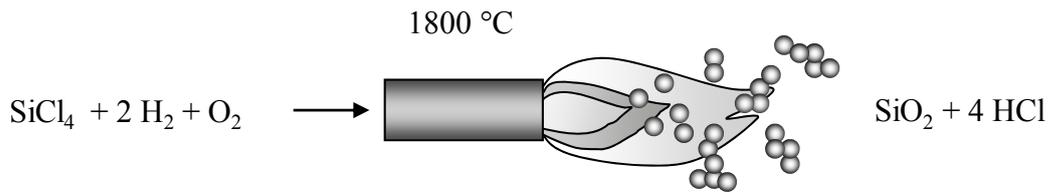


Abb. 2.21: Schematische Darstellung der Flammenhydrolyse, nach Hintz [91]

Die dabei entstehenden noch halb flüssigen Primärteilchen kollidieren sofort miteinander und bilden irreversibel verknüpfte Aggregate [92,93]. Während der anschließend erfolgenden Abtrennung und Lagerung kommt es zur Agglomeratbildung, bei der sich die gebildeten Aggregate reversibel zusammenlagern.

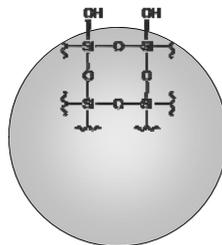
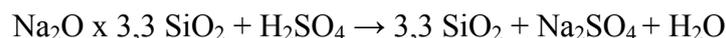


Abb. 2.22: Hydrophiler Silicapartikel mit schematisierter Gerüststruktur und Silanol-Gruppen

Derartig hergestellte Silicapartikel zählen aufgrund der Silanol-Gruppen zu den hydrophilen Kieselsäuren (Abb. 2.22). Die Dichte der Silanol-Gruppen variiert zwischen 2 und 3 SiOH / nm² [98]. Durch chemische Modifikationen der Silanol-Gruppen können aus diesen hydrophilen Kieselsäuren hydrophobe gewonnen werden.

2.6.3 Fällungsprozess in einer homogenen Lösung

Die Gewinnung von Fällungskieselsäuren zählt zu den sogenannten Nassverfahren (Abb. 2.20). Wird Natronwasserglas mit Säure versetzt, hauptsächlich findet hier Schwefelsäure Verwendung, wird das Alkali gebunden. Unter Berücksichtigung der formalen Zusammensetzung lässt sich der Prozess wie folgt darstellen [94]:



Die sich bildenden Kieselsäuren weisen eine oberflächenreiche Struktur auf. Die Größe der Primärpartikel der Fällungskieselsäuren kann ebenfalls durch Variieren der Prozessparameter beeinflusst werden. Dazu zählen die Geschwindigkeit der Säurezugabe, die Rührintensität sowie die Prozesstemperatur [3]. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen erfolgt die Trocknung. Die Kieselsäuren, die durch Fällung gewonnen werden, weisen an ihrer

Oberfläche eine Silanol-Gruppen-Dichte von etwa 5 SiOH/nm² auf. Dadurch besitzen Fällungskieselsäuren ein höheres Wasserbindevermögen und demzufolge eine höhere Restfeuchte. Anschließend erfolgt meist ein Vermahlungsschritt. Die Teilchengröße wird an dieser Stelle sehr stark reduziert, die Größe der spezifischen Oberfläche bleibt jedoch unbeeinflusst [41]. Müller [95] wies einen entscheidenden Einfluss des Vermahlungsgrades der Fällungskieselsäuren auf den fließregulierenden Effekt in trockenen Schüttgütern nach. Vormals unwirksame Fällungskieselsäuren können durch einen zusätzlichen Vermahlungsschritt nach der Produktion eine höhere Wirksamkeit erreichen [95].

2.6.4 Fällungsprozess in einem kompartimentierten System

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Synthese von Kieselsäure-Nanopartikeln in einem kompartimentierten System. Die innere Phase einer W/O-Mikroemulsion stellt dabei den abgegrenzten Reaktionsraum dar.

2.6.5 Die Mikroemulsion als Reaktionsmedium zur Nanopartikelsynthese

Mikroemulsionen wurden erstmalig 1943 von Hoar und Schulman [96] beobachtet. Sie beschrieben stabile, transparente, flüssige Systeme aus 1:1 Mischungen von Wasser und Öl unter Zugabe großer Mengen eines ionischen Tensids und eines nichtionischen Cotensids [97]. Der Begriff Mikroemulsion wurde jedoch erst 1959 geprägt [98]. Die anfänglich weitverbreitete Annahme, dass eine Mikroemulsionsbildung immer eine Kombination aus Tensid und Cotensid zur Voraussetzung habe, wurde 1967 von Shinoda [99] ausgeräumt. Mit zunehmendem Wissen über Mikroemulsionen wurde deutlich, dass ihre Bezeichnung nicht korrekt gewählt ist. Danielsson und Lindman [100] grenzten ihn daher von strukturell verwandten Systemen ab. Die Mikroemulsion stellt ein kolloidales System dar. Ihre Charakteristika lassen sich wie folgt zusammenfassen [101]:

- thermodynamische Stabilität
- Isotropie
- Transparenz, bzw. geringe Opaleszenz
- Newtonsche Flüssigkeit mit niedriger Viskosität
- spontane Ausbildung
- Tröpfchengröße der inneren Phase < 200 nm

In Abhängigkeit vom Phasenverhältnis und vom Tensid bildet sich eine O/W- oder eine W/O-Mikroemulsion (Abb. 2.23) aus. Im Folgenden wird lediglich eine W/O-Mikroemulsion beschrieben, da diese für die im Rahmen dieser Arbeit erfolgte Nanopartikelsynthese bedeutsam ist.

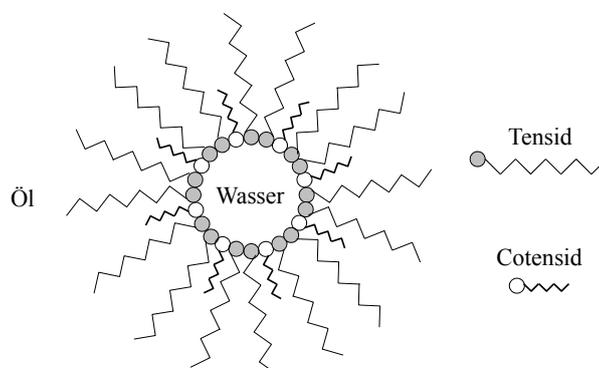


Abb. 2.23: Schematische Darstellung einer W/O-Mikroemulsion

Eine W/O-Mikroemulsion besteht aus einem Wasser-Öl-Gemisch, dem ein Tensid zugefügt wird. Das Tensid lagert sich an den Grenzflächen an und reduziert die Grenzflächenspannung deutlich. Als disperse Phase kann Wasser mithilfe des Tensids so kleine Tröpfchen ausbilden, dass keine Streuung von sichtbarem Licht erfolgt. Die Mikroemulsion erscheint demzufolge transparent. Das Öl stellt die kontinuierliche Phase dar. Häufig kommt es zum Einsatz eines Cotensids, welches die Effekte des Haupttensids verstärkt, indem es sich zwischen die Tensidmoleküle an der Grenzfläche einlagert. Dadurch nehmen sie Einfluss auf die geometrische Packung und somit die Krümmung der Grenzfläche. Somit ermöglicht eine Zugabe von Cotensiden eine Vergrößerung der Grenzfläche, was wiederum zu einem erhöhten Dispersionsgrad führt. Zur Verwendung kommen in erster Linie kurz- oder mittelkettige Alkohole und nichtionische Tenside, deren HLB-Werte von dem des Haupttensids differieren.

Bei der Erzeugung von Nanopartikeln im Medium Mikroemulsion dient die disperse Wasserphase als Reaktionsraum. Anhand der eingestellten Tröpfchengröße können Nanopartikel einer exakt definierten Größe gewonnen werden. Eine Vielzahl von Synthesen greift auf dieses Reaktionsmedium zurück, z. B. zur Gewinnung von keramischen Mischoxiden, Katalysatoren, Halbleitern und pharmazeutischen Produkten im Nanometermaßstab [102].

Der Syntheseweg beruht darauf, die Reaktionspartner in identischen Mikroemulsionen getrennt zu lösen. Durch die anschließende Vereinigung der beiden Mikroemulsionen kommt es zur Koaleszenz der Tröpfchen. Die Reaktanden werden zusammengeführt, was wiederum die Fällung des Produktes in den Nanoreaktoren zur Folge hat. Als Beispiel ist die AgBr-Fällung

zu nennen (Abb. 2.24), aber auch BaSO₄-, CaCO₃- und eine Vielzahl anderer Fällungen folgen diesem Schema [103,104,105].

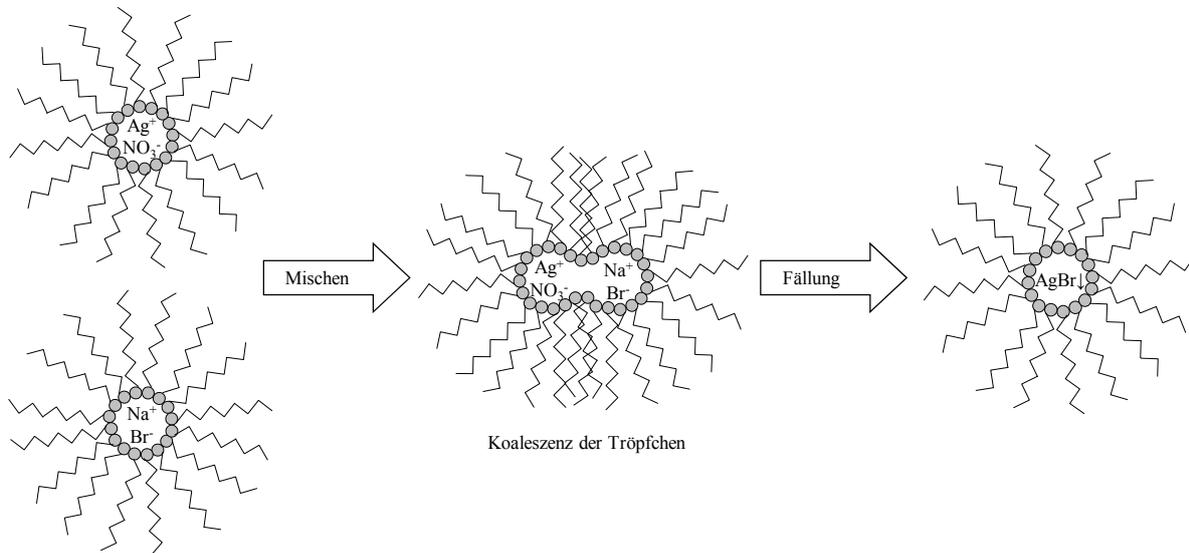


Abb. 2.24: Koaleszenz der Tröpfchen mit anschließender Fällung

2.6.6 Der Sol-Gel-Prozess

Die Wassertropfchen einer Mikroemulsion werden beim Sol-Gel-Prozess erneut als Reaktionsraum für eine gezielte Synthese genutzt (Abb. 2.25).

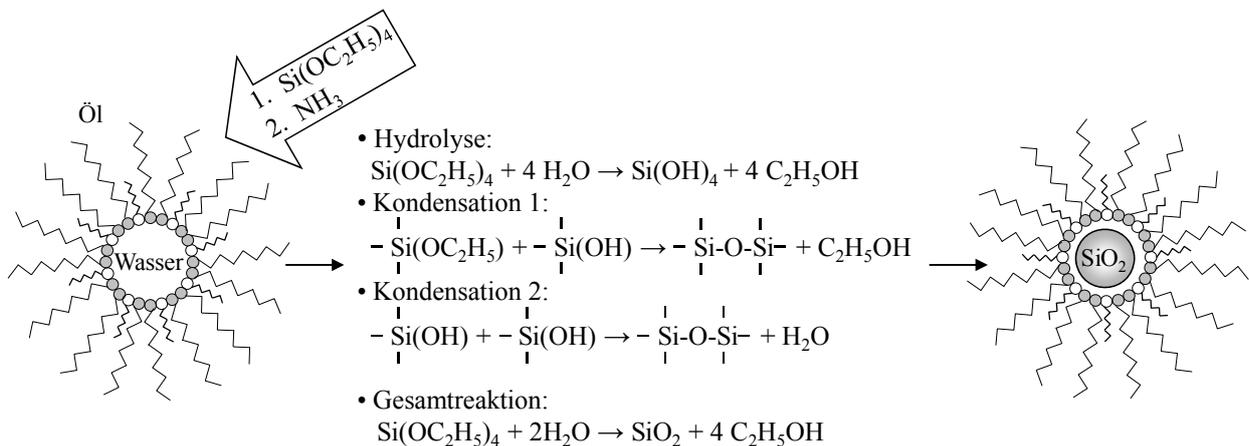


Abb. 2.25: Synthese von Kieselsäure-Nanopartikeln nach dem Sol-Gel-Prozess

Dennoch unterscheidet sich der Sol-Gel-Prozess von den beschriebenen Fällungsreaktionen in Mikroemulsionen grundlegend in zwei Sachverhalten. Zum einen nimmt Wasser als aktiver Reaktionspartner an der Synthese teil (Abb. 2.25). Zum anderen erhält man je nach Säure- oder Basekatalysierung ein Gel-Produkt [106] oder diskrete Partikel [107]. Der basen-

katalysierte Sol-Gel-Prozess im kompartimentierten System wird im Rahmen dieser Arbeit zur Gewinnung von nanostrukturierten Kieselsäuren genutzt.

1986 unternahm erstmalig Yanagi et al. [108] den Versuch, einen Sol-Gel-Prozess zur Silicasynthese auf eine Mikroemulsion als Reaktionsmedium zu übertragen. Seit diesem Durchbruch veröffentlichten zahlreiche weitere Arbeitsgruppen ihre Ergebnisse auf diesem Gebiet. In den meisten Fällen wurde zur Silicasynthese die Mikroemulsion-plus-Reaktand-Methode verwendet [102]. Yanagi vermutete, dass die Tetraethylorthosilikat-Moleküle aus der Ölphase durch die Tensidschicht in die Wassertröpfchen diffundieren. Dort erfolgt dann die Silicasynthese. Laut Friberg et al. [106] findet die Silicabildung unmittelbar an der Schnittstelle zwischen der Öl- und Wasserphase statt. Osseo-Asare und Arriagada [107] machten ebenfalls die Annahme, dass die Hydrolyseprodukte an die Zwischenschicht gebunden bleiben. Sie führten dies auf den zunehmend amphiphilen Charakter der Silanolgruppen zurück. Deshalb sind alle weiteren Reaktionen auf diesen Raum beschränkt. Ein Partikelwachstum beruht jedoch nicht ausschließlich auf intramizellaren Prozessen. Bedingt durch die dynamische Natur der Mikroemulsion kommt es ebenfalls zu intermizellarem Wachstum. Infolge der Brownschen Molekularbewegung kommt es zu Kollisionen zwischen den Tröpfchen. Je nach Elastizität der Tensidschicht führt dies somit zu intermizellaren Kontakten und zur Koaleszenz von zwei Tröpfchen (Dimerbildung). Partikelwachstum erfolgt hier durch den Austausch zwischen den Tröpfchen [109,110,111,112].

Der Vorteil der Nanopartikelherstellung in Mikroemulsionen liegt in der präzisen Justierung der finalen Nanopartikelgröße. Durch Variieren folgender Prozessparameter kann gezielt Einfluss auf die resultierende Nanopartikelgröße genommen werden [113]:

- Konzentration der Wassertröpfchen (Tensid- und Wassergehalt)
- Größe der Wassertröpfchen (molares Wasser- zu Tensidverhältnis)
- Geschwindigkeit des Austausches zwischen den Tröpfchen (Kettenlänge des Tensids)
- Konzentration der Reaktanden in den Tröpfchen
- Reaktionsdauer
- Temperatur

2.7 Wirkmechanismus von Fließregulierungsmitteln

Ein Fließregulierungsmittel übt seine Funktion aus, indem es als Abstandshalter zwischen den einzelnen Schüttgutpartikeln die interpartikulären Haftkräfte herabsetzt und gegebenenfalls

Feuchtigkeit binden kann. Deshalb kann bereits der Feinanteil eines Schüttguts selbst fließregulierend wirken, sofern er in geeigneter Größe und Menge vorliegt. Werden hingegen fließverbessernde Substanzen extra zugesetzt, sind charakteristische Parameter wie chemische Eigenschaften, Größen im Nanometerbereich und eine schnelle Zerteilbarkeit der Nanopartikelagglomerate von entscheidender Wichtigkeit. Weber [114] untersuchte im Zuge dessen den Einfluss unterschiedlicher Mischer, ein Turbula[®]-Freifallmischer und ein Zwangsmischer der Firma Somakon, auf die fließverbessernde Wirkung. Um den Energieeintrag beim Mischprozess zu steuern, variierte Weber die Prozessparameter Umdrehungszahl und Mischdauer. Im Vordergrund stehen bei solchen Untersuchungen die Auswirkungen auf die Zerteilbarkeit der Nanopartikelagglomerate. Denn bedingt durch den Herstellungsprozess liegen die einzelnen Primärpartikel nicht frei vor, sondern bilden einen fest verwachsenen Verband, die sogenannten Aggregate. Bei der Abfüllung und anschließenden Lagerung entstehen aus diesen Aggregaten wiederum Agglomerate, die als lockere Zusammenballung der einzelnen Aggregate zu verstehen sind (Abb. 2.26).

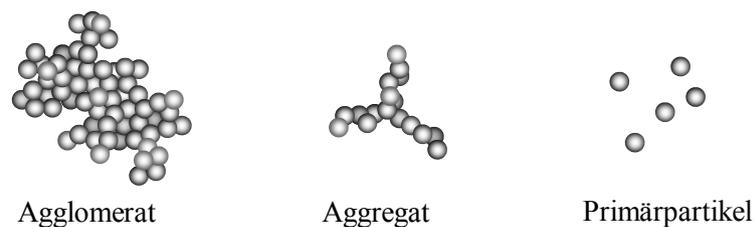


Abb. 2.26: Schematische Darstellung der Fließregulierungsmittelpartikel: Agglomerat, Aggregat, Primärpartikel

Beim Mischprozess ist somit das vorrangige Ziel diese Verbände zwischen den einzelnen Partikeln des Fließregulierungsmittels weitestgehend zu lösen. Denn je leichter Fließregulierungsmittelagglomerate auf die optimale Größe zerkleinert werden, desto kürzere Mischzeiten sind für das Erreichen einer größtmöglichen Fließverbesserung von Nöten. Die Leistungsfähigkeit eines Fließregulierungsmittels ist demzufolge von seiner Agglomeratfestigkeit abhängig.

2.8 Der Zugspannungstester zur Bestimmung der Fließfähigkeit

Um die Fließfähigkeit eines Schüttguts zu bestimmen, wurden bereits in Kapitel 2.4 diverse gängige Methoden beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Zugspannungstester (Abb. 2.27) genutzt, um die Fließeigenschaften von Schüttgütern vor und nach erfolgter Fließregulierung zu bestimmen. Dabei bestimmt der Zugspannungstester die interpartikulären

Haftkräfte in einem nicht komprimierten Schüttgut. Die Apparatur wurde von Schweiger [52] entwickelt und später von Anstett [53] modifiziert. Dabei wurde aus einem an Fäden aufgehängten Uhrglas als Messkörper ein Aluminiumzylinder an einer starren Aufhängung (Abb. 2.27). Die Reproduzierbarkeit der Messungen am Zugspannungstester stieg durch diese Abwandlung signifikant. Eine schnelle digitale Auswertung des gesamten Messzyklus und eine Automatisierung der Messung ermöglichte Dünisch [54] durch die Einführung eines in Pascal geschriebenen Programms zur digitalen Erfassung von Messwerten.

Die interpartikuläre Haftkraftbestimmung mittels Zugspannungstester stellt eine wichtige Alternative zur Bestimmung der Fließfähigkeit ff_c nach Jenike [15,16] dar. Durch vergleichende Ringschermessungen konnte Meyer [5] eine ausgezeichnete Korrelation ($r^2 > 0,95$) der Fließfähigkeit nach Jenike mit den Zugspannungsergebnissen belegen. Zudem zeichnen den Zugspannungstester eine unkomplizierte Handhabung, ein schneller Messablauf und ein geringer Materialverbrauch aus.

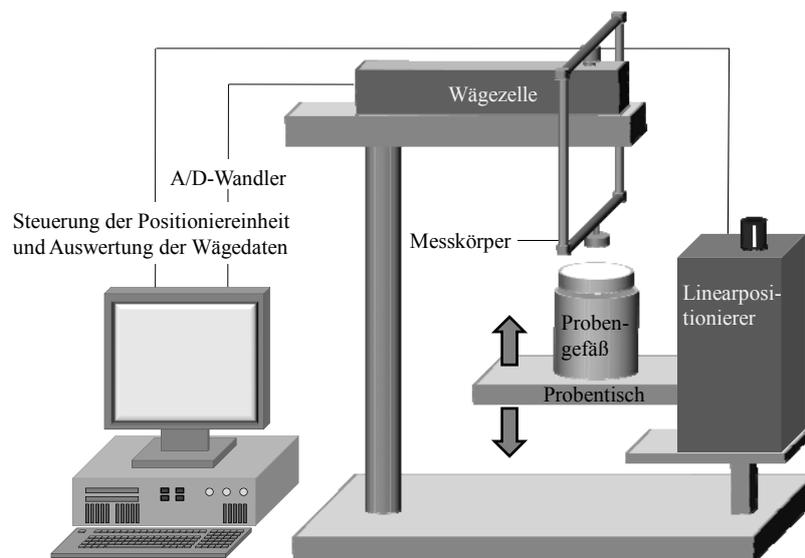


Abb. 2.27: Aufbau des Zugspannungstesters

Die Apparatur (Abb. 2.27) steht erschütterungsfrei auf einem Steinblock. Die Ansteuerung erfolgt über einen PC mittels der Software ProMove 2.20, die den seriellen Controller C-832.00 (Physik Instrumente GmbH & Co., Karlsruhe, Deutschland) anspricht. Den Linearpositionierer M-410.21 (Physik Instrumente GmbH & Co., Waldhorn, Deutschland) erreicht so der Befehl, den Probentisch vertikal zu bewegen. Hierbei sind Geschwindigkeiten von 17 nm/s bis zu 3 mm/s möglich. Auf dem Probentisch steht unterhalb des Messkörpers das Probengefäß. Bei dem Probengefäß handelt es sich um einen massiven Aluminiumzylinder, mit einem aufgesteckten hohlen Aluminiumzylinder (Höhe: 0,50 cm, Durchmesser: 3,43 cm, Volumen: 4,62 cm³), in dem sich die Probe befindet. Mittels des beweglichen

Probentisches wird das Probengefäß auf den Messkörper zubewegt. Der zylindrische Messkörper besitzt einen Durchmesser von 0,70 cm und somit eine Kontaktfläche von 0,385 cm². Dessen starre Aufhängung ist an der Wägezelle Zer 10 (Wipotec GmbH, Kaiserslautern, Deutschland) eingehängt. Die Wägezelle zeichnet während eines Messvorgangs kontinuierlich die gemessenen Kräfte auf, die am Messkörper angreifen.

2.8.1 Berechnung der Zugspannung

Während des gesamten Messzyklus werden drei Massewerte pro Sekunde aufgenommen. Nach erfolgter Umrechnung kann der schematische Verlauf einer solchen Messung in einem Kraft-Zeit-Diagramm dargestellt werden (Abb. 2.28).

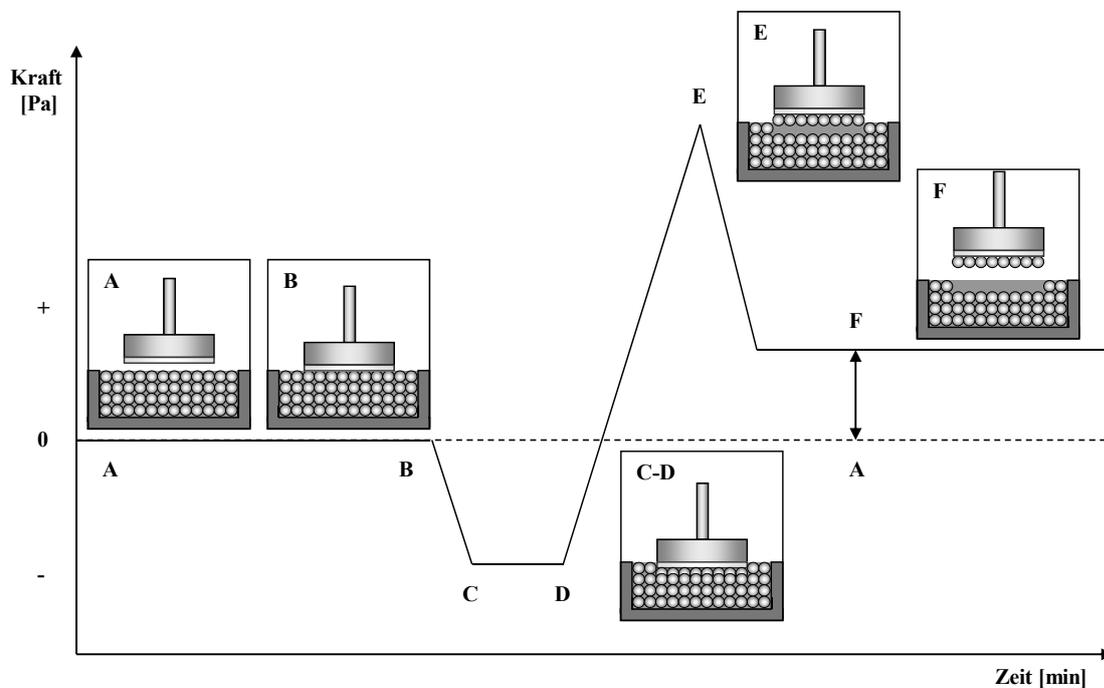


Abb. 2.28: Schematische Darstellung eines Kraft-Zeit-Diagramms der Zugspannungsmessung

Zu Beginn des registrierten Kraftverlaufs befindet sich der Messkörper in einer definierten Ausgangsposition (A). Da noch kein Kontakt zur Pulverprobe besteht, greift keinerlei Kraft am tarierten Messkörper an. Mithilfe des Linearpositionierers wird die Probe dem Messkörper nun langsam, mit einer Geschwindigkeit von 3,4 $\mu\text{m/s}$, angenähert. Im Punkt B berührt die Pulveroberfläche gerade den beschichteten Messkörper. Durch die weiter erfolgende Aufwärtsbewegung des Probentischs wird der Messkörper leicht angehoben. Von der Messzelle werden demzufolge negative Werte registriert (B-C). Die Aufwärtsbewegung wird gestoppt, sobald die definierte Vorlast von -0,6 g erreicht ist (C). Diese Position wird zehn

Sekunden gehalten um die Einstellung eines Kräftegleichgewichts zu gewährleisten (C-D). Unter anschließender Absenkung des Probengefäßes mit einer Geschwindigkeit von $1,7 \mu\text{m/s}$ steigen die angreifenden Kräfte. Die Pulverschichten werden getrennt. Punkt E markiert die dabei maximal auftretende Kraft F_E . Nach der Trennung der Pulverschichten befindet sich nur noch die abgetrennte Pulverschicht am Messkörper. Die daraus resultierende Kraft ist F_F . Unter Einbezug der Messkörperfläche A_M ($0,385\text{cm}^2$) berechnet sich die Zugspannung σ wie folgt:

$$\sigma = \frac{F_E - F_F}{A_M} \quad (2.27)$$

Die so bestimmte Zugspannung σ (Gl. 2.27) steht also für die Kraft, die nötig ist, um zwei idealerweise monopartikuläre Pulverschichten voneinander zu trennen. Mit zunehmender Haftkraft in einem Schüttgut steigt demzufolge die zu ermittelnde Zugspannung.

2.8.2 Zusammenhang zwischen Fließregulierung und Zugspannung

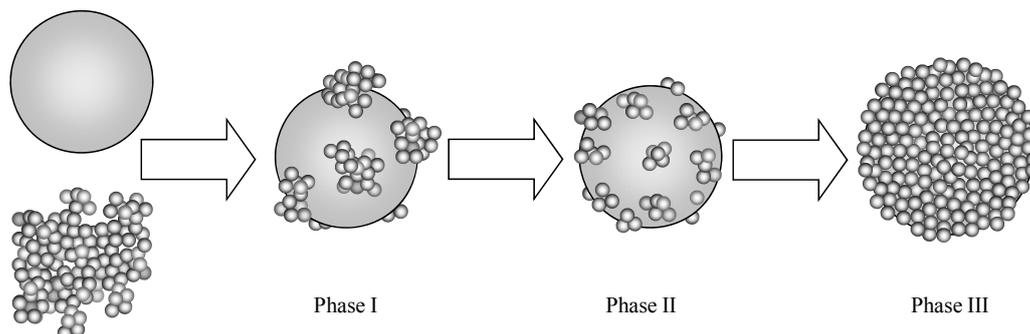


Abb. 2.29: Trägerpartikel mit Fließregulierungsmittel (links) und die drei Phasen der Oberflächenbelegung in Abhängigkeit von der Mischzeit

Abb. 2.29 stellt den Fließregulierungsprozess auf partikulärer Ebene in Abhängigkeit von der Mischzeit schematisch dar. Vor dem Mischbeginn liegen Trägerpartikel und Fließregulierungsmittel nebeneinander vor, wobei die Aggregate des Fließregulierungsmittels im Vergleich zu den Schüttgutpartikeln eine sehr geringe Dichte aufweisen. Dieser Dichteunterschied ist für das sogenannte „Aufschwimmen“ eines Fließregulierungsmittels verantwortlich, bei dem keine Adsorption an die Trägerpartikelpartikel stattfinden kann. Bei einsetzendem Mischen werden die Fließregulierungsmittelagglomerate durch den erfolgenden Energieeintrag sukzessive zerkleinert. Diese Zerkleinerung führt zu einer Erhöhung ihrer Dichte und stellt somit die unmittelbare Voraussetzung für ihre Adsorption an die Oberfläche

der Trägerpartikel dar (Phase I). Mit zunehmender Mischdauer werden die Adsorbate weiter zerteilt und liegen in größerer Anzahl auf der Oberfläche der Trägerpartikel vor (Phase II). Weiteres Mischen führt zu einer zunehmenden Zerkleinerung der Adsorbate (Phase III). Die in Abb. 2.29 beschriebenen Fließregulierungs-Phasen I-III ergeben einen charakteristischen Zugspannungsverlauf (Abb. 2.30). Mehrere Autoren konnten diesen typischen Verlauf bestätigen [5,52,68]. Zudem konnte Meyer [5] eine Korrelation zwischen Zugspannung und Oberflächenbelegung der Trägerpartikel mit Fließregulierungsmittel belegen.

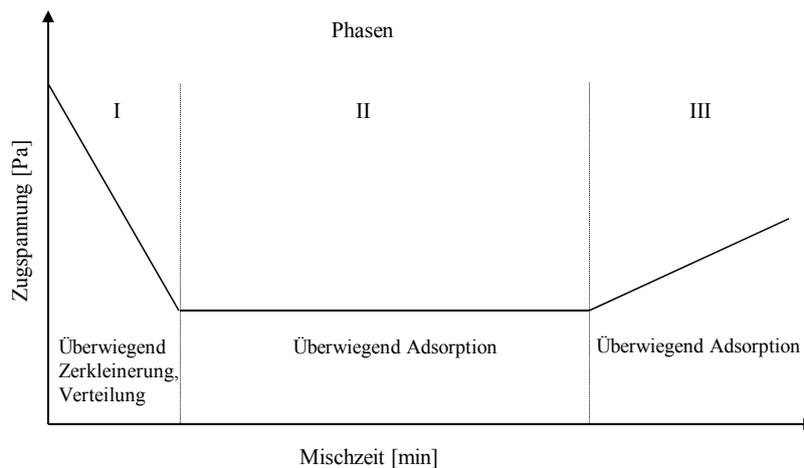


Abb. 2.30: Schematischer Verlauf einer zeitabhängigen Zugspannungsmessung mit den drei Phasen

Die Zugspannung entspricht zu Beginn der Zugspannung des Schüttguts. Durch beginnendes Mischen kommt es in Phase I zu einem starken Absinken der Zugspannung bis zum Erreichen eines Zugspannungsminimums. Dieses Minimum ist erreicht, sobald eine optimale Größe der Rauheiten auf den Trägerpartikeln vorliegt. Phase II beinhaltet ein über eine längere Zeit nahezu gleichbleibendes Zugspannungsniveau. Meyer [5] erklärt dies anhand ihres 3-Rauigkeiten-Modells (Kapitel 2.5.1.3). Ab einer definierten Oberflächenbelegung ist die Absenkung der interpartikulären Haftkräfte nicht mehr von der Anzahl der Rauheiten abhängig und mündet in der sogenannten Plateauphase. Eine weitere Zugspannungsreduktion erfolgt auch bei längeren Mischzeiten nicht mehr. Es kommt sogar zu einem signifikanten Wiederanstieg der Zugspannung (Phase III). Ursache hierfür ist die weitere Zerteilung der Fließregulierungsmittelagglomerate, die zu einer Größenabnahme der Rauheiten führt. Meyer [5] vermutete die Ausbildung eines geschlossenen Films, die Funktion der Fließregulierungsmittelagglomerate als Oberflächenrauheiten wird eingebüßt.

In der Literatur sind weitere Überlegungen zum Wiederanstieg der Zugspannung zu finden. Als Ursache für die Zunahme der interpartikulären Haftkräfte nach langer Mischdauer wird eine Einbettung des Fließregulierungsmittels in die Oberfläche der Trägerpartikel diskutiert

[115,116]. Weber [114] konnte jedoch mittels TEM-Kryo-Schnitten zeigen, dass ausschließlich eine Kompaktierung des Fließregulierungsmittels und somit ein Rauheitsverlust nach langer Mischdauer zu beobachten ist. Die Annahme einer Einbettung konnte widerlegt werden. Weber [114] vermutete zudem hinter dem Wiederanstieg der Zugspannung in Phase III nicht die von Meyer [5] genannte Filmbildung, sondern lediglich eine zu weitreichende Adsorbaterkleinerung. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchungen sollen beide Hypothesen prüfen und den Wiederanstieg der Zugspannung aufklären.

3 Arbeitshypothese

Die vorliegende Arbeit soll die Pulverrheologie am Beispiel binärer Mischungen bestehend aus Schüttgut und Fließregulierungsmittel näher betrachten.

Der von Zimmermann et al. [77] beschriebene Wirkmechanismus nanostrukturierter Materialien konnte bereits in diversen Untersuchungen verifiziert werden [95,114,117]. Grundlage der Fließverbesserung ist demnach die Anlagerung nanostrukturierter Teilchen auf der Oberfläche der Trägerpartikel. Sie fungieren dabei als Oberflächenrauheit. Dies führt zu einer Abstandsvergrößerung zwischen den einzelnen Trägerpartikeln und somit zu einer deutlichen Haftkraftreduktion, aus der wiederum ein verbesserter Pulverfluss resultiert.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte erstens der Einfluss der Beschaffenheit des Schüttguts auf die Fließregulierung genauer untersucht werden. Um einen aussagekräftigen Vergleich ziehen zu können, wird jeweils ein charakteristischer Vertreter für ein ideales (Maisstärke) und ein nicht-ideales Schüttgut (Lactose) ausgewählt.

Maisstärke gilt als Modellsubstanz und entspricht mit seinen gleichmäßigen, größtenteils kugelförmigen, glatten Partikeln weitgehend den Anforderungen eines idealen Schüttguts. Nicht-ideale Schüttgüter wie Lactose zeichnen sich durch unregelmäßig geformte Teilchen aus, die stark strukturiert sind.

Bei der Fließregulierung nicht-idealer Schüttgüter stellt sich die Frage, inwieweit Fließregulierungsmittelpartikel in den Oberflächenkavitäten unwirksam verloren gehen. Unwirksam bedeutet in diesem Fall, dass sie nicht als Oberflächenrauheit fungieren können, obwohl sie an die Oberfläche der Trägerpartikel adsorbiert sind. Nach sukzessiver Glättung der Lactosepartikel soll eine vergleichende Bewertung der Fließregulierung vorgenommen werden. Der erzielte fließverbessernde Effekt bei jeweils gleicher prozentualer Fließregulierungsmittelzugabe soll dabei Rückschlüsse auf den zur Verfügung stehenden und den unwirksamen Fließregulierungsmittelanteil zulassen. Die Dosierung des Fließregulierungsmittels soll somit in Anpassung an ein bestimmtes Schüttgut systematischer gestaltet werden.

Zweitens soll ein eventueller Zusammenhang zwischen der Größe der Primärpartikel eines Fließregulierungsmittels und seiner Potenz untersucht werden. Meyer [5] untersuchte bereits in diesem Zusammenhang 14 verschiedene Nanomaterialien unterschiedlicher chemischer Natur. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte Meyer [5] eine Korrelation zwischen der Größe und Belegungsdichte der Fließregulierungsmittelagglomerate und den interpartikulären Haftkräften zwischen den Trägerpartikeln feststellen. Einen Zusammenhang zwischen der

Größe der Primärpartikel des Fließregulierungsmittels und seiner Potenz bezeichnete Meyer [5] jedoch als nicht aussagekräftig.

Die von Meyer für diese Untersuchungen eingesetzten Fließregulierungsmittel unterschieden sich jedoch nicht ausschließlich in der Größe ihrer Primärpartikel. Eigenschaften, die großen Einfluss auf die fließregulierende Potenz haben können, wie chemische Natur, Hydrophilie / Hydrophobie und ihre Gewinnungsmethoden, variierten deutlich. Deshalb soll die Aussage zum Einfluss der Größe der Primärpartikel eines Fließregulierungsmittels im Rahmen dieser Arbeit erneut geprüft werden.

Um die genannten Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Fließregulierungsmittel einheitlich zu gestalten, muss eine Gewinnungsmethode im Labormaßstab entwickelt werden. Einzige Variable soll die Größe der Primärpartikel der Fließregulierungsmittel sein. Der Sol-Gel-Prozess im kompartimentierten System, in dieser Arbeit die Mikroemulsion, soll zur Synthese von Kieselsäure-Nanopartikeln mit unterschiedlichen Größen der Primärpartikel dienen.

Abb. 2.29 zeigte bereits den großen Einfluss der Mischzeit auf den Fließregulierungsprozess. Während des Mischprozesses werden Adsorbate des Fließregulierungsmittels sukzessive zerkleinert. Diese Zerteilung und die Adsorption an die Oberfläche der Trägerpartikel ist die unmittelbare Voraussetzung eines fließregulierenden Effektes. Neben dem beschriebenen Einfluss der Mischzeit sollen auch die Auswirkungen des jeweils verwendeten Schüttguts hinsichtlich der Agglomeratzerteilung untersucht werden.

Des Weiteren soll der Verlust der Fließregulierung nach langen Mischzeiten genauer betrachtet werden. Meyer [5] beschrieb die Ausbildung eines geschlossenen Fließregulierungsmittelfilms nach langen Mischzeiten, wodurch die Funktion der Adsorbate als Oberflächenrauheit eingebüßt wird. Weber [114] hingegen führte als Grund für eine Fließverschlechterung eine zu weitreichende Zerkleinerung der Agglomerate auf. Diese differierenden Thesen werden durch Untersuchungen von Langzeitmischungen und durch Prämixe und anschließende Zumischversuche mit der Modellsubstanz Maisstärke genauer betrachtet und geklärt werden.

Das Gesamtziel dieser Arbeit ist demzufolge, den Fließregulierungsprozess besser zu verstehen und zu optimieren.

4 Material und Methoden

Feste Arzneiformen, wie Tabletten und Granulate, bestehen zu einem Großteil aus Hilfsstoffen. Deshalb soll in den weiteren Untersuchungen ein besonderes Augenmerk auf die Hilfsstoffeigenschaften gelegt werden. Im Vordergrund steht bei diesen Betrachtungen die Fließeigenschaft dieser kohäsiven Schüttgüter. Zum einen soll die Fließeigenschaft der reinen Schüttgüter untersucht werden. Zum anderen wird das Fließverhalten nach Zugabe von sogenannten Fließregulierungsmitteln genauer betrachtet.

4.1 Schüttgüter

In der vorliegenden Arbeit wurde mit zwei unterschiedlichen Schüttgütern gearbeitet, um eine vergleichende Bewertung hinsichtlich der Fließregulierung eines idealen und eines nicht-idealen Schüttgutes durchführen zu können.

4.1.1 Maisstärke

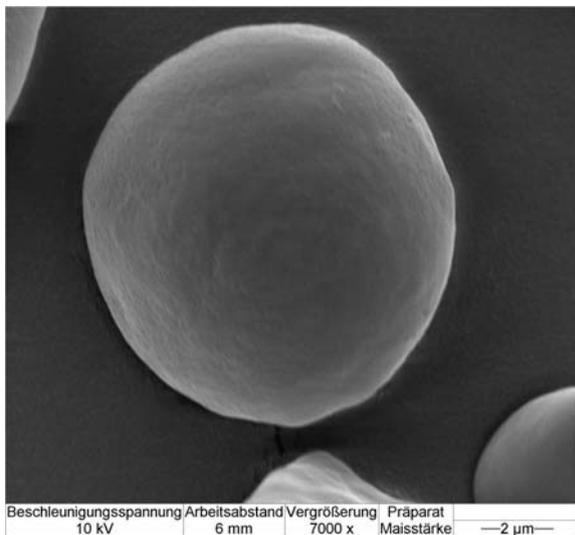


Abb. 4.1: REM-Aufnahme von Maisstärke Cerestar® GL 03406, Vergrößerung 7000fach

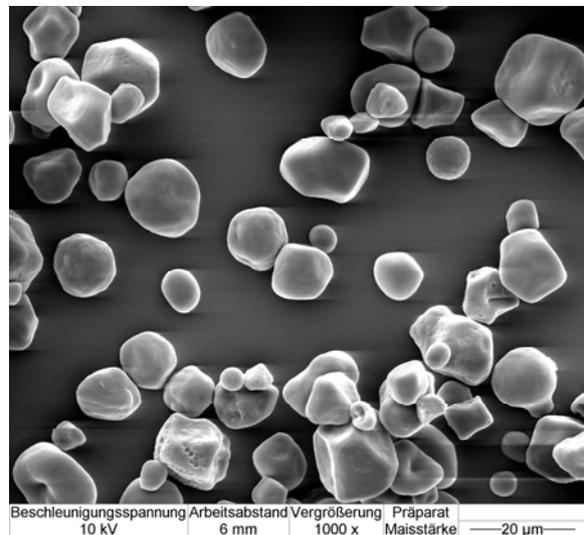


Abb. 4.2: REM-Aufnahme von Maisstärke Cerestar® GL 03406, Vergrößerung 1000fach

Native Maisstärke besitzt einen breiten pharmazeutischen Einsatzbereich. Vor allem bei der Tablettierung kann sie als Füll- und Sprengmittel dienen, sie findet jedoch auch als Pudergrundlage Verwendung. Maisstärke besteht zu 15-25 % aus Amylose und zu 75-85 % aus Amylopektin. Amylosebausteine bilden eine Helixstruktur, Amylopektin ist verzweigt. Amylose und Amylopektin liegen, durch intermolekulare Wasserstoffbrücken gefestigt, in

konzentrischen Schalen vor [118]. Native Maisstärke gilt als ideales Schüttgut, da sie überwiegend aus annähernd sphärischen Stärkekörnern besteht (Abb. 4.1). Diese runden Partikel mit glatter Oberfläche stammen aus dem Mehleosperm. Es gibt jedoch auch seltener vorkommende kantige Stärkekörner (Abb. 4.2). Diese kommen aus dem Hornosperm [119]. Tab. 4.1 gibt die charakteristischen Kenngrößen der verwendeten Maisstärke wieder.

Tab. 4.1: Charakteristische Kenngrößen der Maisstärke Cerestar® GL 03406

Maisstärke	
Typ	Maisstärke Cerestar® GL 03406
Chargenbezeichnung	WP-5153
Lieferant	Cerestar Deutschland GmbH, Krefeld
Feststoffdichte	1478 kg/m ³ [120]
Durchmesser	14,18 ± 0,23 µm (Tab. 5.1)
Schüttdichte	0,46 g/ml [121]
Feuchtegehalt	max. 15 % [121]

4.1.2 Lactose

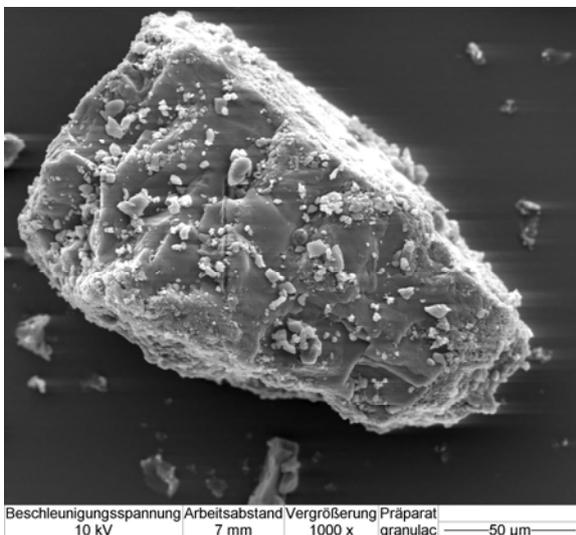


Abb. 4.3: REM-Aufnahme von GranuLac® 200, Vergrößerung 1000fach

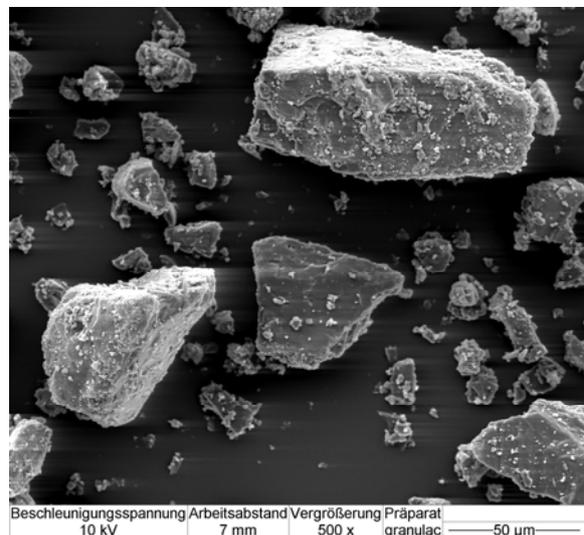


Abb. 4.4: REM-Aufnahme von GranuLac® 200, Vergrößerung 500fach

Bei dem sogenannten Milchzucker handelt es sich um ein Disaccharid aus den Bausteinen D-Glucose und D-Galactose, die β -1,4-glykosidisch verknüpft sind. In den durchgeführten Versuchen wird die häufigste Handelsform der Lactose verwendet: α -Lactose-Monohydrat (kristallin, vermahlen). Die aus Molke gewonnene Lactose wird in der pharmazeutischen

Industrie häufig als Füllmittel eingesetzt. Im Gegensatz zu Maisstärke ist Lactose sehr unregelmäßig und kantig geformt. Die Oberfläche der Keilstrukturen ist oft sehr zerklüftet und ihr haftet ein hoher Feinanteil an (Abb. 4.3). Die Korngrößenverteilung ist wesentlich breiter (Abb. 4.4) als die der Maisstärke. Tab. 4.2 listet die charakteristischen Kenngrößen der in dieser Arbeit verwendeten Lactose auf.

Tab. 4.2: Charakteristische Kenngrößen der Lactose GranuLac® 200

Lactose	
Typ	GranuLac® 200
Chargenbezeichnung	7159
Lieferant	Molkerei Meggle, Wasserburg GmbH & Co.KG
Feststoffdichte	1525 kg/m ³ [122]
Durchmesser	30,54 ± 0,77 µm (Tab. 5.4)
Schüttdichte	0,535 g/ml [123]
Stampfdichte	0,800 g/ml [124]
Feuchtegehalt	4,5 - 5,5 % [124]

4.1.3 Modifizierte Lactose

Die Fließeigenschaften eines nicht-idealen Schüttgutes wie Lactose sollten genauer betrachtet werden. Zu den Schüttguteigenschaften, welche die Fließfähigkeit beeinflussen, gehören die durchschnittliche Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung, die Form, die Oberflächenrauheit und der Feuchtegehalt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Einflüsse dieser Faktoren auf die Fließeigenschaften von unterschiedlichen Lactosefraktionen mit und ohne Fließregulierungsmittel untersucht. Ausgehend von kommerziell erhältlichem GranuLac® 200 wurden mehrere Fraktionen hergestellt, deren fließbestimmende Eigenschaften sich unterschieden. Dazu wurden jeweils 100 g GranuLac® 200 in eine 1000 ml Enghals-Standflasche überführt. Nach Zugabe von 680 ml Ethanol 70 % (V/V) wurde 0, 10, 20, 30, 45 oder 60 min gerührt (1100 UpM, Raumtemperatur). Im Anschluss daran wurde die Lactose abgenutscht und viermal mit jeweils 50 ml Ethanol gewaschen. Anschließend wurde die Lactose im Exsikkator über Kieselgel für 24 h unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet [125,126]. Durch das Rühren der Lactose in dem wässrigen Ethanol werden Vorsprünge, Kanten und raue Oberflächen abgerundet bzw. geglättet. Je nach Bearbeitungsdauer ist dieser Effekt unterschiedlich stark ausgeprägt. Mit zunehmender Rührzeit verringern sich

Oberflächenunebenheiten und Partikeldurchmesser, da mehr Lactose durch das im Ethanol enthaltene Wasser gelöst wird.

4.2 AEROSIL[®] 200

Bei AEROSIL[®] 200 (Abb. 4.5) handelt es sich um ein flammenhydrolytisch gewonnenes, hochdisperses Siliciumdioxid. Es besitzt einen sehr breiten Anwendungsbereich in der Pharma-, Lebensmittel- und Kosmetikindustrie. Speziell bei der Herstellung von Tabletten, Kapseln, Pudern, Pasten und Salben wird AEROSIL[®] 200 als Hilfsstoff eingesetzt. Es dient dabei sowohl als Verarbeitungshilfe als auch zur Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften der Fertigprodukte, da es Plastizität und rheologische Eigenschaften positiv beeinflussen kann [127]. Die wichtigsten Produktdaten zu AEROSIL[®] 200 sind in Tab. 4.3 aufgelistet.

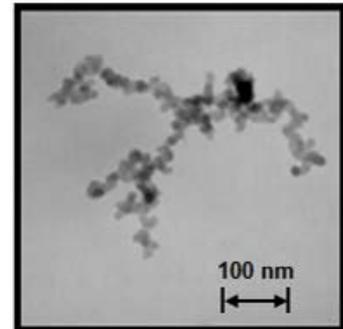


Abb. 4.5: TEM-Aufnahme von AEROSIL[®] 200 [5]

Tab. 4.3: Produktdaten zu AEROSIL[®] 200 [127]

AEROSIL[®] 200	
Größe der Primärpartikel	12 nm
Hydrophilie/Hydrophobie	hydrophil
BET-Oberfläche	200 ± 25 m ² /g
Stampfdichte	~ 50 g/l
Lieferant	Evonik Degussa GmbH, Hanau

4.3 Synthetisierte Kieselsäure-Nanopartikel

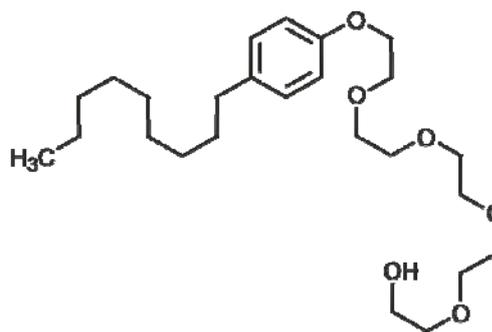
Um Kieselsäure-Nanopartikel in einem Größenbereich von ca. 10 nm bis 100 nm synthetisieren zu können, ist die Entwicklung unterschiedlicher Mikroemulsionen als Reaktionsmedium nötig. Es wurde darauf geachtet, möglichst geringe Abweichungen in den Zusammensetzungen der Mikroemulsionen zu erhalten. Bei der Komponentenwahl spielten Verfügbarkeit und die spätere Kieselsäure-Ausbeute die wichtigste Rolle.

4.3.1 Komponenten der Mikroemulsionen

Alle Chemikalien wurden, sofern nicht anders aufgeführt, in p.a. Qualität und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Für die beiden verwendeten Tenside sind in Tab. 4.4 und Tab. 4.5 die relevanten Produktdaten aufgeführt.

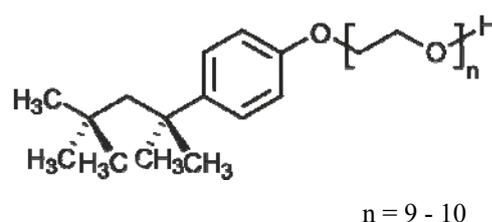
Tab. 4.4: Produktdaten zu IGEPAL® CO-520 [128]

IGEPAL® CO-520	
Klasse	nichtionisches Tensid
Synonym	NP 5
HLB-Wert	10
M [g/mol]	441
Lieferant	Sigma-Aldrich Chemie, Schnelldorf



Tab. 4.5: Produktdaten Triton® X 100 [129]

Triton® X 100	
Klasse	nichtionisches Tensid
Synonym	Octoxynol-9
HLB-Wert	13,5
M [g/mol]	~ 625
Lieferant	Merck KGaA, Darmstadt



Als Reaktand zur SiO₂-Synthese wird Tetraethylorthosilikat (TEOS) eingesetzt (Abb. 4.6). Durch Einstellung eines sauren/basischen Milieus kann die Umsetzung zu SiO₂ beschleunigt werden. Die Verbindung gilt als unlöslich (langsame Zersetzung) in Wasser [130]. Sie wurde über Sigma-Aldrich Chemie (Schnelldorf) bezogen. Die Reinheit beträgt 99,999 %.

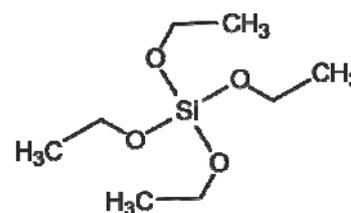


Abb. 4.6: Strukturformel Tetraethylorthosilikat

4.3.2 Zusammensetzung der Mikroemulsionen

Die hergestellten Mikroemulsionen sind ausschließlich vom W/O-Typ. Um Nanopartikel im Größenbereich 10-100 nm herstellen zu können, wurden zwei unterschiedliche Zusammensetzungen für die Mikroemulsionsbildung verwendet, eine ternäre und eine quaternäre (Tab. 4.6). Mit nur einer Rezeptur wäre es nicht möglich gewesen, einen so weiten Größenbereich abzudecken. Beide Mikroemulsionstypen besitzen identische disperse (Wasser) und kontinuierliche Phasen (Cyclohexan) [131]. Sie enthalten als oberflächenaktive Substanz jeweils ein nichtionisches Tensid. Die quaternäre Mikroemulsion beinhaltet zusätzlich zu dem Tensid noch ein Cotensid in Form eines kurzkettigen Alkohols (*n*-Hexanol) [132]. Das Cotensid ergänzt hierbei die Effekte des Haupttensids, indem es sich an den Grenzflächen zwischen den Tensidmolekülen einlagert und somit einen erhöhten Dispersionsgrad bewirkt.

Tab. 4.6: Bestandteile der ternären und quaternären Mikroemulsion

Ternäre Mikroemulsion	Quaternäre Mikroemulsion
IGEPAL [®] CO-520	Triton [®] X 100
-	<i>n</i> -Hexanol
Cyclohexan	Cyclohexan
Wasser	Wasser

4.3.3 Nanopartikelsynthese im Reaktionsmedium Mikroemulsion

Die Synthese der Silicium-Nanopartikel mittels der basenkatalysierten TEOS-Hydrolyse in einer Mikroemulsion (Abb. 4.7) ist in der Literatur ausführlich beschrieben [107,108]. Eine umfassende Übersicht bietet Kumar [102].

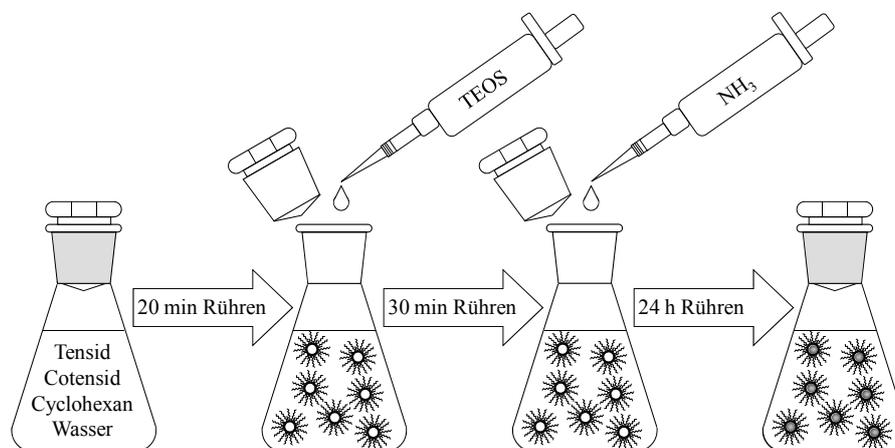


Abb. 4.7: Herstellung der Mikroemulsionen

Im ersten Schritt wurden die Komponenten der Mikroemulsion zusammengegeben (exakte Mengenangaben siehe Tab. 4.7). Hierzu wurde das Tensid und im Fall der quaternären Mikroemulsion das Cotensid in einen 250 ml Iodzahlkolben eingewogen. Anschließend wurde Cyclohexan, gefolgt von Wasser, zugegeben. Die Mikroemulsion wurde bei 25 °C mit 1000 UpM gerührt (Telesystem 15.20, Variomag, Florida, USA). Nach 20 min wurde der Silikatbaustein TEOS zupipettiert. Es folgte eine 30 min Rührphase um eine homogene Verteilung der Reaktionsteilnehmer zu gewährleisten. Der Start der Hydrolysereaktion erfolgte durch die nachfolgende Zugabe der Ammoniaklösung (30 %) [133].

Tab. 4.7: Zusammensetzung der ternären und quaternären Mikroemulsion

Ternäre Mikroemulsion		Quaternäre Mikroemulsion	
IGEPAL [®] CO-520	11,30 g	Triton [®] X 100	35,40 g
-	-	<i>n</i> -Hexanol	34 ml
Cyclohexan	250 ml	Cyclohexan	250 ml
Wasser	0,5 - 6,0 ml	Wasser	2,0 - 7,0 ml
TEOS	2,5 ml	TEOS	2,0 ml
NH ₄ OH	1,5 ml	NH ₄ OH	1,2 ml

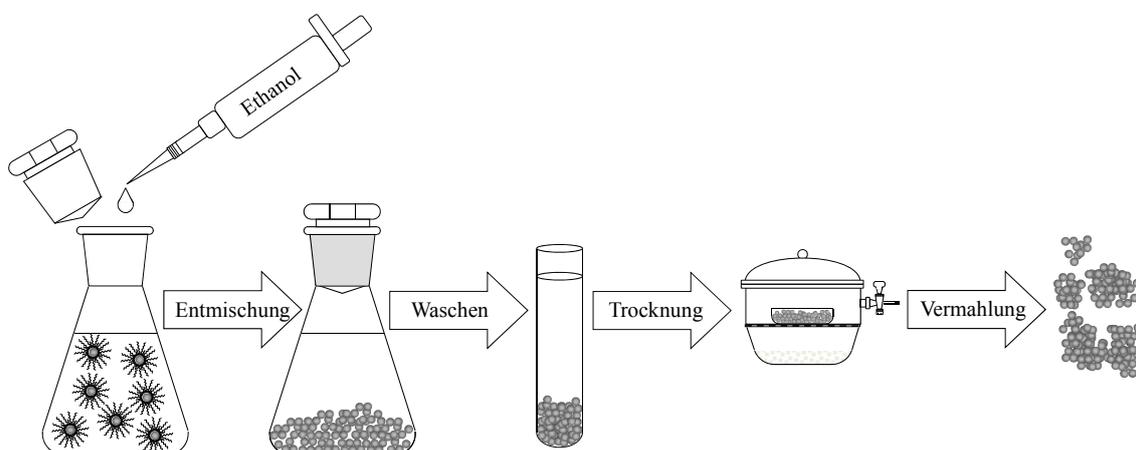


Abb. 4.8: Silicium-Nanopartikel-Gewinnung und Weiterverarbeitung

Nach einer Reaktionszeit von 24 h wurde die Reaktion unter Zugabe von Ethanol beendet (Abb. 4.8). Durch die Ethanolzugabe kommt es zum Mikroemulsionsbruch. Die Nanopartikel agglomerieren und setzen sich ab. Nach dem Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit wurden die Nanopartikel durch Zentrifugation (EBA 12, Hettich Zentrifugen, Tuttlingen,

Deutschland) von der restlichen flüssigen Phase abgetrennt. Im Anschluss daran erfolgte ein dreimaliges Waschen der Partikel mit Ethanol und ein zweimaliges mit Wasser (5000 UpM, 45 min). Zwischen den Waschphasen werden die Nanopartikel im Ultraschallbad (BRANSON 3200, Danbury, USA) resuspendiert. Nach dem Abzentrifugieren der Waschflüssigkeit wurden die Nanopartikel 24 h unter Vakuum im Exsikkator getrocknet. Bedingt durch den Wasch- und Trocknungsvorgang bildete sich aus den agglomerierten Einzelpartikeln ein relativ fester Verbund. Müller [95] konnte für industriell erzeugte Fällungskieselsäuren des Typs SIPERNAT[®] belegen, dass ihr Vermahlungsgrad signifikant mit der fließregulierenden Wirkung korreliert. Aus diesem Grund wurden die synthetisierten Nanopartikel einem Vermahlungsschritt in einer Kugelschwingmühle (SPEX Industries, Catalog No. 8000, Scotch Plains, New Jersey, USA) unterzogen.

4.4 Transmissionselektronenmikroskop Zeiss EM 10

Zur Bestimmung der Größe der Primärpartikel der synthetisierten Nanopartikel wurden Aufnahmen am Transmissionselektronenmikroskop Zeiss EM 10 (Zeiss GmbH, Oberkochen, Deutschland) am Theodor-Boveri-Institut für Biowissenschaften der Universität Würzburg gemacht.

Im Vorfeld wurden die Kieselsäuren in reinem Ethanol mithilfe eines Ultraschallbads suspendiert und anschließend auf das Grid aufgetropft. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurden Aufnahmen in 100.000facher Vergrößerung bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV unter Vakuum angefertigt.

4.5 Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 962

Die Bilder wurden am Rasterelektronenmikroskop Zeiss DSM 962 (Zeiss GmbH, Oberkochen, Deutschland) am Theodor-Boveri-Institut für Biowissenschaften der Universität Würzburg erstellt. Die Aufnahmen wurden angefertigt, um an den Trägerpartikeln adsorbierte Kieselsäureagglomerate und Primärpartikel sichtbar zu machen. Zur Vermeidung einer Zerstörung des Probenmaterials, wurde eine maximale Beschleunigungsspannung von 10.000 kV gewählt. Die Vergrößerung betrug maximal 10.000.

Zur Probenvorbereitung wurde eine elektrisch leitende doppelseitige Klebefolie auf einen stempelförmigen Metallträger aufgebracht (Provac GmbH, Oestrich Winkel, Deutschland). Auf diese wurde das Probenmaterial dünn aufgestreut. Überschüssiges Material wurde mit

moderater Druckluft entfernt. Anschließend wurde unter Argon-Atmosphäre mithilfe des SCD 005 Cool Sputter Coater (BAL-TEC AG, Balzers, Schweiz) eine nur wenige Nanometer dünne Gold-Palladium Schicht aufgebracht. Dieses Sputtern der Probe dauerte 300 s und erfolgte bei einem Arbeitsdruck von 0,05-0,1 mbar. Die anschließende elektronenmikroskopische Untersuchung fand unter Vakuum (0,05 - 0,1 mbar) statt.

4.6 Bildanalyzesystem KS 300[®]

Die weitere Auswertung der REM-Aufnahmen erfolgte mithilfe des automatischen Bildanalyseprogramms KS 300[®] (Carl Zeiss Mikroskopie, Göttingen, Deutschland). Die Ausgangsbilder umfassten dabei 255 Graustufen. Vom Bearbeiter wurde ein Schwellwert festgelegt, der Oberflächenrauheiten eindeutig von der Oberfläche der Trägerpartikel trennte. Die Grauwertbilder wurden hierdurch in Binärbilder umgewandelt. Die adsorbierten Kieselsäuren erschienen dadurch weiß, die Oberfläche der Trägerpartikel schwarz.

Das Programm bearbeitete jeweils einen 16 μm^2 großen Ausschnitt der REM-Aufnahme. Zur Auswertung wurden vier unterschiedliche Trägerpartikel-Aufnahmen an jeweils zwei verschiedenen Stellen ausgezählt. Die Untersuchung zur Charakterisierung der adsorbierten Kieselsäuren umfasste dabei die Parameter Adsorbatanzahl und -durchmesser, sowie die prozentuale Oberflächenbelegung.

4.7 Feuchtigkeitswaage Moisture Analyzer HR73[®]

In bestimmten Abständen wurde der Feuchtegehalt der Trägermaterialien mit der Feuchtigkeitswaage Moisture Analyzer HR73[®] (Mettler Toledo GmbH, Greifensee, Schweiz) ermittelt. Das Bestimmungsprinzip war thermogravimetrisch.

Da Temperatur und relative Luftfeuchte stetig variieren, wurden diese unterschiedlichen Umgebungsbedingungen bei den Messungen notiert und eine etwaige Abhängigkeit geprüft.

4.7.1 Feuchtebestimmung der Maisstärke

Um den Feuchtegehalt der Maisstärke zu bestimmen, wurden 3,0 g durch ein Sieb mit der Maschenweite 500 μm gestrichen und homogen auf dem Messteller verteilt. Die Feuchtebestimmung erfolgte bei 90 °C. Wenn innerhalb eines Zeitintervalls von 140 s kein Wasser mehr verdunstete und somit das Gewicht konstant blieb, wurde die Messung beendet.

4.7.2 Feuchtebestimmung der Lactose

Die Gutfeuchte der Lactosefraktionen wurde in Anlehnung an die USP ermittelt. Dazu wurden jeweils 2,0 g durch ein Sieb mit der Maschenweite 500 μm gestrichen und gleichmäßig auf dem Messteller verteilt. Die Messtemperatur betrug 80 °C, die Messdauer 120 min.

4.8 Bestimmung des Hausner-Faktors

Der Hausner-Faktor wurde mit einem Stampfvolumeter (Engelsmann, Ludwigshafen, Deutschland) ermittelt. Dazu wurden 60 g der jeweiligen Pulverprobe eingewogen. Zur genauen Durchführung und Berechnung siehe Tab. 2.4.

4.9 Unebenheitsbestimmung mit dem CLSM

Die Oberflächenunebenheiten wurden mit einem konfokalen Laser Scanning Mikroskop (VK-9700, KEYENCE, Osaka, Japan) am Institut für Maschinenelemente der Universität Stuttgart ermittelt. Um einzelne Lactosepartikel vermessen zu können, wurde auf einen Objektträger eine doppelseitige Adhäsivfolie aufgebracht. Auf diese wurde das jeweilige Pulver dünn aufgestreut und der Überstand mit moderater Druckluft abgeblasen. Als Laserlichtquelle diente ein violetter Laser (Wellenlänge: 408 nm) mit einer maximalen Ausgangsleistung von 0,9 mW. Es wurde die Messqualität „Super high definition“ gewählt. Dabei tastete das Gerät jeweils eine Zeile über den gesamten Bildbereich mit 2048 horizontalen Pixeln über 1536 vertikale Zeilen ab. Die laterale Auflösung betrug ~ 150 nm, der Schrittabstand in z-Richtung 80 nm. Die Bestimmung des arithmetischen Mittenrauwerts R_a erfolgte an der geräteeigenen Software (VK Analyzer) nach JIS B 0601:2001 (ISO 4287:1997).

4.10 BET-Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der Schüttgutpartikel wurde durch das Gasadsorptionsverfahren nach Brunauer, Emmet und Teller (BET-Verfahren, [134]) bestimmt. Die Messungen wurden durch das ZAE Bayern (Bayerisches Zentrum für angewandte Energieforschung e. V., Würzburg) durchgeführt. Dabei wurde diejenige Gasmenge ermittelt, die nötig ist, um die äußere Oberfläche und die zugängliche innere Porenoberfläche mit einer sogenannten Monoschicht an Stickstoff zu bedecken [135].

Bei der Messung der Isothermen wurde die adsorbierte Menge an Stickstoff bei 77,3 K für eine eingewogene Probenmenge von ca. 3,6 g bis 4,5 g als Funktion des relativen Drucks p/p_0 im Bereich von $p/p_0 = 0,001$ bis 0,4 bestimmt. Daraus ließ sich anschließend die spezifische BET-Oberfläche berechnen.

4.11 Laserbeugungsanalyse am Coulter[®] LS 230

Die Korngrößenverteilung der unterschiedlichen Schüttgüter wurde mittels Laserbeugungsanalyse am Coulter[®] LS 230 (Coulter Electronics GmbH, Krefeld, Deutschland) ermittelt. Das Messprinzip beruht darauf, dass Teilchen in Abhängigkeit von ihrer Größe Lichtstrahlen streuen beziehungsweise beugen. Die zu untersuchenden Schüttgüter wurden vor der Vermessung in Isopropanol 99 % (V/V) dispergiert. Hierdurch fand eine Zerteilung der Agglomerate statt, um die Erfassung der Einzelpartikel zu ermöglichen. Der Coulter[®] LS 230 kann Partikelgrößen von 0,04 bis 2000 μm erfassen. Um diesen Größenbereich abdecken zu können, kommen zwei unterschiedliche Messverfahren zur Anwendung.

Teilchen der Größenordnung 0,4 - 2000 μm fallen in den Gültigkeitsbereich der Fraunhofer Beugungstheorie. Die Teilchengröße ist hier umgekehrt proportional zum Beugungswinkel und somit dem Radius des Fraunhoferschen Beugungsringes. Die Teilchenmenge lässt sich anhand der detektierten Lichtintensität (750 nm) bestimmen (Abb. 4.9).

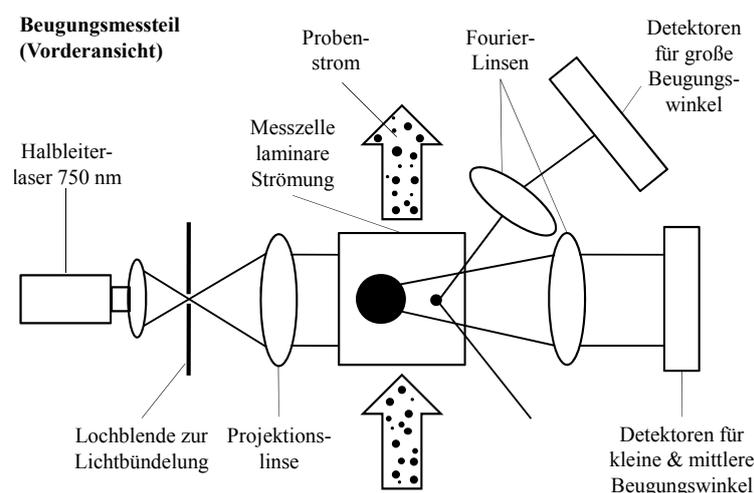


Abb. 4.9: Beugungsmessteil des Coulter[®] LS 230 [136]

Handelt es sich um kleinere Korngrößen (0,04 - 0,4 μm) findet die PIDS-Technologie (Polarization Intensity Differential Scattering) Anwendung (Abb. 4.10).

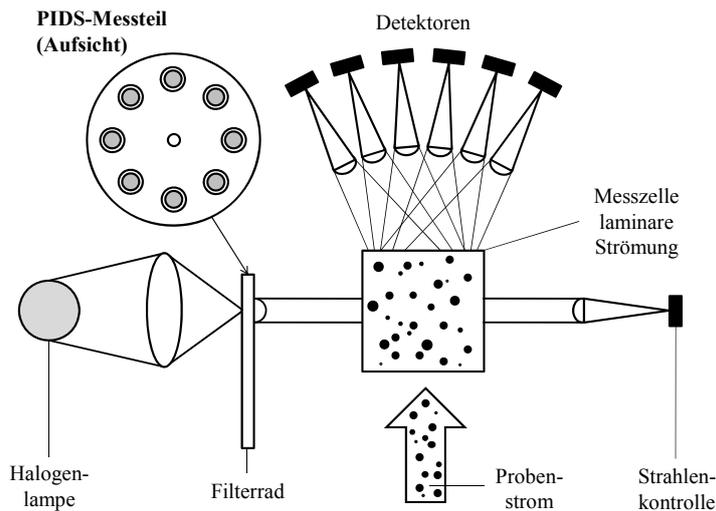


Abb. 4.10: PIDS-Messteil des Coulter® LS 230 [136]

Hierbei werden die Wellenlängen 450 nm, 600 nm und 900 nm aus dem weißen Licht einer Wolfram-Halogenlampe herausgefiltert und jeweils vertikal und horizontal polarisiert. Die Teilchengröße korreliert dabei mit den Differenzen der Streulichtintensität der Senkrechtreueung bei vertikal und horizontal polarisiertem Licht der genannten Wellenlängen. Die Intensität des Streulichts wird in sechs Detektionswinkeln erfasst.

4.12 Herstellung der Pulvermischungen

Bei sämtlichen Versuchen wurden zuerst die nanostrukturierten Materialien durch ein Sieb mit der Maschenweite 500 μm in das Mischbehältnis (Braunglas 100 ml) gesiebt. Das Trägermaterial wurde ad 10,0 g zugewogen. Der Füllgrad betrug sowohl bei Maisstärke als auch bei Lactose als Trägermaterial ca. 0,3. Die binären Pulvermischungen wurden im Anschluss an ihre Herstellung im Freifall-Turbula®-Mischer T2F (Bachofen GmbH, Basel, Schweiz) gemischt. Die Umdrehungsgeschwindigkeit belief sich auf 49 UpM, die Mischzeiten betragen zwischen 1 min und 2880 min.

4.13 Bestimmung der Schüttgutporosität

Um die Schüttgutporosität der Pulver (Maisstärke oder Lactose plus Fließregulierungsmittel) zu bestimmen, wurden sie durch ein Sieb mit der Maschenweite 500 μm in den Aluminiummesszylinder des Zugspannungstesters gesiebt. Der Überstand wurde ohne Verdichtung abgestrichen. Anschließend wurde die Masse des Zylinderinhalts m_{Pulver} bestimmt. Nach Gl. 4.1 wurde die Porosität ε errechnet. Aufgrund der geringen

Kieselsäureanteile wurden diese vernachlässigt und nicht in die Porositätsberechnungen mit einbezogen.

$$\varepsilon = \frac{V_H}{V_{\text{Zylinder}}} \quad (4.1)$$

mit
$$V_H = V_{\text{Zylinder}} - \frac{m_{\text{Pulver}}}{\rho_s} \quad (4.2)$$

4.14 Probenvorbereitung und Zugspannungsmessungen

Die hergestellte Pulvermischung wurde durch ein Sieb (500 μm) in den Aluminiumzylinder des Probengefäßes gefüllt. Um eine glatte Oberfläche zu erhalten wurde der Pulverüberstand ohne Druckanwendung mit einem Spatel abgestreift. Das vorbereitete Probengefäß wurde vorsichtig und ohne das Pulver zu verdichten auf den Proben Tisch gestellt. Die Messkörperkontaktfläche wurde mit einer Adhäsivlösung, bestehend aus 5 % (m/m) weißer Vaseline in Petrolether, besprüht. Sobald das Lösungsmittel verdampft war, verblieb eine dünne Vaselineschicht als Adhäsiv auf dem Messkörper. Der Messkörper wurde an der Wägezelle eingehängt. Anschließend wurde das Probengefäß dem Messkörper mithilfe des Linearpositionierers im Grobtrieb soweit angenähert, bis der Abstand zwischen Pulveroberfläche und Messkörper ca. einen Millimeter betrug. Diese Position entsprach der Ausgangsposition. Der Messkörper, inklusive der Adhäsivschicht, wurde tariert. Mit dem Startbefehl fuhr der Proben Tisch nach oben und bewegte das Probengefäß mit einer Geschwindigkeit von 3,4 $\mu\text{m/s}$ auf den Messkörper zu. Diese Aufwärtsbewegung wurde gestoppt, sobald der Messkörper die Pulveroberfläche berührte und eine definierte Vorlast (153 Pa \triangleq - 0,6 g) erreicht wurde. Diese Position wurde 10 s gehalten um die Einstellung eines Kräftegleichgewichts zu ermöglichen. Anschließend wurde der Proben Tisch mit einer verminderten Geschwindigkeit von 1,7 $\mu\text{m/s}$ in die Ausgangsposition bewegt. Dabei erfolgte eine Trennung des Messkörpers von der Pulverprobe. Die oberste Pulverschicht blieb dabei an der Adhäsivschicht haften und wurde von der darunter liegenden Pulverschicht, die im Probengefäß verblieb, getrennt. Die maximale Masse, die bei einem Messvorgang registriert wurde, war die Grundlage für die Berechnung der Kraft, die zur Trennung der zwei Pulverschichten nötig ist. Nach jeder Messung wurde der Messkörper gereinigt und der Zylinder des Probengefäßes auf eine neue Messstelle gedreht.

Die Probenvorbereitung und die Messungen erfolgten in einem klimatisierten Raum. Die Temperatur betrug dabei 20 - 25 °C, die relative Luftfeuchtigkeit 20 - 40 %. Die Geschwindigkeit des Linearpositionierers, die Vorlast und die Zeit zur Einstellung des Kräftegleichgewichts sind Standardparameter, die von Schweiger [52] und Anstett [53] definiert wurden.

5 Ergebnisse und Diskussion

Zur Beurteilung eines Schüttguts hinsichtlich seiner Fließfähigkeit und zur Optimierung des Fließverhaltens mittels Fließregulierungsmitteln ist eine differenzierte Betrachtung der binären Pulvermischung nötig.

5.1 Charakterisierung der Trägermaterialien

Jedes Schüttgut weist, bedingt durch individuelle chemische Zusammensetzung, Partikelgrößenverteilung, Partikelform und Feuchtegehalt eine bestimmte Fließfähigkeit auf. Diese relevanten Parameter wurden deshalb im Folgenden eingehend untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse liefern das Grundverständnis zur Fließfähigkeit eines reinen Schüttguts und sind Voraussetzung zur Wahl eines geeigneten Fließhilfsmittels. Denn je nach Schüttgutbeschaffenheit kann ein bestimmtes Fließregulierungsmittel unterschiedliche Ausmaße bezüglich der Fließverbesserung erzielen. Die in diesem Zusammenhang wichtigen Begriffe der Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit eines Fließregulierungsmittels werden in Kapitel 5.2.1 genauer erläutert.

5.1.1 Maisstärke

5.1.1.1 Bestimmung der Partikelgröße

Die Partikelgrößenbestimmung mittels Coulter LS 230[®] erfolgte, wie in Kapitel 4.11 aufgeführt, mittels Laserbeugungsanalyse. Abb. 5.1 zeigt die ermittelte Verteilung der Maisstärke Cerestar[®] GL 03406. Es wird deutlich, dass Agglomerate der Maisstärke durch vorhergehende Dispergierung in Isopropanol weitestgehend aufgebrochen wurden. Die charakteristischen Kenngrößen der Partikelgrößenverteilung sind in Tab. 5.1 abgebildet. Dabei steht der 50 %-Quantil $x_{50,3}$ für den Median. Anhand der zusätzlichen Kenngrößen $x_{10,3}$ und $x_{90,3}$ wird die Breite der Partikelgrößenverteilung deutlich. Sie lässt sich durch die Berechnung der Spannweite (Gl. 5.1) veranschaulichen.

$$\text{Spannweite} = \frac{x_{90,3} - x_{10,3}}{x_{50,3}} \quad (5.1)$$

Die Verteilung des Schüttguts zeigt gewisse Schwankungen, die typisch für ein Naturprodukt wie Maisstärke sind.

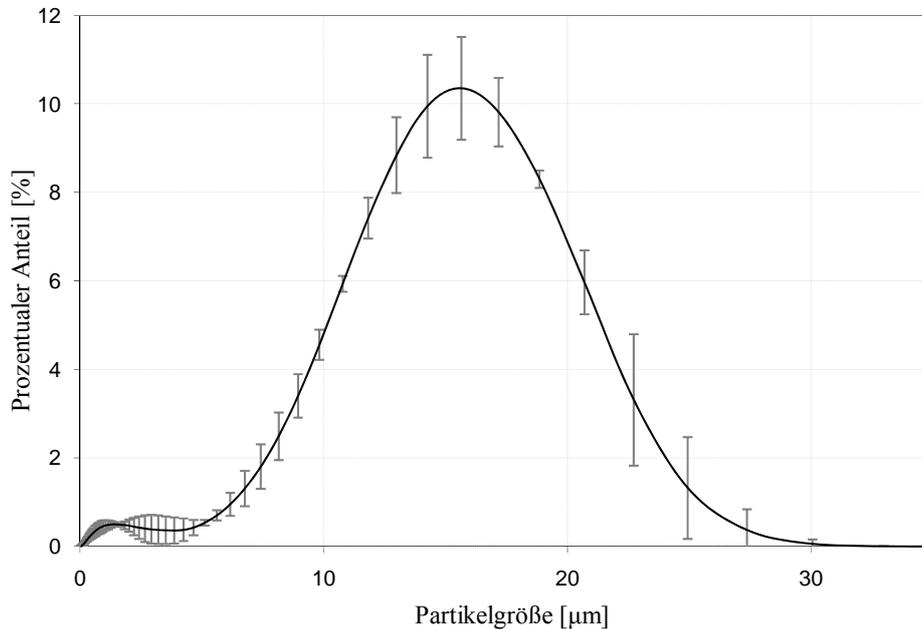


Abb. 5.1: Partikelgrößenverteilung Maisstärke Cerestar® mittels Coulter LS 230®, n = 3

Tab. 5.1: Kenngrößen der Partikelgrößenverteilung von Maisstärke Cerestar®, n = 3

$x_{10,3}$ [µm]	$x_{50,3}$ [µm]	$x_{90,3}$ [µm]	Spannweite [-]
$2,58 \pm 0,59$	$14,18 \pm 0,23$	$21,12 \pm 1,05$	$1,31 \pm 0,11$

5.1.1.2 Bestimmung des Feuchtegehalts

Da während der Lagerung die Umgebungsbedingungen wie Temperatur und relative Luftfeuchte variierten, war es wichtig den daraus resultierenden Einfluss auf die Schüttgüter zu überprüfen.

Um die Konstanz der Schüttguteigenschaften über den Versuchszeitraum hinweg zu gewährleisten, wurde in definierten zeitlichen Abständen der Feuchtegehalt der Maisstärke thermogravimetrisch bestimmt. Die exakte Durchführung kann Kapitel 4.7.1 entnommen werden.

Tab. 5.2: Feuchtegehalt der Maisstärke Cerestar[®], n = 5

Bestimmungszeitpunkt	Umgebungsbedingungen	Feuchtegehalt [%]
Juli 2009	25,0 °C, 49 % rH	12,35 ± 0,13
Oktober 2009	22,7 °C, 24 % rH	12,50 ± 0,06
Januar 2010	20,6 °C, 24 % rH	11,39 ± 0,36
Juni 2010	23,9 °C, 49 % rH	11,19 ± 0,14

Die Daten aus Tab. 5.2 zeigen deutlich, dass der Feuchtegehalt der Maisstärke während der Lagerung unabhängig von den Umgebungsbedingungen war. Die geringfügigen Schwankungen korrelieren nicht mit Änderungen der Temperatur oder der relativen Luftfeuchte und variieren nur in einem sehr engen Bereich.

Der vom Hersteller vorgegebene maximale Feuchtegehalt von 15 % wurde zu keinem Zeitpunkt überschritten.

5.1.1.3 Bestimmung der Zugspannung

Die geringe Partikelgröße von Maisstärke mit einem Median von 14,18 µm lässt auf eine hohe Kohäsivität und unzureichende Fließeigenschaften schließen. Der ermittelte Zugspannungswert für reine Maisstärke ist relativ hoch und bestätigt schlechte Fließeigenschaften (Tab. 5.3).

Tab. 5.3: Zugspannungswert Maisstärke Cerestar[®], n = 10

Schüttgut	Zugspannung [Pa]
Maisstärke Cerestar [®]	71,8 ± 4,3

Die untersuchte Maisstärkecharge wurde bereits in der Arbeit von Müller [95] verwendet. Die dabei gemessene Zugspannung von $71,0 \pm 5,0$ Pa konnte somit bestätigt werden. Es muss jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass Zugspannungsmessungen innerhalb einer Maisstärkecharge zwar vergleichbar sind, die Messwerte bei unterschiedlichen Chargen hingegen stark differieren können [95]. Müller stellte beim Vergleich dreier unterschiedlicher Maisstärkechargen eine Spanne der Zugspannungswerte von 54,9 Pa bis 81,2 Pa fest. Dies ist auf chargenbedingte Unterschiede in der Partikelgrößenverteilung und des Feuchtegehalts zurückzuführen.

5.1.2 Lactose-Monohydrat

5.1.2.1 Bestimmung der Partikelgröße

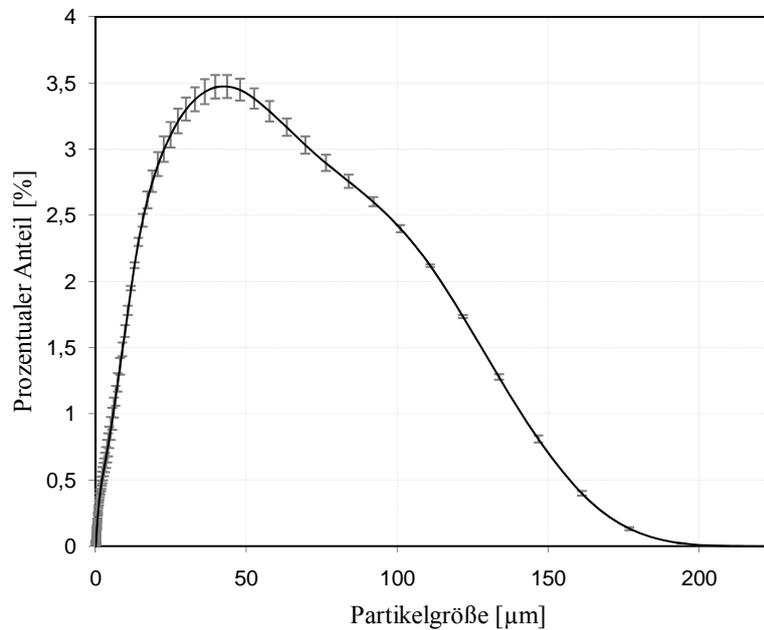


Abb. 5.2: Partikelgrößenverteilung GranuLac[®] 200 mittels Coulter LS 230[®], n = 3

Tab. 5.4: Kenngrößen der Partikelgrößenverteilung von GranuLac[®] 200, n = 3

$x_{10,3}$ [µm]	$x_{50,3}$ [µm]	$x_{90,3}$ [µm]	Spannweite [-]
4,32 ± 0,42	30,54 ± 0,77	97,31 ± 0,12	3,05 ± 0,09

Bei GranuLac[®] 200 handelt es sich um eine kristalline α -Lactose, die einem Vermahlungsschritt unterzogen wurde. Anschließend erfolgte eine Klassierung auf eine obere Korngröße von 200 µm durch den Hersteller. Auf Grundlage dieser Prozesse lassen sich die Ergebnisse der gemessenen Partikelgrößenverteilung interpretieren.

Im Vergleich zu Maisstärke weist Lactose eine deutlich breitere Verteilung (Abb. 5.2) mit einer Spannweite von 3,05 auf (Tab. 5.4). Ursache hierfür ist die Vermahlung, aus der Partikel mit deutlich unterschiedlichen Größen resultieren.

5.1.2.2 Bestimmung des Feuchtegehalts

Die Bestimmung des Feuchtegehalts von Lactose-Monohydrat wurde wie in Kapitel 4.7.2 beschrieben durchgeführt. Die Messungen erfolgten über den gesamten Versuchszeitraums

hinweg in regelmäßigen Abständen um eine Beeinflussung des Fließverhaltens aufgrund eines sich ändernden Feuchtegehalts der Lactose ausschließen zu können.

Tab. 5.5: Feuchtegehalt GranuLac[®] 200, n = 3

Bestimmungszeitpunkt	Umgebungsbedingungen	Feuchtegehalt [%]
September 2009	22,5 °C, 51 % rH	0,44 ± 0,02
Januar 2010	20,5 °C, 27 % rH	0,48 ± 0,03
April 2010	23,4 °C, 26 % rH	0,47 ± 0,08
Juli 2010	23,8 °C, 42 % rH	0,44 ± 0,02

Die Vorgaben des USP legen einen maximalen Trocknungsverlust von 0,5 % fest. Die gemessenen Mittelwerte (Tab. 5.5) erfüllen alle diese Anforderung. Die Abweichungen bewegen sich in einem relativ engen Rahmen. Ein Zusammenhang des Feuchtegehalts mit den Umgebungsbedingungen ist nicht ersichtlich. Es ist bereits belegt, dass Lactose Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft nur minimal absorbiert. Bei einer relativen Umgebungsluftfeuchte von 80 % beläuft sich die maximale Wasseraufnahme auf 60 mg pro 100 g Lactose [68].

5.1.2.3 Bestimmung der Zugspannung

Tab. 5.6: Zugspannungswert GranuLac[®] 200, n = 10

Schüttgut	Zugspannung [Pa]
GranuLac [®] 200	32,5 ± 1,8

Der Zugspannungswert für GranuLac[®] 200 (Tab. 5.6) ist im Vergleich zu dem der Maisstärke deutlich geringer.

Schweiger [52] untersuchte bereits die Kohäsivität der gleichen Schüttgüter mittels Scherzelle. Die dabei für beide Schüttgüter gebildete Quotienten aus der jeweiligen Kohäsivität und dem Median der Partikelgrößenverteilung zeigten eine gute Übereinstimmung. Obwohl es sich bei Maisstärke und Lactose um chemisch unterschiedliche Schüttgüter handelt, konnte der beschriebene Zusammenhang ebenfalls für die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Zugspannungswerte und die Medianpartikelgrößen bestätigt werden. Tab. 5.7 liefert für die beschriebenen Quotienten jeweils den Wert 2,2. Hieraus wird der stark fließbestimmende Einfluss der Partikelgröße eines Schüttguts deutlich.

Tab. 5.7: Zusammenhang der Zugspannung und der Medianpartikelgröße von Maisstärke und GranuLac® 200

Schüttgut	Zugspannung [Pa]	Medianpartikelgröße $x_{50,3}$ [μm]	Quotient der Zugspannungswerte [-]	Quotient der Medianpartikelgrößen [-]
Maisstärke	$71,8 \pm 4,3$	$14,18 \pm 0,23$	2,21	2,15
GranuLac® 200	$32,5 \pm 1,8$	$30,54 \pm 0,77$		

5.1.3 Modifizierte Lactose

Um den Zusammenhang zwischen Zugspannung, Partikelform, Partikelgrößenverteilung und Oberflächenbeschaffenheiten genauer zu untersuchen, wurden ausgehend von GranuLac® 200 modifizierte Lactosen hergestellt. Die exakte Gewinnung der modifizierten Lactosen ist in Kapitel 4.1.3 beschrieben.

5.1.3.1 Bestimmung der Partikelgröße

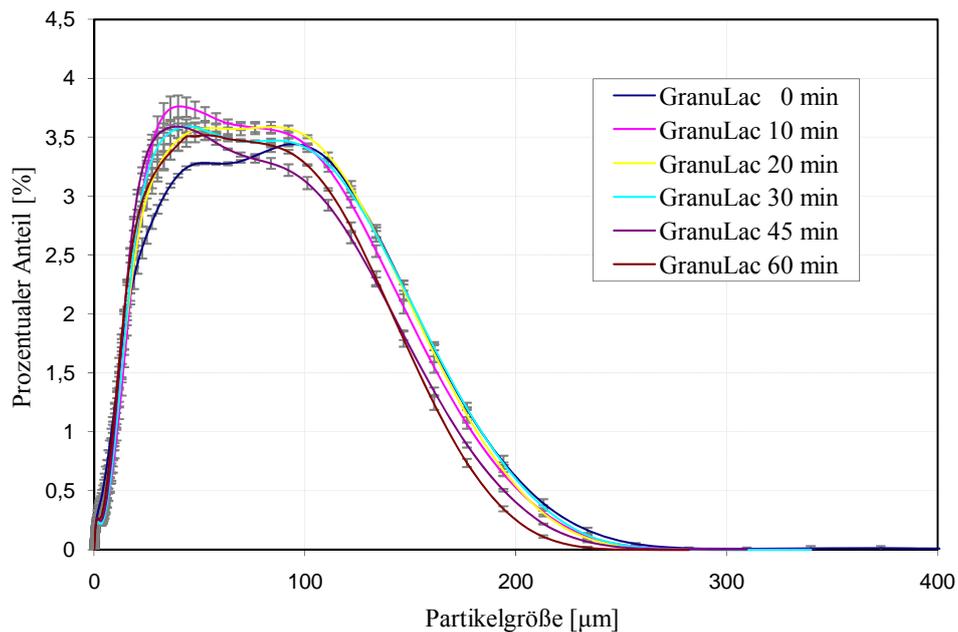


Abb. 5.3: Partikelgrößenverteilung modifizierte Lactose mittels Coulter LS 230®, n = 3

Tab. 5.8: Kenngrößen der Partikelgrößenverteilung der modifizierten Lactosen, n = 3

Schüttgut	x _{10,3} [µm]	x _{50,3} [µm]	x _{90,3} [µm]	Spannweite [-]
GranuLac 0 min	6,17 ± 0,25	42,32 ± 0,23	131,07 ± 0,47	2,95 ± 0,00
GranuLac 10 min	9,94 ± 0,67	44,34 ± 0,32	126,80 ± 0,87	2,64 ± 0,05
GranuLac 20 min	8,95 ± 0,66	44,66 ± 0,31	129,07 ± 1,47	2,69 ± 0,04
GranuLac 30 min	9,88 ± 0,66	44,08 ± 0,27	130,00 ± 0,26	2,73 ± 0,03
GranuLac 45 min	8,81 ± 0,28	39,83 ± 0,29	120,90 ± 0,75	2,81 ± 0,01
GranuLac 60 min	7,70 ± 0,44	40,09 ± 0,39	119,23 ± 0,97	2,78 ± 0,01

Um die modifizierten Lactosen miteinander zu vergleichen, wird der Median der Partikelgrößenverteilung (Abb. 5.3) als Kenngröße verwendet. Wie die Werte in Tab. 5.8 zeigen, unterscheiden sich die Mediane der Fraktionen GranuLac 10 min, 20 min und 30 min nicht signifikant voneinander. Betrachtet man hingegen die Fraktionen GranuLac 45 min und 60 min, die sich untereinander nicht signifikant unterscheiden, bleibt festzuhalten, dass der Größenunterschied zu den anderen Fraktionen signifikant ist (R-Tab. 21.2). Mit zunehmender Behandlungszeit haben die Lactosepartikel deutlich in ihrer Größe abgenommen.

Ein Vergleich des kommerziell erhältlichen GranuLac[®] 200 (Tab. 5.4) mit den modifizierten Lactosen (Tab. 5.8) zeigt hingegen eine deutliche Zunahme in der Partikelgröße. Diese ist durch den Herstellungsprozess bedingt und beruht auf dem Zusammenlagern von einzelnen angelösten Lactosepartikeln. Hierdurch wird auch die, im Vergleich zu GranuLac 10 - 30 min, kleinere Partikelgröße der Fraktion GranuLac 0 min verständlich. Die Lactose wird hierbei auch mit den Lösungsmitteln benetzt, aber im Anschluss daran sofort abgenutscht und getrocknet. Es kommt, betrachtet man die 10 %- und 90 %-Quantile, zu einem deutlich vermindertem Anlösen und Zusammenlagern des Feinanteils und einem erhöhten Verkleben der größeren Partikel. Daraus resultiert ebenso eine größere Spannweite der Partikelgrößenverteilung.

5.1.3.2 Bestimmung des Feuchtegehalts

Die Fließeigenschaften von Schüttgütern sind unter anderem maßgeblich von ihrem Feuchtegehalt abhängig. Um eine Beeinflussung durch variierenden Feuchtegehalt ausschließen zu können, wurde dieser regelmäßig über den Messzeitraum hinweg bestimmt (Tab. 5.9). Die Bestimmung des Feuchtegehalts erfolgte dabei wie in Kapitel 4.7.2 beschrieben. Dadurch

wurde ein Vergleich des Feuchtegehalts der Lactosefraktionen untereinander möglich. Ebenso wurde eine etwaige Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen geprüft.

Tab. 5.9: Feuchtegehalt modifizierte Lactosen, n = 3

Bestimmungszeitpunkt	Umgebungsbedingungen	Schüttgut	Feuchtegehalt [%]
Juli 2009	23,4 °C, 52 % rH	GranuLac 0 min	0,39 ± 0,05
	23,9 °C, 59 % rH	GranuLac 10 min	0,41 ± 0,02
	22,8 °C, 48 % rH	GranuLac 20 min	0,37 ± 0,04
	22,1 °C, 49 % rH	GranuLac 30 min	0,38 ± 0,07
	23,4 °C, 56 % rH	GranuLac 45 min	0,37 ± 0,04
	23,7 °C, 42 % rH	GranuLac 60 min	0,40 ± 0,07
September 2009	22,5 °C, 51 % rH	GranuLac 0 min	0,37 ± 0,02
	22,0 °C, 47 % rH	GranuLac 10 min	0,36 ± 0,02
	21,9 °C, 48 % rH	GranuLac 20 min	0,35 ± 0,08
	22,4 °C, 45 % rH	GranuLac 30 min	0,37 ± 0,07
	22,2 °C, 45 % rH	GranuLac 45 min	0,31 ± 0,04
	23,4 °C, 43 % rH	GranuLac 60 min	0,41 ± 0,07
Dezember 2009	23,0 °C, 32 % rH	GranuLac 0 min	0,40 ± 0,02
	23,2 °C, 43 % rH	GranuLac 10 min	0,39 ± 0,03
	23,8 °C, 38 % rH	GranuLac 20 min	0,39 ± 0,02
	23,8 °C, 38 % rH	GranuLac 30 min	0,38 ± 0,03
	22,6 °C, 43 % rH	GranuLac 45 min	0,36 ± 0,03
	23,2 °C, 32 % rH	GranuLac 60 min	0,42 ± 0,03

Sämtliche Lactosefraktionen entsprechen den Anforderungen der USP mit einem maximalen Trocknungsverlust von 0,5 %. Der Feuchtegehalt der modifizierten Schüttgüter weicht dabei vom Ausgangsprodukt GranuLac[®] 200 (Tab. 5.5) ab. Der tendenziell geringere Trocknungsverlust lässt sich durch die Trocknung im Exsikkator am Ende des Modifikationsprozesses erklären. Die gemessenen Werte weisen zwar geringfügige Schwankungen auf, dennoch

unterscheiden sich die einzelnen Fraktionen nicht signifikant voneinander. Zudem wurde keine Abhängigkeit des Feuchtegehalts von den Umgebungsbedingungen festgestellt.

5.1.3.3 Bestimmung des Zugspannungswerts

Die Zugspannungswerte der einzelnen Lactosefraktionen (Tab. 5.11) unterscheiden sich zum Teil statistisch signifikant voneinander (R-Tab. 21.1). Im Vergleich zum Ausgangsprodukt GranuLac[®] 200 (Tab. 5.10) lassen sich deutlich niedrigere Zugspannungen feststellen. Diese Ergebnisse sind auf den vergleichsweise niedrigeren Feuchtegehalt und die deutlich größeren mittleren Partikeldurchmesser der modifizierten Lactosen zurückzuführen.

Tab. 5.10: Zugspannungswerte modifizierter Lactosen, n = 10

Schüttgut	Zugspannung [Pa]
GranuLac 0 min	17,1 ± 2,4
GranuLac 10 min	11,8 ± 2,5
GranuLac 20 min	10,9 ± 1,7
GranuLac 30 min	12,5 ± 3,1
GranuLac 45 min	17,0 ± 2,6
GranuLac 60 min	20,0 ± 3,2

Insgesamt ist zunächst eine stetige Abnahme der Zugspannung mit steigender Behandlungsdauer festzustellen. Mit einer Behandlungsdauer von 30 min steigt die Zugspannung zunächst wieder leicht an. Bei GranuLac 45 min kann ein annähernd entsprechender Zugspannungswert wie für GranuLac 0 min gemessen werden. Der höchste Zugspannungswert wurde für GranuLac 60 min mit 20 Pa festgestellt. Dieser vergleichsweise hohe Wert lässt sich mit der abnehmenden Partikelgröße bei steigender Behandlungsdauer erklären.

5.1.3.4 Bestimmung des Hausner-Faktors

Um eine vergleichende Aussage über die Fließeigenschaften der Lactosefraktionen treffen zu können, wurde der Hausner Faktor der Schüttgüter bestimmt (Kapitel 4.8). Wie Abb. 5.4 zeigt, zeigen die ermittelten Zugspannungswerte und die gemessenen Hausner Faktoren einen vergleichbaren Verlauf. Sie zeigen zunächst eine Abnahme der Zugspannung mit einem

anschließend stattfindenden Wiederanstieg auf einen maximalen Wert. Nach der Einteilung des Fließverhaltens nach Carr [40] weisen sämtliche Lactosefraktionen ein ungenügendes Fließverhalten auf, da alle ermittelten Hausner-Faktoren größer als 1,60 sind.

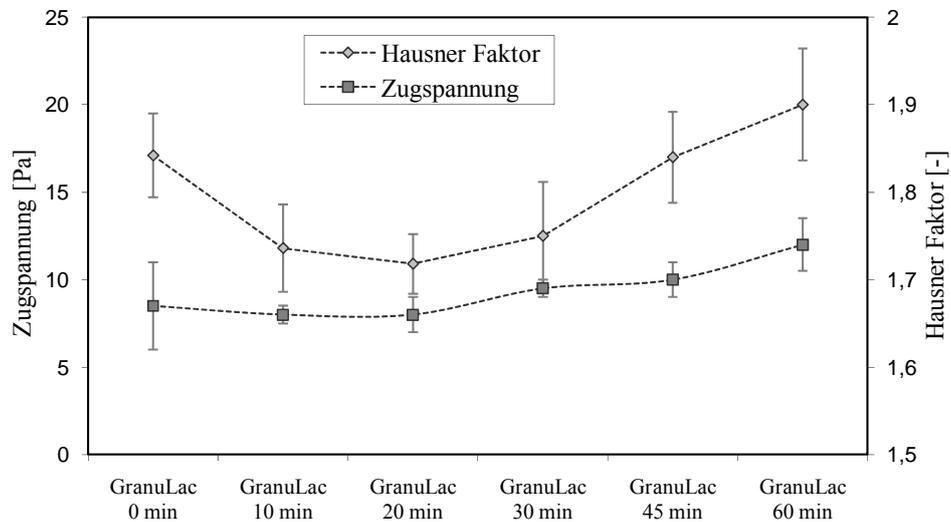


Abb. 5.4: Zugspannungswerte und Hausner Faktoren der Lactosefraktionen GranuLac 0 - 60 min (R-Tab. 2, 3)

5.1.3.5 Spezifische BET-Oberfläche

Besonderes Interesse lag bei dieser Arbeit auf der Oberflächenbeschaffenheit eines nicht-idealen Schüttguts. Es galt zu klären, ob bei der Fließregulierung mit nanostrukturierten Fließhilfsmitteln in die stark strukturierten Oberflächen nicht-idealer Schüttgüter Fließregulierungsmittel ungenutzt eingelagert wird. Deshalb wurde die spezifische Oberfläche der Lactosefraktionen wie in Kapitel 4.10 beschrieben bestimmt (Tab. 5.12). Die Genauigkeit der Messwerte liegt bei ca. 2 % (Angabe des ZAE Bayern).

Tab. 5.11: BET-Oberfläche der behandelten Lactosen, n = 1

Schüttgut	BET-Oberfläche [m ² /g]
GranuLac 0 min	0,516
GranuLac 10 min	0,425
GranuLac 20 min	0,437
GranuLac 30 min	0,372
GranuLac 45 min	0,409
GranuLac 60 min	0,389

Durch die Behandlung der Lactose (Kapitel 4.1.3) wurde eine Oberflächenglättung erwartet. Mit steigender Rührzeit sollten scharfe Kanten zunehmend abgerundet und schroffe Oberflächenunebenheiten egalisiert werden.

Tendenziell ist, bedingt durch die Behandlung, eine Abnahme der Oberfläche von GranuLac 0 min bis zu GranuLac 30 min zu erkennen. Allerdings weisen GranuLac 10 und 20 min einen sehr geringen Oberflächenunterschied auf. Erwartungsgemäß hätte die spezifische Oberfläche von GranuLac 20 min geringer als die von GranuLac 10 min ausfallen sollen. Mögliche Ursache für die annähernd gleiche Oberfläche kann der höhere Anteil an Feinkorn bei GranuLac 20 min sein. Je größer dieser Anteil ist, desto größer fällt die spezifische Oberfläche aus.

Ein steigender Feinanteil liefert ebenfalls die Erklärung für die Zunahme der spezifischen Oberfläche der Fraktionen GranuLac 45 und 60 min gegenüber GranuLac 30 min. Betrachtet man die einzelnen Partikelgrößenverteilungen (Tab. 5.8) ist dies nachvollziehbar, da ein deutlich erhöhter Feinanteil vorhanden ist. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche von GranuLac 45 zu 60 min hin ist erwartungsgemäß und bestätigt die erwartete Oberflächenglättung durch die Modifikation.

5.1.3.6 Bestimmung der Oberflächenunebenheit

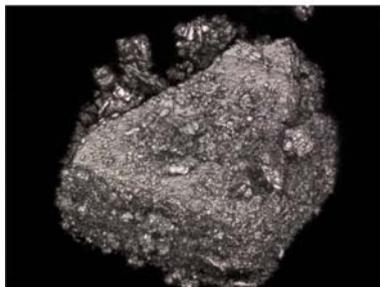


Abb. 5.5: CLSM-Aufnahme von GranuLac 0 min, Vergrößerung 150fach

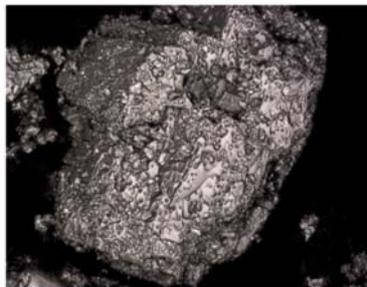


Abb. 5.6: CLSM-Aufnahme von GranuLac 10 min, Vergrößerung 150fach

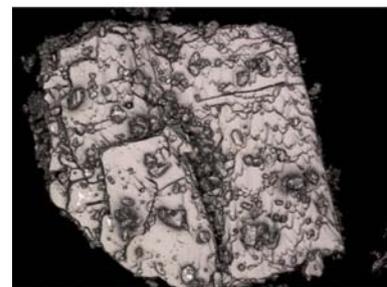


Abb. 5.7: CLSM-Aufnahme von GranuLac 20 min, Vergrößerung 150fach

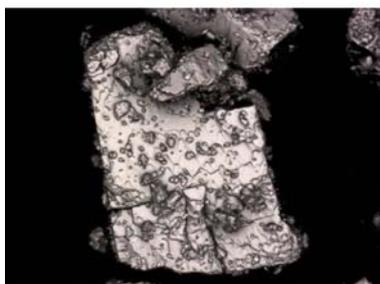


Abb. 5.8: CLSM-Aufnahme von GranuLac 30 min, Vergrößerung 150fach



Abb. 5.9: CLSM-Aufnahme von GranuLac 45 min, Vergrößerung 150fach



Abb. 5.10: CLSM-Aufnahme von GranuLac 60 min, Vergrößerung 150fach

Die Abb. 5.5 bis Abb. 5.10 zeigen jeweils eine repräsentative Aufnahme der modifizierten Lactosefraktionen. Bereits optisch kann eine zunehmende Glättung der Oberfläche mit steigender Behandlungsdauer festgestellt werden. Die Oberfläche der unbehandelten Lactose (Abb. 4.3) ist von kantiger Struktur mit starken Ausbuchtungen und einer rauen Oberfläche. Mit zunehmender Behandlungszeit wird die Oberfläche glatter und der gesamte Partikel an Ecken und Kanten leicht abgerundet [125,137].

Anhand der CLSM-Aufnahmen erfolgte, analog der Beschreibung in Kapitel 4.9, die Bestimmung des arithmetischen Mittenrauwertes R_a als Maß für die Oberflächenunebenheit [125,137]. Dabei wurde neben der Oberfläche der Trägerpartikel auch der anhaftende Feinanteil erfasst. Diese Erfassung ist wünschenswert, da der Feinanteil die Fließfähigkeit des Schüttguts selbst beeinflusst und Auswirkungen auf die Fließregulierung hat.

Tab. 5.13 zeigt die ermittelten Mittenrauwerte R_a der unterschiedlichen Lactosefraktionen (R-Tab. 4). Mit ansteigender Oberflächen-Behandlungszeit sinkt R_a zunehmend, was als deutlicher Trend zu erkennen ist und den Erwartungen entspricht.

Tab. 5.12: Charakterisierung der Oberflächenunebenheit durch Bestimmung des Mittenrauwertes R_a , $n = 45$

GranuLac	0 min	10 min	20 min	30min	45 min	60 min
R_a [μm]	1,188 ± 0,287	0,899 ± 0,241	0,731 ± 0,196	0,641 ± 0,230	0,453 ± 0,183	0,339 ± 0,122

5.1.3.7 Fließregulierung der modifizierten Lactosefraktionen

Konzentrationsfindung für die Fließregulierung der modifizierten Lactosefraktionen

Allgemeine Produktempfehlungen und bestehende Konventionen liefern, unter Vernachlässigung der jeweils vorliegenden Schüttgutcharakteristika, für den prozentualen Einsatz von Fließregulierungsmitteln Werte im Bereich von 0,5 - 3,0 %. Für die hier untersuchte Kombination aus Lactose und AEROSIL[®] 200 führte bereits Anstett [53] ausführliche Untersuchungen zum Einfluss der Konzentration des Fließregulierungsmittels durch. Um die Zugspannungsreduktion von GranuLac[®] 200 nach dem Mischen mit AEROSIL[®] 200 zu messen, setzte sie Kieselsäurekonzentrationen im Bereich von 0,2 - 2,0 % ein. Bei einem 1,0 %igen Einsatz konnte eine Zugspannungsreduktion gemessen werden, die sich bei einer Konzentrationssteigerung auf 2,0 % nicht weiter verbessern ließ. In Anlehnung an diese Versuche und in Anbetracht der ermittelten Medianpartikelgrößen der modifizierten Lactosen sollte ein geeigneter prozentualer AEROSIL[®] 200-Zusatz gefunden werden. Als Träger-

material wurde hierfür GranuLac 20 min ausgewählt, da es die niedrigste Zugspannung aufweist. Um einen Vergleich der Zugspannungsreduktion aller modifizierten Lactosen vorzunehmen, musste ein zu hoher AEROSIL[®] 200-Zusatz bei GranuLac 20 min vermieden werden. Somit wurden messbare Werte gewährleistet und ein steigender Zugspannungswert aufgrund zu hoher Fließregulierungsmittelkonzentration (Kapitel 5.4.4) ausgeschlossen.

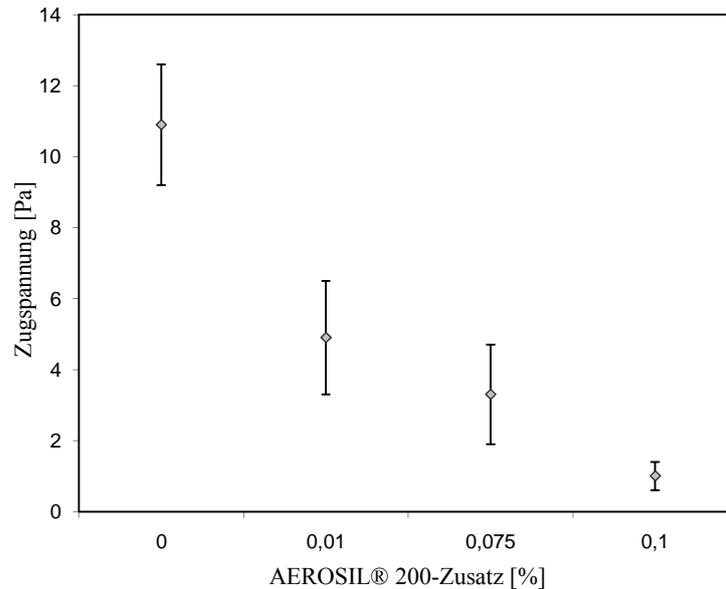


Abb. 5.11: Auswirkung des AEROSIL[®] 200-Zusatzes auf die Zugspannung der modifizierten Lactose GranuLac 20 min, Mischdauer 30 min, n = 10

Abb. 5.11 zeigt, dass die Zugspannung binärer Mischungen aus GranuLac 20 min und AEROSIL[®] 200 deutlich von der eingesetzten Konzentration des Fließregulierungsmittels abhängt. Mit steigender Konzentration nimmt die Zugspannung kontinuierlich ab. Schon bei einem geringen Zusatz von 0,1 % kann ein Zugspannungsminimum von 1,0 Pa nach 30 min Mischdauer erreicht werden. Da bereits bei einem 0,01 %igen Zusatz eine signifikante Zugspannungsreduktion auftrat, wurde dieser prozentuale Zusatz als Standard für die Fließregulierung aller modifizierten Lactosen festgelegt.

Ein Fließregulierungsmittelzusatz von 0,01 % ist sehr niedrig gewählt, wurde aber bereits für andere binäre Pulvermischungen als ausreichend für eine signifikante Fließverbesserung bestätigt. Bereits Müller [95] stellte für binäre Mischungen mit Kartoffelstärke bei einem 0,01 %igen SIPERNAT[®] 22S-Zusatz eine deutliche Zugspannungsreduktion nach 15 min Mischzeit fest. Zudem belegen statistische Modellrechnungen² von Kurfuß, Hinrichsen und Zimmermann [74], dass bereits sehr niedrige Bedeckungsgrade von ca. 1 % ausreichen, um eine maximale Haftkraftreduktion erzielen zu können.

² Die Modellrechnungen erfolgten am Beispiel von 22 µm großen Partikeln.

Einfluss der Struktur der Trägerpartikel auf die Zugspannung

In den Abb. 5.12 bis Abb. 5.17 sind die Zugspannungsergebnisse für die modifizierten Lactosen mit 0,01 %igen AEROSIL[®] 200-Zusatz in Abhängigkeit von der Mischzeit dargestellt (R-Tab. 6.1 bis 6.6). Von besonderem Interesse war hierbei der Einfluss der morphologischen Eigenschaften der jeweiligen Lactose auf die Fließregulierung mit 0,01 % AEROSIL[®] 200. Es sollte klar werden, ob eine stark strukturierte Oberfläche des Schüttguts Fließregulierungsmittel teilweise „ungenutzt“ adsorbiert. Die Adsorbate des Fließregulierungsmittels könnten beispielsweise in Oberflächenkavitäten eingelagert werden. Ebenso könnten sie neben größerem adsorbiertem Feinanteil auf der Oberfläche der Trägerpartikel vorliegen und durch diesen abgeschirmt sein (z. B. Abb. 5.84). Beide Varianten verhindern, dass die Adsorbate des Fließregulierungsmittels ihre Funktion als Abstandshalter zwischen zwei Schüttgutpartikeln ausüben und die interpartikulären Haftkräfte herabsetzen.

Zusätzlich galt es zu prüfen, inwieweit eine stark strukturierte Oberfläche in der Lage ist, die Agglomerate des Fließregulierungsmittels zu zerteilen. Diesem Zerkleinerungsvorgang kommt bei der Fließregulierung eine große Bedeutung zu, da er Voraussetzung für die Adsorption der Adsorbate des Fließregulierungsmittels auf der Oberfläche der Trägerpartikel ist.

Dem Schüttgut Maisstärke wurde bereits von vielen Autoren [5,95,114] ein gutes Zerkleinerungsvermögen für diverse nanostrukturierte Materialien zugeschrieben. Zu untersuchen war, ob Lactose vergleichbar gute Zerkleinerungseigenschaften aufweist und ob sich diese Eigenschaft mit zunehmend glatter Oberfläche verändert.

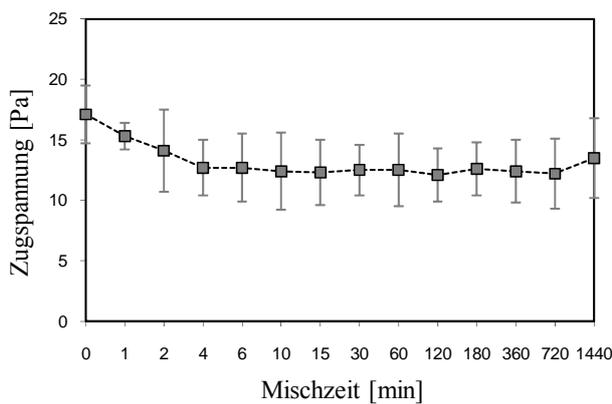


Abb. 5.12: Zugspannung 0,01 %iger AEROSIL[®] 200-GranuLac 0 min-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n = 10, Abszisse nicht linear

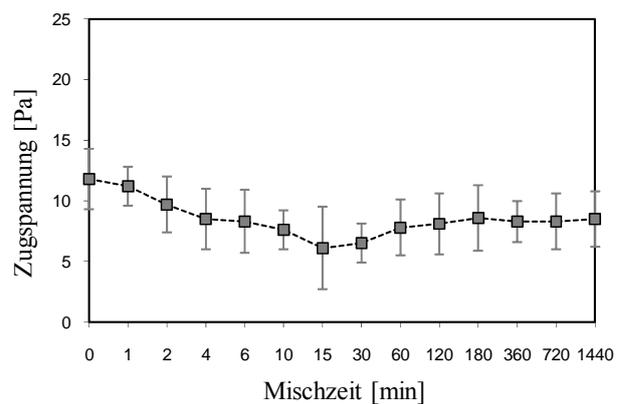


Abb. 5.13: Zugspannung 0,01 %iger AEROSIL[®] 200-GranuLac 10 min-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n = 10, Abszisse nicht linear

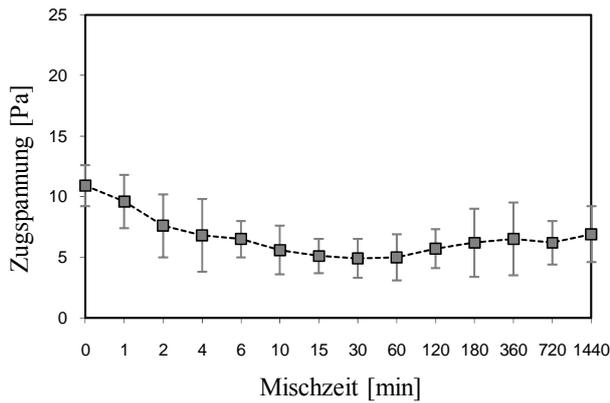


Abb. 5.14: Zugspannung 0,01 %iger AEROSIL® 200-GranuLac 20 min-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n = 10, Abszisse nicht linear

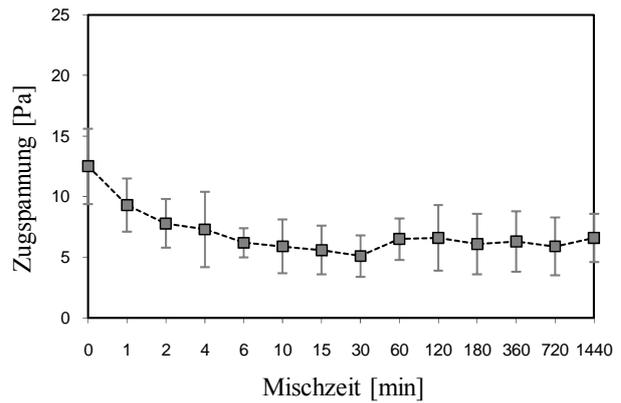


Abb. 5.15: Zugspannung 0,01 %iger AEROSIL® 200-GranuLac 30 min-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n = 10, Abszisse nicht linear

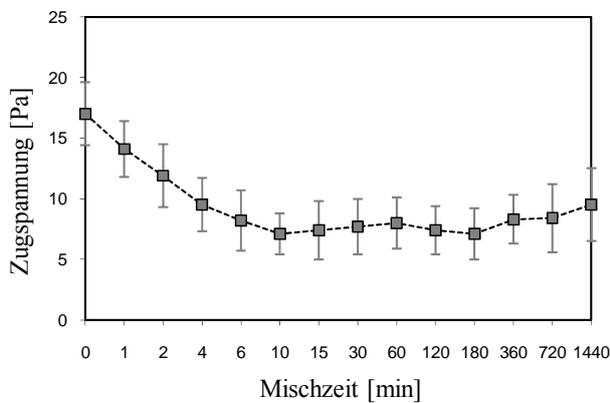


Abb. 5.16: Zugspannung 0,01 %iger AEROSIL® 200-GranuLac 45 min-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n = 10, Abszisse nicht linear

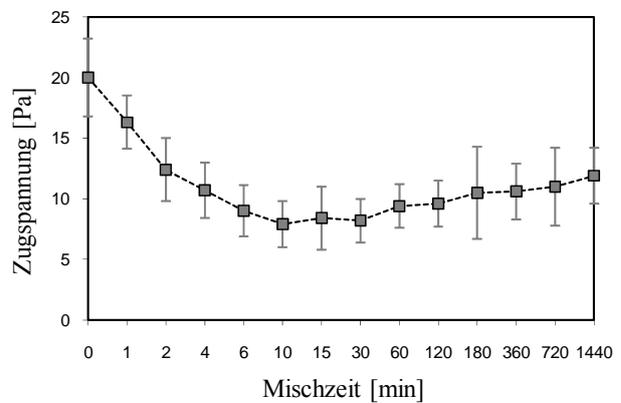


Abb. 5.17: Zugspannung 0,01 %iger AEROSIL® 200-GranuLac 60 min-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n = 10, Abszisse nicht linear

Die Abb. 5.12 bis Abb. 5.17 zeigen die erhaltenen Zugspannungsergebnisse für die binären Mischungen aus den modifizierten Lactosen mit jeweils 0,01 % AEROSIL® 200. Deutliche Unterschiede in den Zugspannungsverläufen sind erkennbar. Bereits die Zugspannungswerte der reinen Schüttgüter (Tab. 5.14) weichen zum Teil stark voneinander ab. Abb. 5.18 stellt diesen Sachverhalt graphisch im Zusammenhang mit den jeweils ermittelten medianen Partikelgrößen (Tab. 5.8) dar.

Es besteht eine eindeutige Korrelation zwischen der Zugspannung der reinen Lactosefraktionen (Tab. 5.15) und dem Median der jeweiligen Partikelgrößenverteilung (Tab. 5.16). Mit einer steigenden medianen Partikelgröße sinkt die gemessene Zugspannung. Im Zuge einer längeren Modifikationsdauer werden mit abnehmenden medianen Partikelgrößen höhere Zugspannungen erhalten (Abb. 5.18).

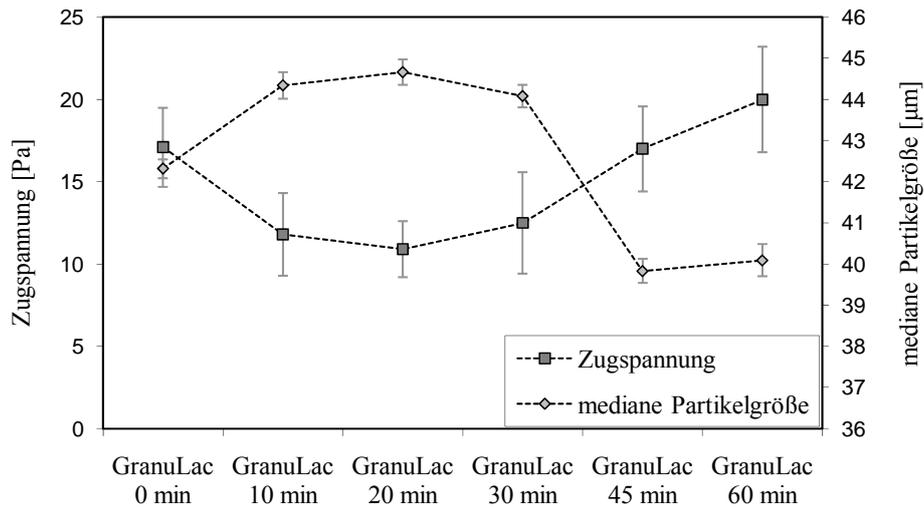


Abb. 5.18: Zugspannungswerte der modifizierten Lactosen GranuLac 0 - 60 min und zugehörige Medianwerte der Partikelgrößenverteilungen

Die Oberflächenrauheit R_a übt keinen Einfluss auf die Zugspannung der reinen Schüttgüter aus (Abb. 5.19). Während die Zugspannung in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer eine Parabel beschreibt, nimmt die Oberflächenrauheit stetig ab.

Ebenso kann eine unterschiedliche Beeinflussung der kohäsiven Kräfte durch den Feuchtegehalt der Lactosefraktionen (Kapitel 5.1.2.2) ausgeschlossen werden, da sich der Feuchtegehalt der einzelnen Fraktionen nur geringfügig voneinander unterscheidet. Die Zugspannungswerte werden demzufolge von der mittleren Partikelgröße dominiert.

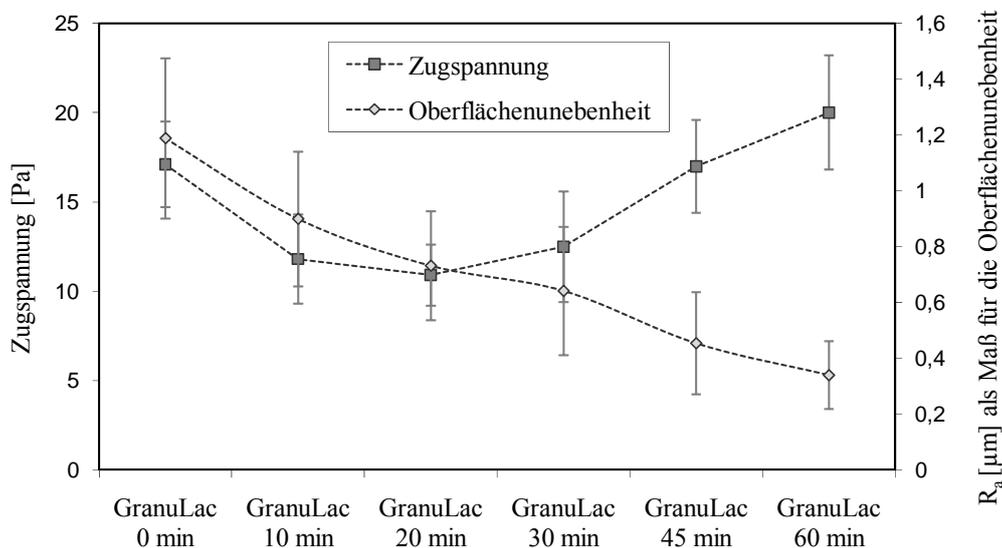


Abb. 5.19: Korrelation zwischen Zugspannung und Oberflächenunebenheit der modifizierten Lactosen

Die Abb. 5.20 stellt für alle modifizierten Lactosen den Zusammenhang zwischen der BET-Oberfläche (Tab.5.17) und der maximal erzielten Zugspannungsreduktion (aus Abb. 5.12 bis Abb. 5.17) dar. Mit insgesamt abnehmender Oberfläche steigt die maximal erzielbare

Zugspannungsreduktion. Es liegt nahe, dass durch eine Oberflächenreduzierung, die durch den sukzessiv erfolgenden Glättungsprozess stattfand, mit einem gleichbleibenden Fließregulierungsmittelzusatz eine höhere Belegung erzielt werden konnte. Jedoch bleibt festzuhalten, dass die Zugspannungsreduktion wesentlich ausgeprägter und stetiger verläuft, als die ermittelte Verringerung der BET-Oberfläche (Abb. 5.20).

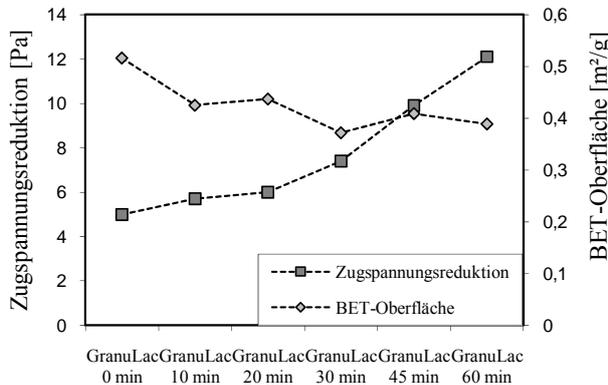


Abb. 5.20: Korrelation zwischen der BET-Oberfläche der modifizierten Lactosen GranuLac 0 - 60 min und der maximalen Zugspannungsreduktion aus binären Mischungen mit 0,01 % AEROSIL® 200

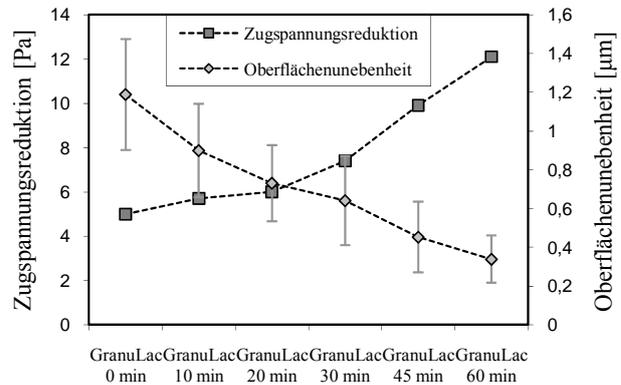


Abb. 5.21: Korrelation zwischen der Oberflächenunebenheit der modifizierten Lactosen GranuLac 0 - 60 min und der maximalen Zugspannungsreduktion aus binären Mischungen mit 0,01 % AEROSIL® 200

Abb. 5.21 lässt einen deutlichen Einfluss der Oberflächenunebenheit des Schüttguts auf die maximal erzielbare Zugspannungsreduktion erkennen. Beim Vergleich der untersuchten Schüttgüter wird analog zur abnehmenden Oberflächenunebenheit die Zugspannungsabnahme durch das Mischen mit AEROSIL® 200 ausgeprägter. Je weiter die Glättung mit zunehmender Behandlungszeit der Lactose fortgeschritten ist, desto stärker werden Spalten, Furchen geebnet und Unebenheiten abgeschliffen. Es gibt mehr Möglichkeiten für das Fließregulierungsmittel auf der Oberfläche der Trägerpartikel zu adsorbieren ohne seine Funktion als Abstandshalter einzubüßen.

Ebenso zeigen die Abb. 5.12 bis Abb. 5.17, dass zunehmend abgerundete Partikel eher in der Lage sind, Fließregulierungsmittel ausreichend zu zerkleinern. Somit sind glattere und rundere Schüttgüterkörner, ähnlich den Kugeln in einer Kugelmühle, effektiver befähigt, Agglomerate des Fließregulierungsmittels zu zerteilen, um sie auf eine für die Abstandshaltung optimale Größe zu bringen. Diese Annahme lässt sich aus der experimentellen Feststellung ableiten, dass die Zugspannung mit abnehmender Oberflächenunebenheit schneller und effektiver reduziert werden kann. Somit sind bereits nach kurzen Mischzeiten mehr Adsorbate des Fließregulierungsmittels in geeigneter Größe auf der Lactoseoberfläche vorhanden. Zudem lässt sich mit abnehmender Oberflächenunebenheit eine geringfügig ausgeprägtere Phase des

Wiederanstiegs der Zugspannung ausmachen. Dies bestätigt die bereits getroffene Annahme einer stärkeren Zerteilung der Agglomerate des Fließregulierungsmittels mit zunehmender Glättung der Oberfläche der Trägerpartikel. Bei sehr lang gewählten Mischzeiten kann dieser Prozess so weit fortschreiten, dass die Größe der Oberflächenrauheiten schon unterhalb des optimalen Bereichs liegt. Daraus resultiert ein Wiederanstiegen der Zugspannung. Dieses Phänomen soll jedoch in Versuchen mit binären Maisstärkemischungen im Rahmen dieser Arbeit genauer untersucht werden.

5.2 Charakterisierung der Kieselsäuren

5.2.1 Bewertung des Potentials eines Fließregulierungsmittels

Um innerhalb eines Entwicklungsprozesses die Auswahl eines geeigneten Fließregulierungsmittels zu erleichtern, ist eine Einteilung der vorhandenen Fließregulierungsmittel nach charakteristischen fließverbessernden Eigenschaften sinnvoll.

Bereits Meyer [5] schlug eine Charakterisierung der Fließregulierungsmittel vor. Sie folgte dabei der bereits bestehenden Einteilung für Emulgatoren nach Rosen [138] und definierte die Begriffe Leistungsfähigkeit und Wirksamkeit für Fließregulierungsmittel.

Unter dem Begriff Leistungsfähigkeit eines Fließregulierungsmittels ist dabei die Mischzeit bei einer festgelegter Konzentration des Fließregulierungsmittels zu verstehen, die nötig ist, um die Zugspannung eines Schüttguts um einen definierten Betrag herabzusetzen.

Die Wirksamkeit eines Fließregulierungsmittels hingegen bezeichnet die maximal erzielbare Absenkung der Zugspannung eines Schüttguts.

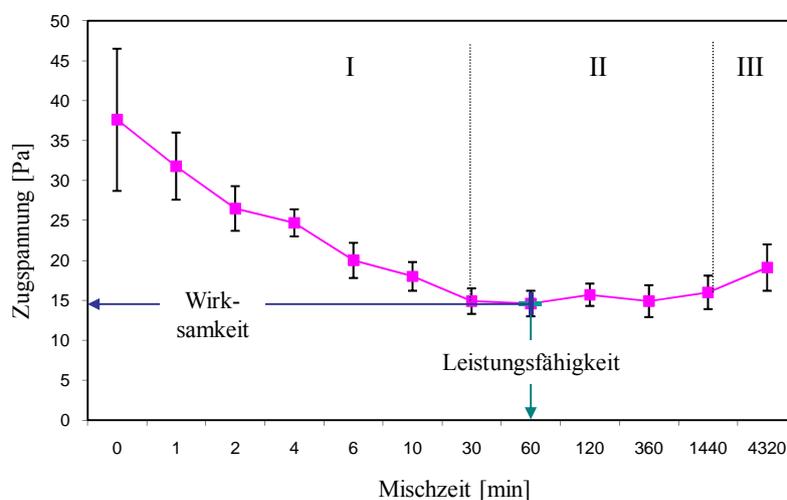


Abb. 5.22: Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit einer Mischung aus Maisstärke mit 0,2 % AEROSIL® 200 in Abhängigkeit von der Mischzeit, Rohdaten aus [114], n = 20, Abszisse nicht linear

Diese Definitionen werden in diversen Arbeiten aufgegriffen, um ein Fließregulierungsmittel hinsichtlich seiner Potenz einzustufen [5,54,69,95,114,117]. Eber [69] erklärte die Leistungsfähigkeit mittels derjenigen Mischzeit, die nötig ist, um die Zugspannung maximal abzusinken. In Anlehnung an die Praxis der pharmazeutischen Industrie schlug Müller [95] für die Leistungsfähigkeit die Zugspannungsabsenkung nach 10 min Mischen vor.

In Rahmen dieser Arbeit gilt für die Leistungsfähigkeit die Definition nach Eber (Abb. 5.22). Unabhängig von der jeweils gewählten Definition müssen die Begriffe Leistungsfähigkeit und Wirksamkeit für Fließregulierungsmittel kontrovers diskutiert werden. Bereits Eber [69] begründet eine differierende Leistungsfähigkeit mit einem unterschiedlichen Vermögen eines Schüttguts Agglomerate des Fließregulierungsmittels zu zerkleinern. Um Nanopartikelagglomerate auf eine geeignete Größe zu zerteilen, muss ein definierter Energieeintrag erbracht werden. Dieser Energieeintrag erfolgt über den Mischvorgang. Schon geringfügige Variationen der Prozessparameter bedingen einen unterschiedlichen Energieeintrag. Als Beispiele für solche Prozessvariablen sind unter anderem Mischertyp, Gefäßgröße, Füllgrad und die Mischgeschwindigkeit zu nennen.

Das Schüttgut selbst hat ebenfalls einen großen Einfluss auf die Zerteilung der Agglomerate des Fließregulierungsmittels. In Abhängigkeit von Partikelform, -größe, -gewicht und Oberflächenbeschaffenheit besitzen Schüttgüter ein unterschiedliches Vermögen, Agglomerate eines Fließregulierungsmittels zu zerkleinern.

Die Wirksamkeit hingegen ist ein Charakteristikum des jeweiligen Nanomaterials und somit materialspezifisch. Allerdings ist die Wirksamkeit eines Fließregulierungsmittels nicht als Absolutwert zu sehen, sondern immer in Kombination mit dem jeweils verwendeten Schüttgut.

Ein hochpotentes Fließregulierungsmittel sollte demzufolge eine geringe Agglomeratfestigkeit aufweisen um schnell zerkleinert und daraufhin vom Schüttgut adsorbiert werden zu können. Denn erst eine Zerkleinerung auf eine geeignete Größe und ihre Adsorption durch die Trägerpartikel ermöglichen einen fließverbessernden Effekt.

Bei industriell erzeugten Fließregulierungsmitteln wie den AEROSILEN[®] kommt es aufgrund sehr hoher Herstellungstemperaturen zur Ausbildung von sogenannten Sinterbrücken. Seipenbusch [139] konnte dies bei seinen Untersuchungen zu interpartikulären Kräften in Silicaagglomeraten bestätigen. Durch Oxidation von Tetraethylorthosilikat produzierte er einzelne runde Silicapartikel in einem Heißwand-Rohrreaktor. Mit diesen Bausteinen für Silicaagglomerate simulierte er die Synthesebedingungen für Flammenhydrolyseprodukte wie den AEROSILEN[®]. Durch Tempern wurden die Monomere zu Agglomeraten verbunden. Die

Agglomeratfestigkeit wurde anschließend mittels Niederdruck-Impaktor bestimmt. Dabei wird der monodisperse Aerosol-Strom durch eine kritische Düse, die den Fluss des Aerosols in den Impaktor reguliert, geleitet. Der Aerosol-Strom wird anschließend definiert beschleunigt und auf eine Impaktions-Platte gelenkt, die mit einem TEM-Grid belegt ist. Aufgrund der Trägheit der Teilchen schlagen sich die Silicapartikel auf der Impaktions-Platte nieder, wobei die Konzentration so gering gehalten wird, dass eine Reagglomeration auszuschließen ist. Durch Variation des Druckes können unterschiedliche Energieeinträge erreicht werden. Der Fragmentierungsgrad der Silicaagglomerate wird anschließend durch die vergleichende Bewertung der erhaltenen TEM-Bilder bestimmt. Dabei wird jeweils vor und nach der Fragmentierung die Anzahl der Kontakte in einem Agglomerat mit der Anzahl der Primärpartikel verglichen.

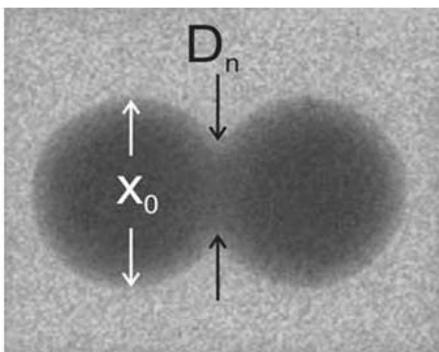


Abb. 5.23: TEM-Aufnahme einer SiO_2 -Dublette mit Sinterbrücke aus [139], D_n = Durchmesser des Sinterhalses, x_0 = Durchmesser eines Primärpartikels

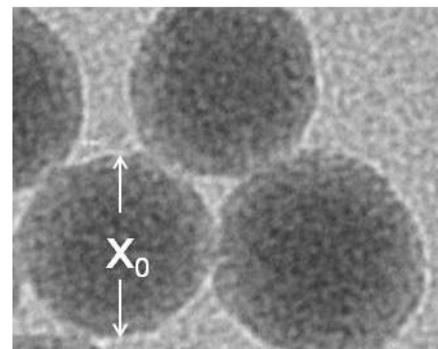


Abb. 5.24: Locker agglomerierte Primärpartikel ohne erkennbare Sinterbrücken, synthetisiert im Reaktionsmedium Mikroemulsion, x_0 = Durchmesser eines Primärpartikels

Seipenbusch [139] konnte mit den Versuchen zeigen, dass bei Raumtemperatur gewonnene Agglomerate beinahe gänzlich defragmentiert werden können, da sie nur durch schwache van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Bei Agglomerierungstemperaturen von über $1300\text{ }^\circ\text{C}$ konnte die Ausbildung von Sinterbrücken beobachtet werden, die für eine deutlich höhere Agglomeratfestigkeit verantwortlich sind. Daraus resultierte ein Absenken des Fragmentierungsgrades um ca. 50 %. Die Fragmentierungskurve für AEROSIL[®] 200 entspricht dabei der Kurve für eine Agglomeratbildung bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Die interpartikulären Kräfte werden in flammenhydrolysierten Silica demzufolge von Feststoffbrücken dominiert. Durch einen Mischprozess unter üblichen Bedingungen können nur van-der-Waals-Bindungen zerstört werden, die Feststoffbrücken allerdings werden nicht zerteilt. Es ist somit nicht möglich AEROSIL[®]-Agglomerate soweit zu zerkleinern, dass ausschließlich voneinander getrennte Primärpartikel vorliegen. Seipenbuschs [139] Untersuchungen zeigten

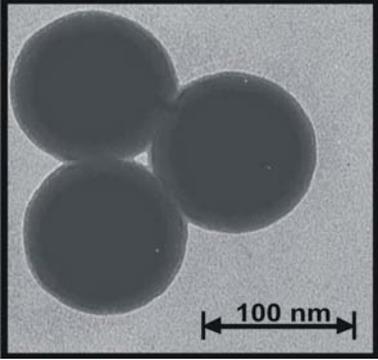
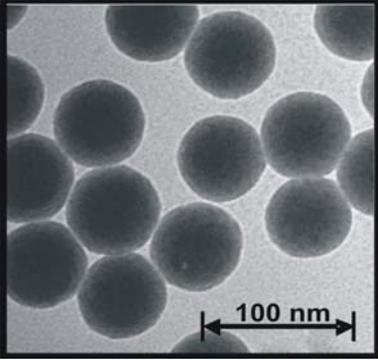
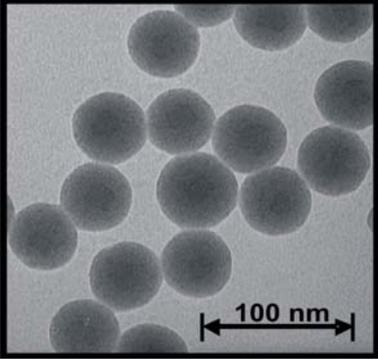
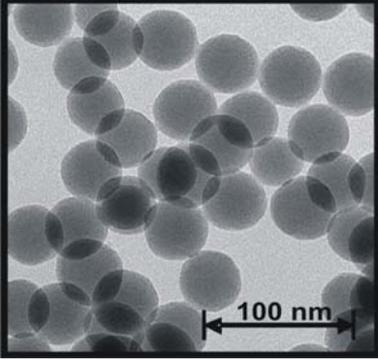
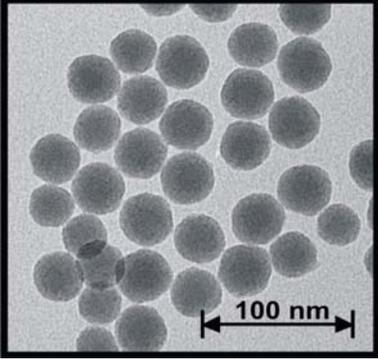
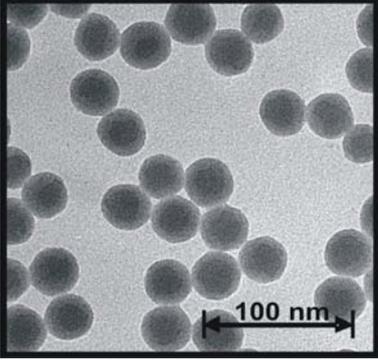
Sinterbrücken zwischen den einzelnen Silicapartikeln (Abb. 5.23). Im Gegensatz dazu weisen die in dieser Arbeit synthetisierten Silicapartikel keinerlei erkennbare Feststoffbrücken zwischen den Einzelpartikeln auf (Abb. 5.24). Die TEM-Bilder zeigen, dass die Primärpartikel getrennt voneinander und lediglich in einer lockeren Agglomeration vorliegen. Dieser Unterschied ist durch die differierenden Herstellungsparameter bedingt. Der Sol-Gel-Prozess im kompartimentierten System (Mikroemulsion) erfolgt bei einer Temperatur von 25 °C und die Primärpartikel entstehen getrennt voneinander in abgeschlossenen Reaktionsräumen. Eine verbesserte Zerteilung durch einen Mischprozess bis hin zu einzelnen Primärpartikeln sollte somit möglich sein, da lediglich van-der-Waals-Kräfte innerhalb der Agglomerate wirken.

5.2.2 Synthese und optische Charakterisierung der Nanomaterialien

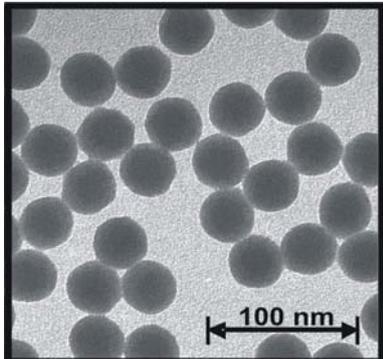
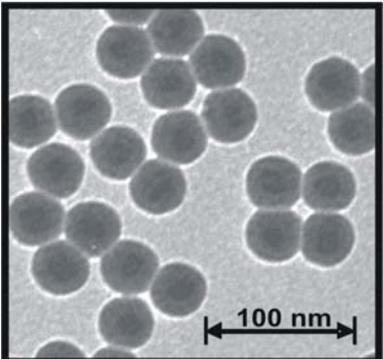
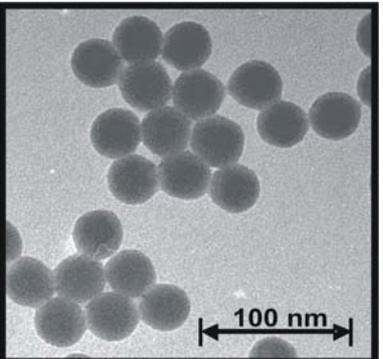
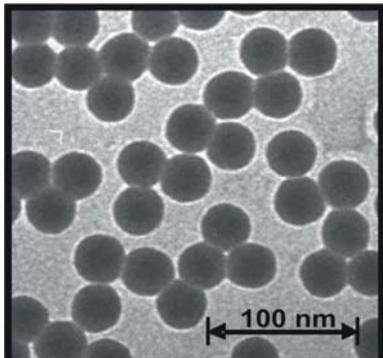
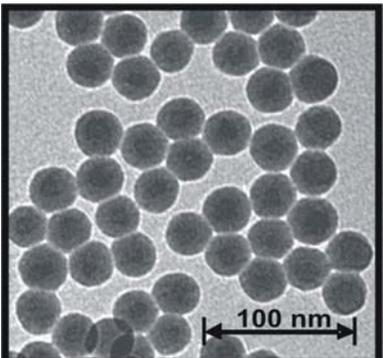
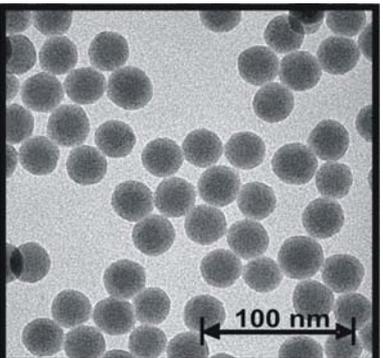
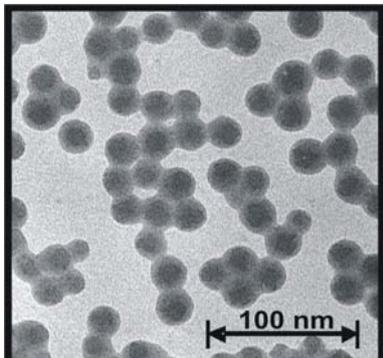
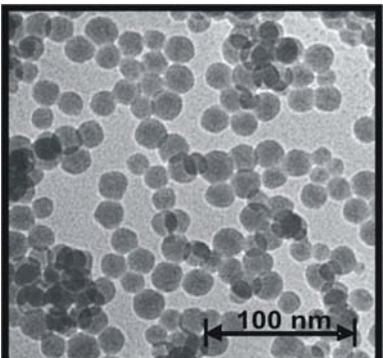
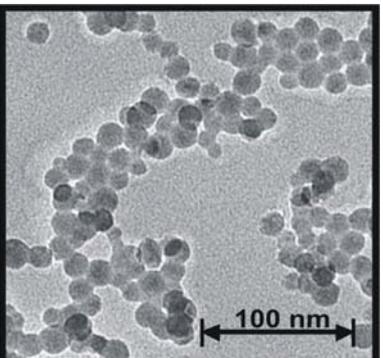
Ziel dieser Arbeit ist es, Nanopartikel in einem angestrebten Größenbereich von 10 nm bis 100 nm zu synthetisieren. Bei dem gewählten Sol-Gel-Prozess zur Kieselsäuresynthese bilden die Wassertröpfchen einer Mikroemulsion das Reaktionskompartiment. Über die definierte Einstellung des Wassergehaltes der Mikroemulsionen wird dabei die Größe der Nanoreaktoren, innerhalb derer die Silicasynthese stattfindet, variiert. Während Tab. 4.7 die Zusammensetzung der ternären und quaternären Mikroemulsion liefert, sind in Tab. 5.18 und Tab. 5.19 die jeweiligen Wasserzusätze und die dadurch bedingten molaren Verhältnisse von Wasser zu Tensid (R) aufgeführt. Ebenso liefern Tab. 5.18 und Tab. 5.19 eine Übersicht über die derartig synthetisierten Nanopartikel mittels repräsentativer Ausschnitte von TEM-Bildern. Zur Bestimmung der Größen der Primärpartikel wurden TEM-Bilder mit 100.000facher Vergrößerung erstellt und die Durchmesser von jeweils 50 Partikeln manuell gemessen. Die Ergebnisse dieser Größenbestimmungen können in Tab. 5.18 und Tab. 5.19 nachgelesen werden.

Grundsätzlich ist anzumerken, dass in den folgenden Auswertungen, abweichend von üblichen Vorgehensweisen, immer mit den größten Primärpartikeln begonnen und sukzessive zu kleineren übergegangen wird. Grund hierfür ist die dadurch erfolgende Annäherung an Größenbereiche, die industriellen Einsatz finden.

Tab. 5.13: Mittels quaternärer Mikroemulsion synthetisierte Nanopartikel unter Angabe des Wasserzusatzes und dem molaren Verhältnis Wasser zu Tensid (*R*) und daraus resultierenden Größen der Primärpartikel (R-Tab. 7.1)

Quaternäre Mikroemulsion					
Wasserzusatz [ml] / <i>R</i> [-]	Partikelgröße [nm]	Wasserzusatz [ml] / <i>R</i> [-]	Partikelgröße [nm]	Wasserzusatz [ml] / <i>R</i> [-]	Partikelgröße [nm]
2,0 / 2,0	100 ± 4,2	3,0 / 2,9	60 ± 2,7	4,0 / 3,9	47 ± 2,8
					
Abb. 5.25: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: 100 nm		Abb. 5.26: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: 60 nm		Abb. 5.27: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: 47 nm	
5,0 / 4,9	40 ± 3,2	6,0 / 5,9	34 ± 3,1	7,0 / 6,9	30 ± 2,6
					
Abb. 5.28: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: 40 nm		Abb. 5.29: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: 34 nm		Abb. 5.30: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: 30 nm	

Tab. 5.14: Mittels ternärer Mikroemulsion synthetisierte Nanopartikel unter Angabe des Wasserzusatzes und *R* mit den daraus resultierenden Größen der Primärpartikel (R-Tab. 7.2.1 und 7.2.2)

Ternäre Mikroemulsion					
Wasserzusatz [ml] / <i>R</i> [-]	Partikelgröße [nm]	Wasserzusatz [ml] / <i>R</i> [-]	Partikelgröße [nm]	Wasserzusatz [ml] / <i>R</i> [-]	Partikelgröße [nm]
0,5 / 1,1	35 ± 1,1	0,75 / 1,6	34 ± 1,3	1,0 / 2,2	32 ± 1,4
					
Abb. 5.31: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: 35 nm		Abb. 5.32: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: 34 nm		Abb. 5.33: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: 32 nm	
1,25 / 2,7	31 ± 1,4	1,5 / 3,3	30 ± 1,8	1,75 / 3,8	26 ± 1,7
					
Abb. 5.34: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: 31 nm		Abb. 5.35: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: 30 nm		Abb. 5.36: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: 26 nm	
2,25 / 4,9	19 ± 2,3	2,75 / 6,0	16 ± 2,5	3,25 / 7,0	15 ± 2,5
					
Abb. 5.37: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: 19 nm		Abb. 5.38: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: 16 nm		Abb. 5.39: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: 15 nm	

3,75 / 8,1

$12 \pm 2,1$

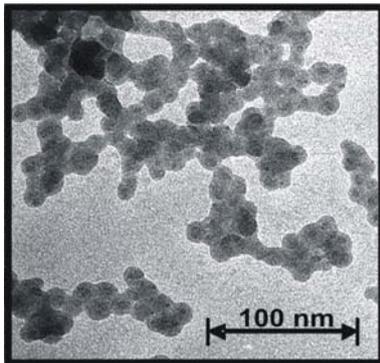


Abb. 5.40: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: **12 nm**

4,5 / 9,8

$11 \pm 2,4$

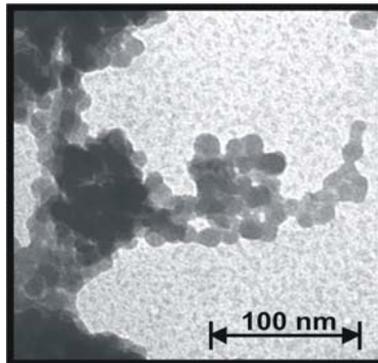


Abb. 5.41: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: **11 nm**

5,0 / 10,8

$9 \pm 1,4$

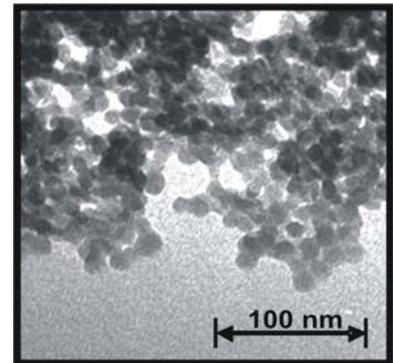


Abb. 5.42: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: **9 nm**

6,0 / 13,0

$8 \pm 1,9$

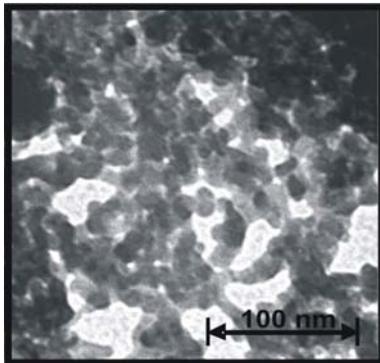


Abb. 5.43: TEM-Aufnahme Silica-partikel; Partikelgröße: **8 nm**

Die angefertigten TEM-Bilder (Abb. 5.25 bis Abb. 5.43) zeigen sehr einheitlich geformte sphärische Kieselsäure-Nanopartikel. Es ist deutlich zu erkennen, dass die gewonnenen Primärpartikel zwar agglomerieren, jedoch nicht fest verbunden vorliegen. Die Herstellung gewährleistet, dass keine festen Brücken zwischen den einzelnen Kugeln vorliegen, was anhand der Aufnahmen belegt werden kann. In Abhängigkeit von der gewählten Mikroemulsion (ternäre oder quaternäre) können je nach Wasserzugabe signifikant unterschiedlich große Kieselsäure-Nanopartikel erzeugt werden. Der exakte Zusammenhang zwischen der jeweiligen Mikroemulsion, dem Wasserzusatz und der daraus resultierenden Partikelgröße soll im Weiteren genauer geklärt werden.

5.2.3 Einfluss des Wasser-Tensid-Molverhältnisses auf die Größe der Primärpartikel

Die Tab. 5.18 und Tab. 5.19 zeigen den Einfluss des Molverhältnisses von Wasser zu Tensid (R) auf die resultierende Größe der Primärpartikel der synthetisierten Kieselsäurekugeln. Durch Variation des Molverhältnisses R (über eine angepasste Wasserzugabe bei gleichbleibender Tensidkonzentration) konnten Silicapartikel im Bereich von 8 nm bis 100 nm erhalten werden.

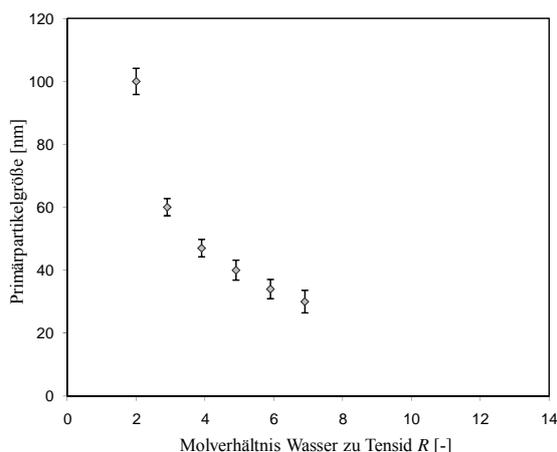


Abb. 5.44: Quaternäre ME: Effekt des Wasser zu Tensid Molverhältnisses R auf die Größe der Primärpartikel

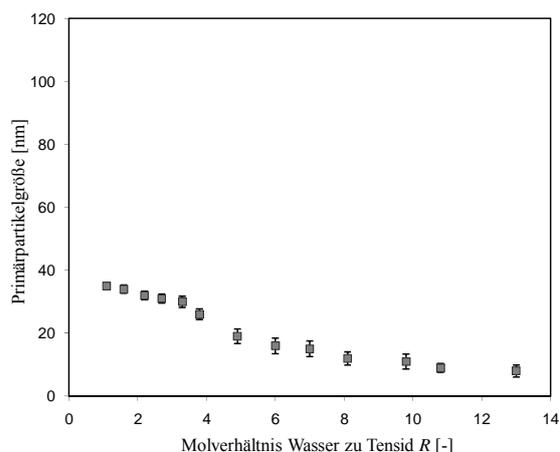


Abb. 5.45: Ternäre ME: Effekt des Wasser zu Tensid Molverhältnisses R auf die Größe der Primärpartikel

Für die quaternäre Mikroemulsion wurden dabei Molverhältnisse von $R = 2,0 - 6,9$ eingestellt, was zu Partikeln mit Durchmessern von 100 nm bis 30 nm führte. Mit zunehmendem Wassergehalt nehmen die resultierenden Primärpartikeldurchmesser ab. Vergleichbares konnte für die ternäre Mikroemulsion festgestellt werden. Die Einstellung von R in einem Bereich von 1,1 - 13,0 liefert Primärpartikeldurchmesser von 35 nm bis 8 nm. Auch hier sinkt der Partikeldurchmesser mit steigendem Wassergehalt. Abb. 5.44 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen R und der daraus entstehenden Partikelgröße für die quaternäre, Abb. 5.45 für die ternäre Mikroemulsion.

Untersuchungen von Bagwe [140] und Arriagada [141] bestätigen die erhaltenen Ergebnisse. Sie beschreiben ebenfalls einen Einfluss des Molverhältnisses von Wasser zu Tensid für die ternäre und quaternäre Mikroemulsion. Als Ursache hierfür sind drei unterschiedliche Faktoren zu nennen.

Durch eine erhöhte Wasserkonzentration bei sonst gleichbleibender Rezeptur nimmt die Größe der Wassertröpfchen zu. Dadurch wächst die Wasserdomäne innerhalb der reversen

Mizellen, wodurch sich das Verhältnis von freiem Wasser zu Wasser, welches durch Wasserstoffbrücken an das Tensid gebunden ist, erhöht. Die Hydrolysereaktion zur anfänglichen Verknüpfung der TEOS-Bausteine zu einem SiO₂-Gerüst, die sogenannte Starterkernbildung, benötigt freies Wasser (Abb. 2.25). Sie findet demzufolge bevorzugt in Tröpfchen mit hohem Anteil an freiem Wasser statt [140,141].

Zum Zweiten wird durch die Größenzunahme der Wasserdomäne eine erhöhte Monomerbelegung pro Emulsionströpfchen erreicht. Beide Faktoren begünstigen somit die vermehrte Bildung von Starterkernen [140,141].

Drittens verringert sich mit steigendem R die Stabilität des Tensidfilms, der die Wassertröpfchen umgibt [140,141]. Dies wiederum ermöglicht einen erhöhten intermizellaren Austausch, wodurch ebenfalls die Bildungsrate für Starterkerne steigt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass aus einem erhöhten R , durch den Einfluss dieser drei genannten Faktoren, eine vermehrte Bildungsrate für die Starterkerne resultiert. Je mehr Starterkerne entstehen, desto mehr Reaktand wird für ihre Bildung verbraucht und desto weniger steht für ihr Wachstum zur Verfügung. Das bedeutet, dass bei einer hohen Starterkernbildung viele kleine Primärpartikel entstehen (Abb. 5.46). Bei kleinem R , also in kleinen Emulsionströpfchen, werden von weniger Starterkernen ausgehend größere Silicapartikel gewonnen, da hier die Monomere zum Partikelwachstum beitragen und nicht größtenteils bei der Starterkernbildung verbraucht werden (Abb. 5.47).

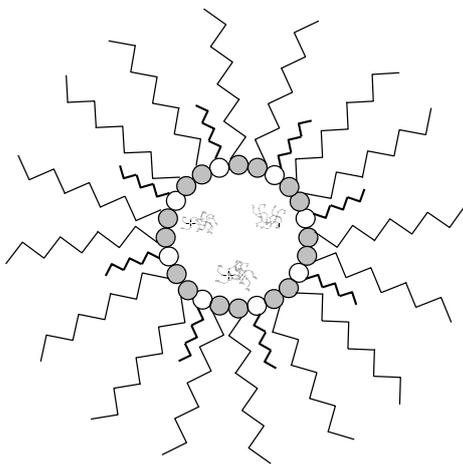


Abb. 5.46: Große Mikroemulsionströpfchen bei großem R , erhöhte Starterkernbildung, kleinere Silicapartikel

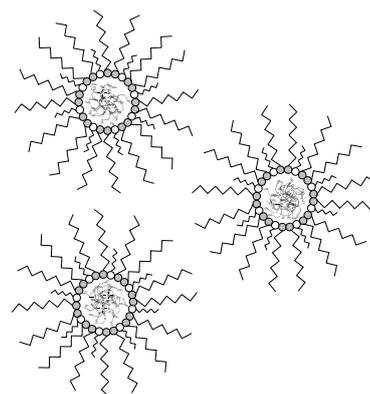


Abb. 5.47: Kleine Mikroemulsionströpfchen bei kleinem R , verminderte Starterkernbildung, größere Silicapartikel

5.2.4 Einfluss des Tensids auf die Größe der Primärpartikel

Der Einsatz der beiden unterschiedlichen Tenside liefert bei gleichem Wasserzusatz, bzw. analogem R , unterschiedlich große Silicapartikel (Abb. 5.44 und Abb. 5.45). Diese Tatsache lässt sich auf die Struktur der Tenside (Kapitel 4.3.1) und die somit unterschiedlichen Packungskriterien zurückführen. Triton[®] X 100 ist, in Kombination mit n -Hexanol als Cotensid, in der Lage, kleinere und stabilere Tröpfchen mit einer stärker ausgeprägten sterischen Abschirmung zu bilden. IGEPAL[®] CO-520 hingegen bildet mit steigendem R zunehmend lamellare Strukturen in der Mikroemulsion aus. Die Tröpfchen tendieren dann zu einer Zusammenlagerung und bilden Wasserkanäle zwischen den einzelnen Tröpfchen aus. Chang und Fogler [111] konnten dieses Phänomen bereits bei vergleichbaren Mikroemulsionen mittels Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit und Lichtstreuung beobachten. Durch Ausbildung solcher lamellarer Strukturen sind die Tröpfchen weniger voneinander abgegrenzt und somit insgesamt größer. Wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben steigt dadurch die Bildungsrate für Starterkerne. Deshalb lassen sich mit IGEPAL[®] CO-520 tendenziell kleinere Silicapartikel synthetisieren als mit Triton[®] X 100 in Kombination mit n -Hexanol, da die Größen der Wassertröpfchen bei gleichem R durch das jeweilige Tensid unterschiedlich ausfallen.

5.3 Vermahlung der synthetisierten Silicapartikel

Müller [95] beurteilte den Vermahlungsgrad von Fällungskieselsäuren am Beispiel ausgewählter SIPERNATE[®]. Sie stellte dabei einen deutlichen Zusammenhang zwischen dem Vermahlungsgrad nach erfolgter Fällung und Trocknung und der fließregulierenden Potenz fest. Mit steigendem Vermahlungsgrad nimmt in binären Mischungen die Adsorbatanzahl der Kieselsäuren auf den Trägermaterialien prägnant zu, wodurch die Größe der Rauheiten entsprechend abnimmt.

In Anbetracht dieser Erkenntnisse wurden unterschiedliche Vermahlungsvarianten der synthetisierten Silicapartikel untersucht. Die Vermahlung erfolgte in einer Kugelschwingmühle (Kapitel 4.3.3). Variiert wurden die Mahldauer und das Material des Bechers und der Kugel. Zum einen wurde Wolframcarbid (Mohshärte³ = 9,5) als extrem hartes Material unter-

³ Die Mohs-Härte, auch Ritzhärte genannt, beschreibt den mechanischen Widerstand, den ein Feststoff dem mechanischen Eindringen eines härteren Werkstoffs entgegensetzt. Die Mohshärte geht auf Friedrich Mohs zurück und umfasst eine Skala von eins bis zehn.

sucht und zum anderen Achat (Mohshärte = 7), da es sich hier um die gleiche chemische Zusammensetzung wie bei dem Mahlgut handelt. Zusätzlich wurde noch eine Handvermahlung im Porzellanmörser durchgeführt.

Als Alternative zum Mahlprozess wurde die Möglichkeit der Gefriertrocknung untersucht. Dazu wurde nach der Synthese im Anschluss an den Waschprozess (Abb. 4.8) eine 2 %ige Suspension der Nanopartikel in Wasser gefriergetrocknet. Durch homogenes Dispergieren der Suspension im Ultraschallbad mit anschließendem Schockgefrieren in flüssigem Stickstoff sollte bei der Gefriertrocknung ein starkes Zusammenlagern der Nanopartikel umgangen werden.

Um den optimalen Zerteilungsgrad und die dazugehörigen Bedingungen zu ermitteln, wurden binäre Mischungen aus Maisstärke, unter Zusatz von 0,5 % (m/m) der unterschiedlich behandelten Kieselsäure mit einer Größe der Primärpartikel von 26 nm, hergestellt. Die Mischzeit betrug 30 min bei 42 UpM im Turbula®-Mischer T2F. Anschließend erfolgte eine Auswertung bezüglich Absenkung der Zugspannung, Oberflächenbelegung, Adsorbatdurchmesser und -anzahl.

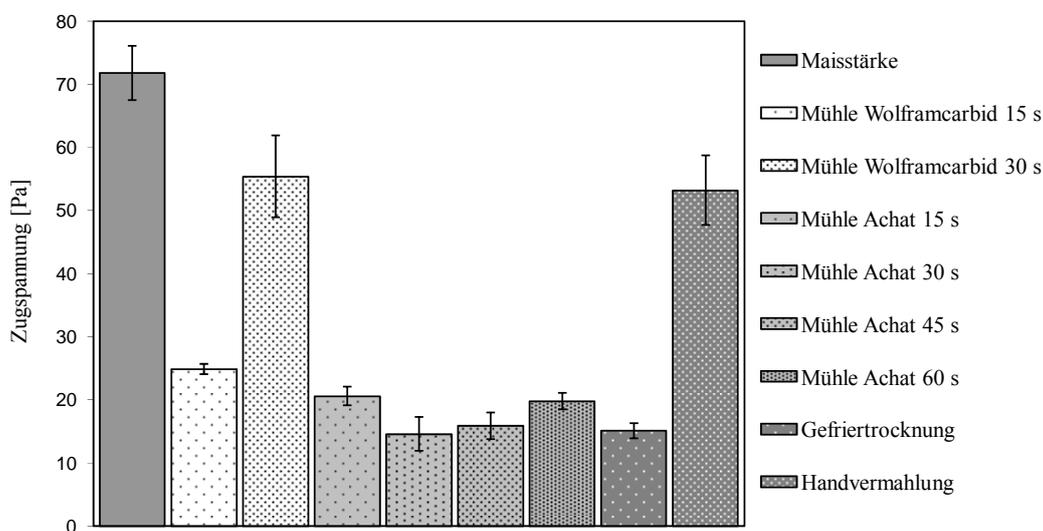


Abb. 5.48: Zugspannungsergebnisse einer 0,5 %-Mischung von Maisstärke mit vermahlener Kieselsäure, Mischzeit 30 min, n = 10

Die unterschiedliche Eignung der untersuchten Zerkleinerungsverfahren der synthetisierten Kieselsäuren ist in Abb. 5.48 graphisch dargestellt (R-Tab. 8.1). Die Grundlage für eine Zugspannungsabsenkung ist das Vermögen der Kieselsäure während des Mischvorgangs, ausgehend von größeren Agglomeraten, in kleine adsorbierbare, nanoskalige Aggregate zu zer-

fallen. Der Vermahlungsschritt nach der Synthese ist somit nötig und kann anhand der Zugspannungsmessungen bewertet werden.

Abb. 5.48 zeigt, dass Wolframcarbid als Mahlkörpermaterial ungeeignet war. Aufgrund seiner extrem hohen Härte erfolgte beim Mahlprozess ein zu hoher Energieeintrag. So kam es zwar zur Zerteilung der Agglomerate, mitunter aber auch zu einer Zerstörung der Primärpartikel. Mit längeren Mahlzeiten wurden sie zunehmend zerdrückt und komprimiert (Abb. 5.50).

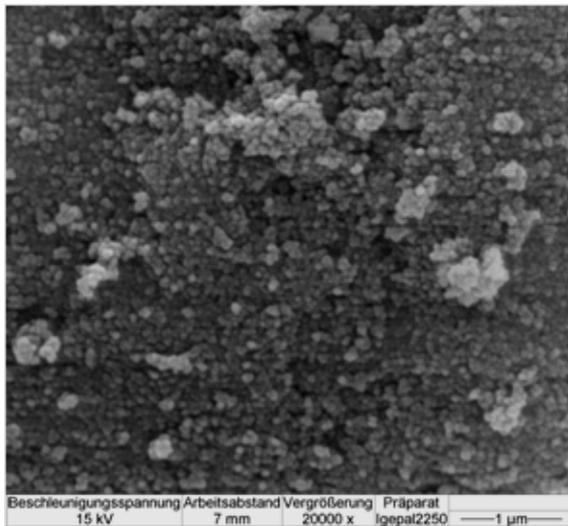


Abb. 5.49: REM-Aufnahme der Kieselsäure mit einer Größe der Primärpartikel von 19 nm, unvermahlen, Vergrößerung 20.000fach

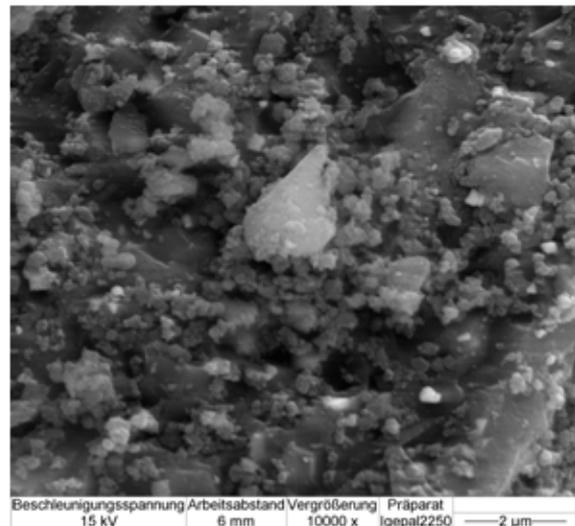


Abb. 5.50: REM-Aufnahme der Kieselsäure mit einer Größe der Primärpartikel von 19 nm, nach 10 min Vermahlung im Wolframcarbid-Mahlbecher, Vergrößerung 10.000fach

Beispielhaft sind REM-Bilder der Kieselsäure mit einer Größe der Primärpartikel von 19 nm vor und nach einem Vermahlungsprozess aufgeführt. Abb. 5.49 zeigt ein Kieselsäureagglomerat vor der Vermahlung. Die einzelnen Kieselsäurekugeln sind deutlich zu erkennen. Nach einer Vermahlung im Wolframcarbid-Mahlkörper für 10 min sind diese Kieselsäurekugeln nicht mehr zu sehen (Abb. 5.50). Unter Zerstörung der Struktur der Kieselsäurekugeln entsteht eine komprimierte, gröbere Struktur. Die Zugspannung binärer Maisstärkemischungen verschlechtert sich, wenn die Vermahldauer der Kieselsäureagglomerate zu lange gewählt wird.

Das gleiche Phänomen war in geringerem Ausmaß bei Achat als Mahlkörpermaterial zu beobachten. Anfänglich kam es zwar zu einem Abfall der Zugspannung der binären Maisstärkemischungen, da aufgrund des weicheren Materials eine längere Mahldauer nötig war, um die Agglomerate ausreichend zu zerkleinern. Bei einer Mahldauer von 30 s wurde ein Minimum der Zugspannung festgestellt. Anschließend stieg mit zunehmender Mahldauer aber auch hier die Zugspannung wieder an. Trotz der geringeren Materialhärte führte ein zu lang

gewählter Mahlprozess zur Kompaktierung unter gleichzeitig erfolgender Primärpartikelzerstörung.

Das Gefriertrocknungsverfahren lieferte eine vergleichsweise gute Absenkung der Zugspannung. Ohne Vermahlungsschritt wurden Agglomerate gewonnen, die locker genug waren, um durch den Mischprozess in nanoskalige, adsorbierbare Aggregate zerkleinert zu werden.

Bei der Handvermahlung im Porzellanmörser war nur eine unzureichende Zerkleinerung festzustellen. Zudem ist die Reproduzierbarkeit dieses Verfahrens kritisch zu betrachten.

Die besten Ergebnisse lieferten somit das Mahlen im Achatbecher mit Achatkugel für 30 s (Abb. 5.51) bzw. 45 s (Abb. 5.52) und die Gefriertrocknung (Abb. 5.53). Um die Daten genauer interpretieren zu können, wurden diese drei Mischungen hinsichtlich ihrer Adsorbatdurchmesser und -anzahl untersucht.

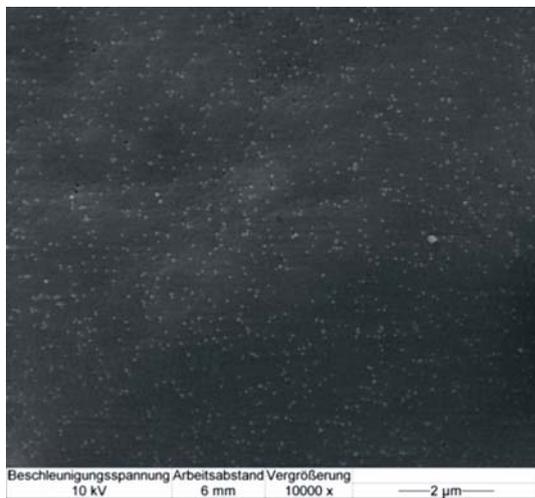


Abb. 5.51: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica, Vermahlung mit Achatmahlkörper 30 s

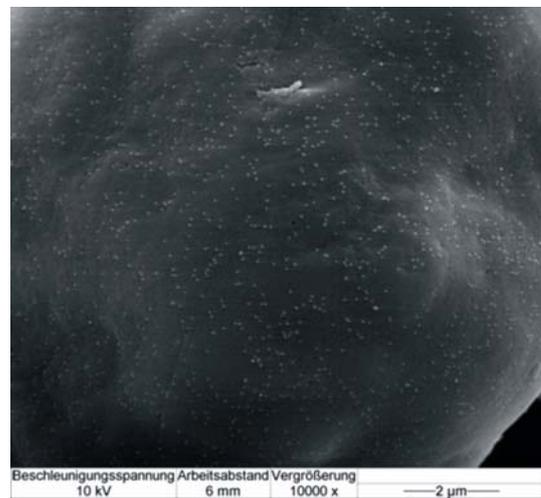


Abb. 5.52: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica, Vermahlung mit Achatmahlkörper 45 s

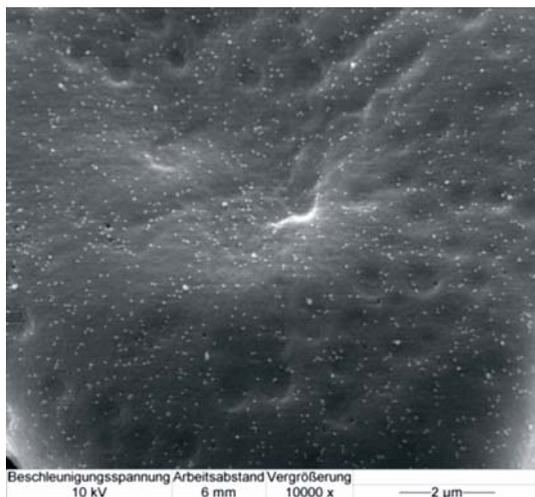


Abb. 5.53: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica, Gefriertrocknung der Silica

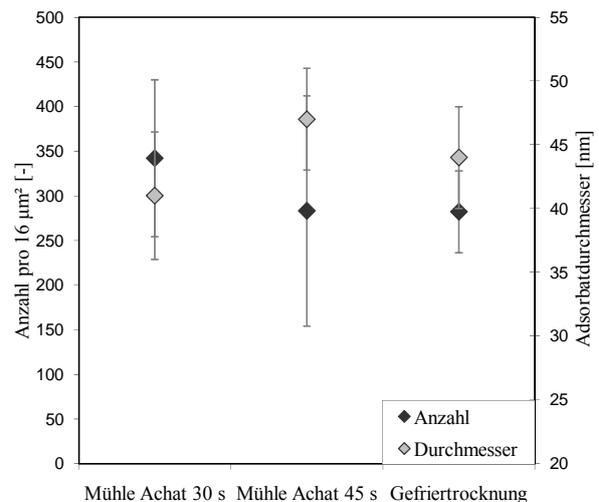


Abb. 5.54: Adsorbatanzahl und -durchmesser der Maisstärke-Silica-Mischungen (0,5 %), Silica-vermahlung im Achatmahlkörper bzw. Gefriertrocknung

Die Abb. 5.51 bis Abb. 5.53 zeigen eine vergleichbare Belegung der Oberfläche mit Silicapartikeln. Ziel der Vermahlung bzw. der Gefriertrocknung war eine möglichst lockere Agglomeration der Silicapartikel. Nach dem Mahlprozess sollte eine fein zerteilte, an die Oberfläche der Maisstärke adsorbierte Silica erhalten werden. Näheren Aufschluss sollte die genauere Betrachtung der Parameter Adsorbatanzahl und -durchmesser liefern (Abb. 5.54). Nach der Vermahlung der Silica im Achatmahlkörper für 30 s wurde das beste Ergebnis erzielt. Sowohl die Adsorbatanzahl als auch der -durchmesser sprachen für eine weitreichende Zerkleinerung der Agglomerate während des Mischvorgangs. Eine längere Vermahldauer von 45 s lieferte nicht das gewünschte Ergebnis einer weiterführenden Zerkleinerung. Es trat in geringem Ausmaß der beschriebene Effekt der Kompaktierung auf. Ein zunehmender Adsorbatdurchmesser und eine dadurch bedingte abnehmende Adsorbatanzahl bestätigten diese Annahme. Die Auswertung des Gefriertrocknungsprozesses zur Vorzerkleinerung der Agglomerate zeigte im Vergleich zur Zerkleinerung im Achatmahlkörper für 45 s eine vergleichbare Adsorbatanzahl bei einem kleineren mittleren Adsorbatdurchmesser.

Da die Ergebnisse (R-Tab. 8.2) insgesamt sehr nahe beieinander lagen und statistisch signifikante Unterschiede lediglich bezüglich der Adsorbatanzahl festgestellt wurden (R-Tab. 21.3), wurde für die weiteren Untersuchungen in dieser Arbeit die Zerkleinerung im Achatmahlkörper für 30 s als Standard festgelegt. Sowohl die Untersuchungen hinsichtlich der ermittelten Adsorbatanzahl auf der Oberfläche der Trägerpartikel als auch die einfachere Durchführung, im Gegensatz zu der aufwendigen und zeitintensiven Gefriertrocknung, waren die Gründe für diese Festlegung.

5.4 Einfluss der Primärpartikelgröße des Fließhilfsmittels auf seine Potenz

Im Folgenden soll geklärt werden, ob die Größe der Primärpartikel eines Fließregulierungsmittels eine entscheidende Auswirkung auf seine fließverbessernde Potenz besitzt. Meyer [5] untersuchte den Einfluss der Größe der Primärpartikel diverser Nanomaterialien in binären Maisstärkemischungen auf ihre fließverbessernden Effekte. Nach einer Mischzeit von 30 min konnte sie nur einen näherungsweisen Zusammenhang zwischen der Größe der Primärpartikel und dem fließverbessernden Effekt feststellen (Korrelationskoeffizient 0,66). Bei diesen Schlussfolgerungen ist jedoch darauf zu achten, dass Meyer [5] nanostrukturierte Materialien wie Kieselsäuren, Rußprodukte, Titan- und Aluminiumoxide miteinander verglich. Somit kamen nicht nur Materialien gänzlich unterschiedlicher chemischer Natur zum Einsatz, die durch verschiedenartige Herstellungsmethoden gewonnen werden, es

wurden auch hydrophobe und hydrophile Fließregulierungsmittel miteinander verglichen. Mehrere Autoren konnten bei binären Mischungen aus Maisstärke und industriell erzeugten Fließregulierungsmitteln eine signifikant bessere Wirksamkeit der hydrophoben Fließregulierungsmittel belegen [69,95,117].

Um herstellungs- und materialspezifische Einflüsse auszuschließen und nur die direkte Auswirkung der Größe der Primärpartikel des Fließregulierungsmittels zu untersuchen, wurde im Weiteren der fließverbessernde Effekt der in dieser Arbeit synthetisierten Nanomaterialien (Kapitel 4.3.3) untersucht. Sie bieten eine Vergleichbarkeit hinsichtlich ihres Gewinnungsprozesses, der chemischen Struktur und ihres Verhaltens gegenüber Wasser.

Der Einfluss der Größe der Primärpartikel des Fließregulierungsmittels soll bei unterschiedlichen Schüttgütern ermittelt werden. Beispielhaft wurden deshalb ein ideales und ein nicht-ideales Schüttgut genauer untersucht.

5.4.1 Ideales Schüttgut

Als ideales Trägermaterial wurde die Modellsubstanz Maisstärke ausgewählt. Die synthetisierten nanostrukturierten Kieselsäuren wurden ihr zu 0,5 % (m/m) zugesetzt. Diese binären Mischungen wurden jeweils 30 min, in Anlehnung an die Versuche von Meyer [5], gemischt. Im Anschluss daran wurden die Mischungen auf ihre Zugspannung hin untersucht.

5.4.1.1 Zugspannungsergebnisse der Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,5 %)

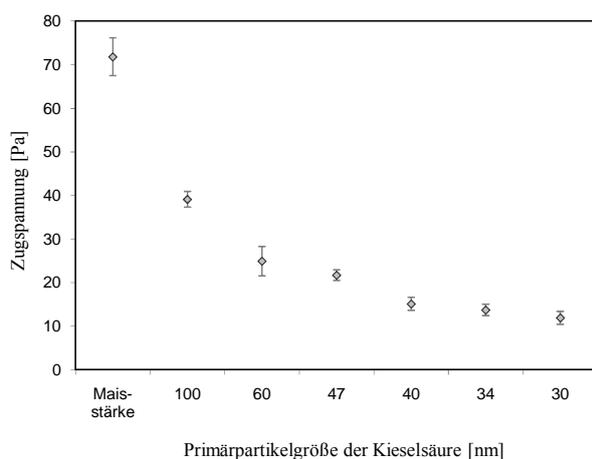


Abb. 5.55: Zugspannungswerte binärer Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen (0,5 %, quaternäre ME) in Abhängigkeit von der Größe der Primärpartikel, Mischzeit 30 min, n = 10

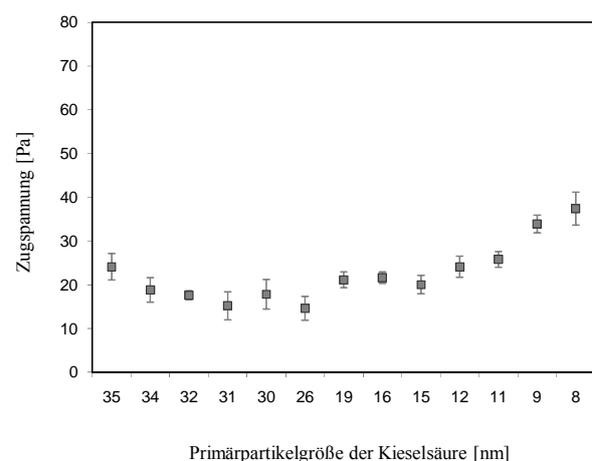


Abb. 5.56: Zugspannungswerte binärer Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen (0,5 %, ternäre ME) in Abhängigkeit von der Größe der Primärpartikel, Mischzeit 30 min, n = 10

Die Abb. 5.55 und Abb. 5.56 geben die Zugspannung für binäre Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Größe der Primärpartikel der Kieselsäure wieder (R-Tab. 9.1 und 9.2). Abb. 5.55 zeigt hierbei den fließverbessernden Effekt der Kieselsäuren, welche mittels quaternärer Mikroemulsion synthetisiert wurden.

Abb. 5.56 verdeutlicht die Ergebnisse für die Mischungen mit Kieselsäuren mit geringeren Größen der Primärpartikel, die mithilfe der ternären Mikroemulsion gewonnen wurden.

Um den fließverbessernden Effekt absolut bewerten zu können, ist zusätzlich die Zugspannung reiner Maisstärke aufgeführt (Abb. 5.55 links). Tendenziell ist zunächst eine Abnahme der Zugspannung bei kleiner werdender Größe der Primärpartikel deutlich erkennbar. Ausgehend von der Kieselsäuresynthese in der quaternären Mikroemulsion wurde das Minimum der Zugspannung bei der dabei kleinsten synthetisierten Größe der Primärpartikel von 30 nm erhalten. Mit dieser Größe der Primärpartikel konnte die Zugspannung der reinen Maisstärke um über 80 % auf 11,9 Pa abgesenkt werden. Die optimale Größe der Primärpartikel nach erfolgter Synthese in der ternären Mikroemulsion lag in einem Bereich von 26 - 31 nm. Dabei wurde die Ausgangszugspannung der Maisstärke vom Ausgangswert auf ca. 15 Pa abgesenkt. Die Betrachtung des Kurvenverlaufs legt nahe, dass die optimale Größe der Primärpartikel bei 31 nm liegt, das Ergebnis für eine Primärpartikelgröße von 26 nm scheint geringfügig auszureißen. Nimmt die Größe der Primärpartikel weiter ab, ist ein deutliches Wiederansteigen der Zugspannung festzustellen.

Betrachtet man den gesamten Größenbereich der getesteten Primärpartikel so lässt sich demnach festhalten, dass die extremsten Größen mit 100 nm und 8 nm den vergleichsweise geringsten fließverbessernden Effekt erzielen konnten. Das insgesamt beste Ergebnis lieferten die 30 nm großen Primärpartikel aus der Synthese mittels quaternärer Mikroemulsion. Aus welchen Gründen identische Kieselsäuregrößen aus den beiden unterschiedlichen Reaktionsmedien jedoch nicht die gleichen Ergebnisse zeigten, wird im folgenden Kapitel geklärt. Hierbei soll die vergleichsweise schlechtere Fähigkeit zur Fließregulierung der Kieselsäuren aus der Synthese mittels ternärer Mikroemulsion analysiert werden.

5.4.1.2 REM-Aufnahmen der Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,5 %)

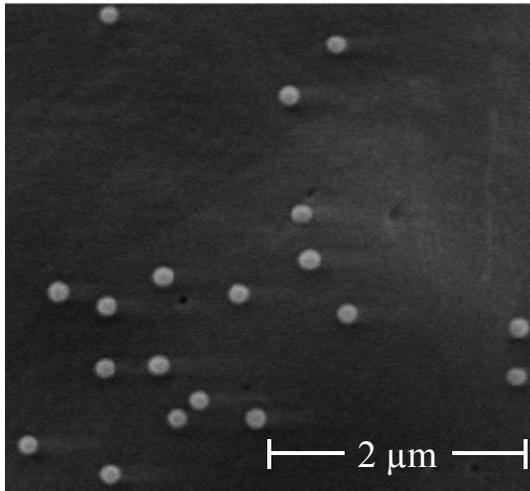


Abb. 5.57: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (quaternäre ME, 100 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

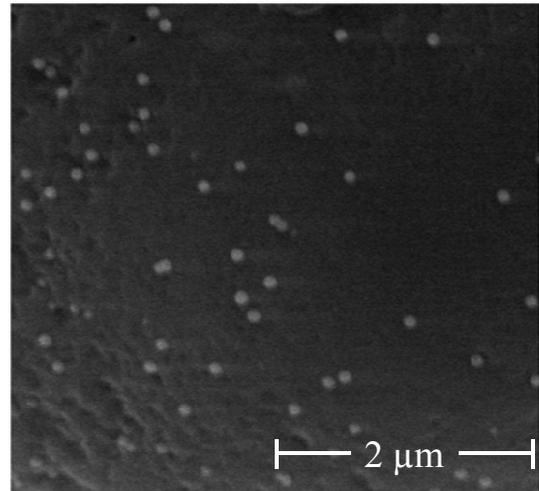


Abb. 5.58: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (quaternäre ME, 60 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

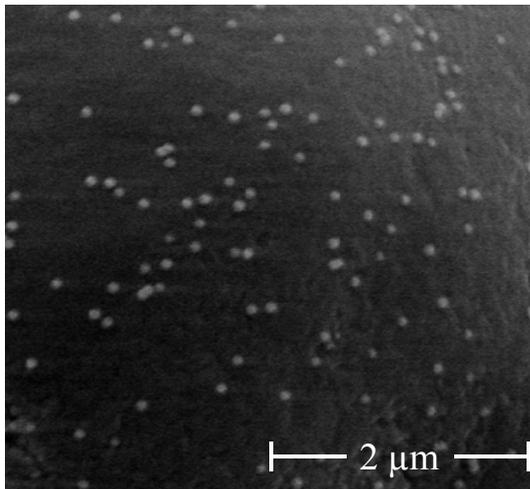


Abb. 5.59: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (quaternäre ME, 47 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

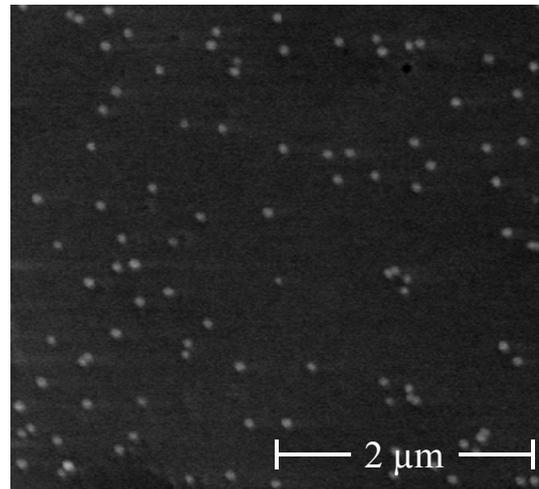


Abb. 5.60: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (quaternäre ME, 40 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

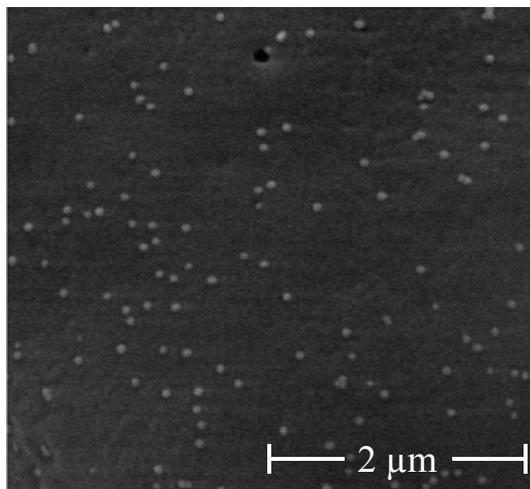


Abb. 5.61: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (quaternäre ME, 34 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

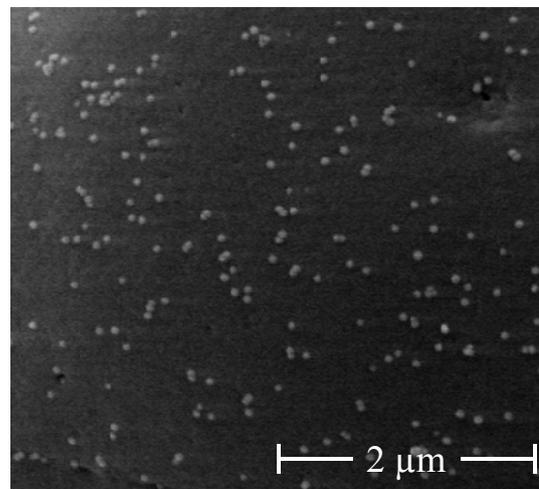


Abb. 5.62: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (quaternäre ME, 30 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

Die Abb. 5.57 bis Abb. 5.62 zeigen die REM-Bilder der binären Mischungen mit Kieselsäuren aus der Synthese mittels quaternärer Mikroemulsionen. Dabei wurden 100 bis 30 nm große Primärpartikel untersucht. Die Bilder lassen deutlich erkennen, dass die Kieselsäureagglomerate beim Mischvorgang nach 30 min durch die Maisstärke sehr weitreichend zerkleinert wurden. Teilweise sind einzelne Primärpartikel erkennbar. Dieses Vorliegen einzelner Primärpartikel ist bei den größeren Nanopartikeln (Abb. 5.57) besser zu erkennen, als bei den kleineren (Abb. 5.62). Es ist davon auszugehen, dass kleinere Partikel verstärkt zur Aggregation neigen, wodurch das Vorliegen separater Primärpartikel unwahrscheinlicher wird. Insgesamt ist sowohl eine synthesebedingte Abnahme der Größen der eingesetzten Primärpartikel als auch eine Abnahme der Adsorbatgröße des Fließhilfsmittels auf den Bildern der binären Mischungen zu erkennen.

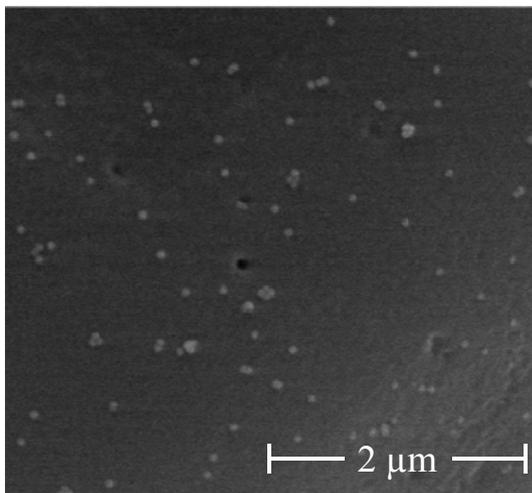


Abb. 5.63: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 35 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

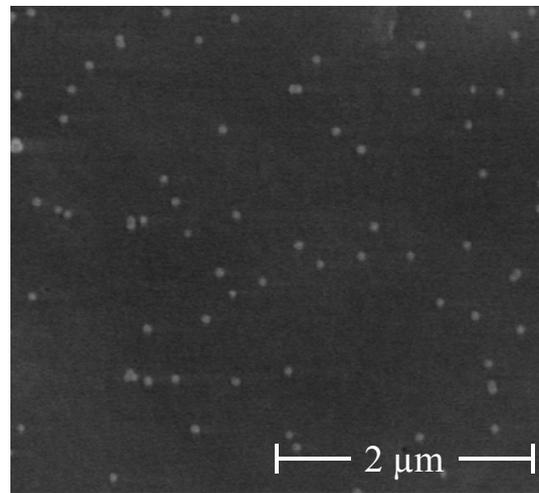


Abb. 5.64: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 34 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

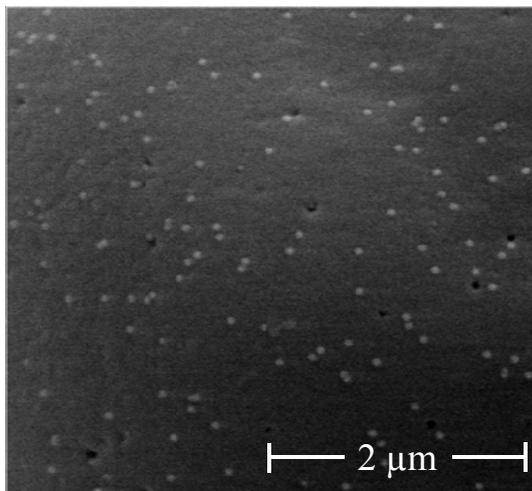


Abb. 5.65: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 32 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

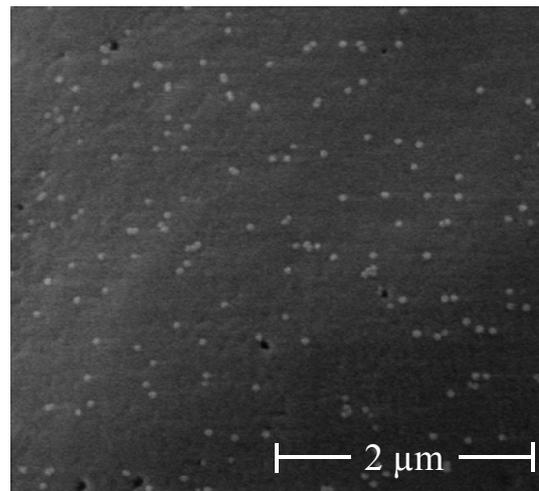


Abb. 5.66: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 31 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

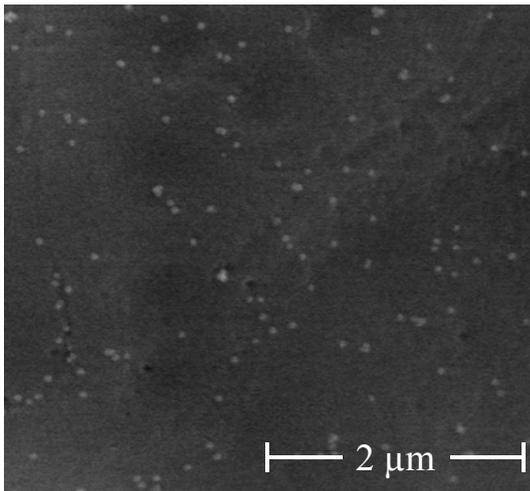


Abb. 5.67: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 30 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

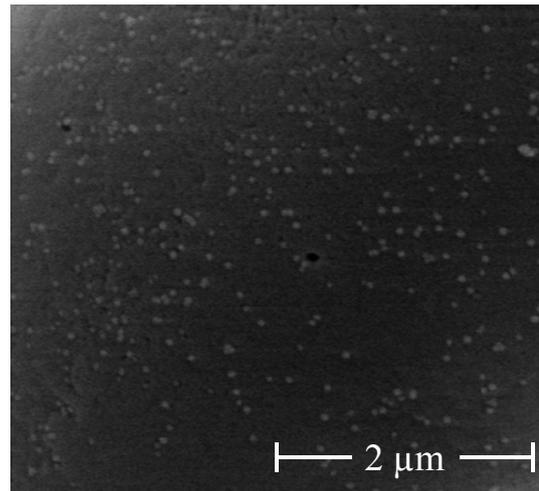


Abb. 5.68: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 26 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

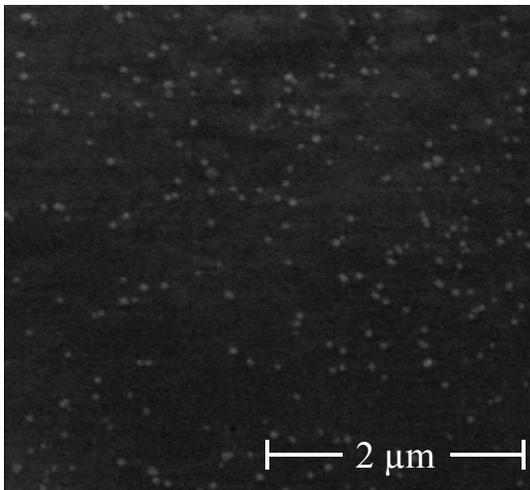


Abb. 5.69: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 19 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

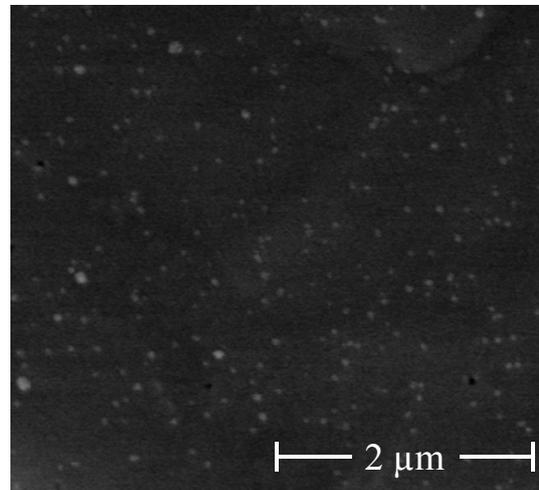


Abb. 5.70: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 16 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

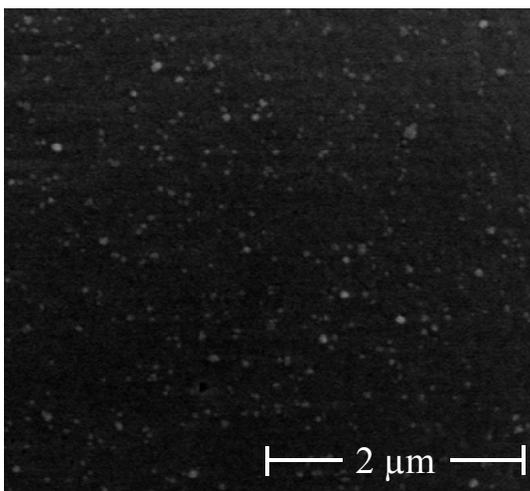


Abb. 5.71: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 15 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

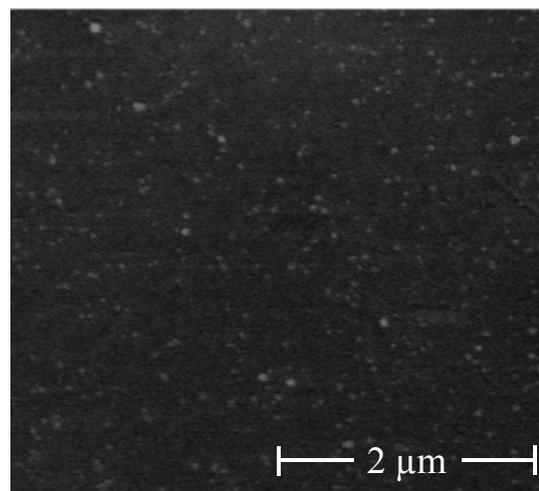


Abb. 5.72: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 12 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

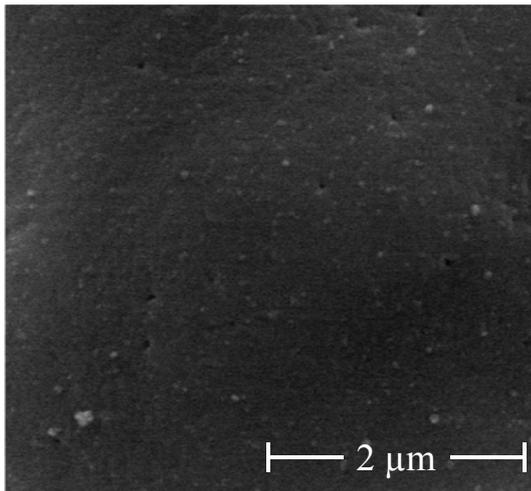


Abb. 5.73: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 11 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

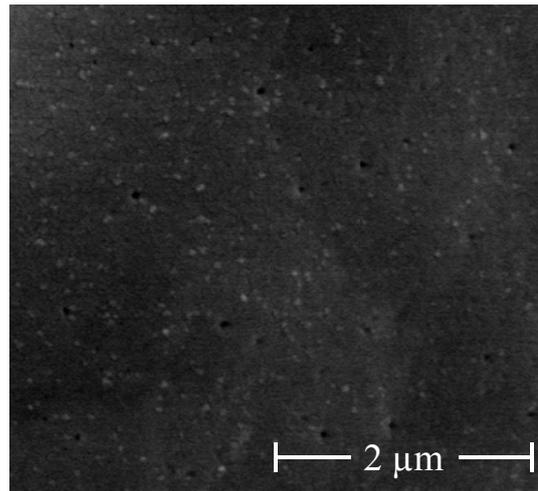


Abb. 5.74: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 9 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

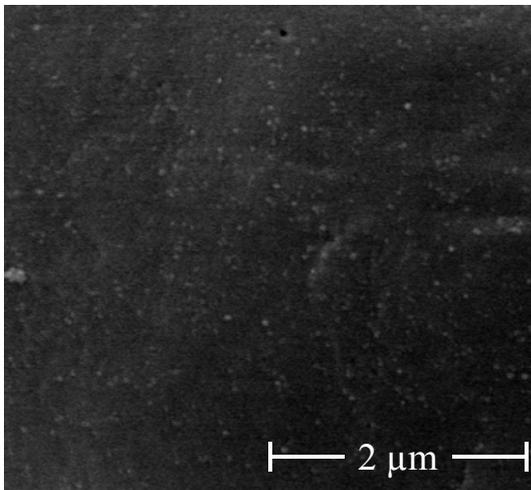


Abb. 5.75: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 8 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

Wurden die Kieselsäuren mittels ternärer Mikroemulsion gewonnen (Abb. 5.63 bis Abb. 5.75) sind deutliche Unterschiede im Vergleich zur Gewinnung mittels quaternärer Mikroemulsion anhand der REM-Aufnahmen zu erkennen. Der untersuchte Bereich der Partikelgrößen erstreckt sich dabei von 35 nm bis 8 nm. Eine deutliche Abnahme der Primärpartikel- und Adsorbatgröße der Kieselsäuren ist ersichtlich. Die Aufnahmen belegen eine teilweise stattfindende Zerteilung der Agglomerate bis hin zu Primärpartikeln. Bei den Abb. 5.73 bis Abb. 5.75 ist nahezu keine Belegung mehr mit den synthetisierten Kieselsäuren zu erkennen. Dieser Sachverhalt lässt sich mit der limitierten Auflösung des verwendeten Rasterelektronenmikroskops erklären, denn auch bei diesen Mischungen kann von einer sehr weitreichenden Zerteilung der Agglomerate des Fließregulierungsmittels ausgegangen werden.

5.4.1.3 Adsorbatanzahl der Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,5 %)

In Anbetracht der beobachteten weitreichenden Zerteilung der Agglomerate ist die logische Schlussfolgerung, dass bei gleichbleibendem prozentualen (m/m) Zusatz an Fließhilfsmittel diejenigen mit größeren Primärpartikeln in entsprechend niedrigerer Anzahl vorliegen. Im direkten Vergleich der unterschiedlichen Größen der Primärpartikel bestätigen Abb. 5.76 und Abb. 5.77 diese Annahme bezüglich der Adsorbatanzahl pro definiertem Auszählfeld von $16 \mu\text{m}^2$ (Kapitel 4.6, R-Tab. 9.3 und 9.4).

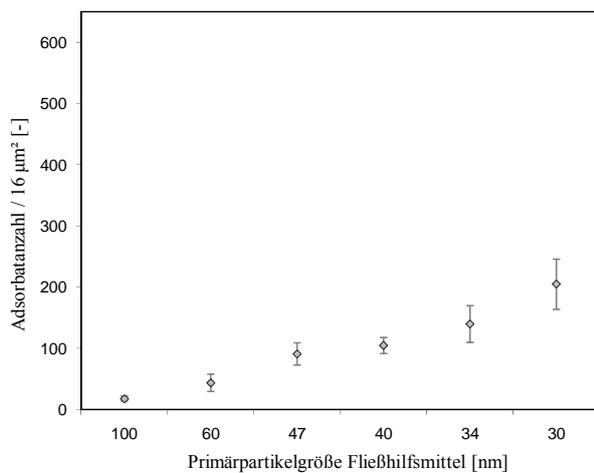


Abb. 5.76: Adsorbatanzahl / $16 \mu\text{m}^2$ binärer Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen (0,5 %) in Abhängigkeit von der Größe der Primärpartikel. Kieselsäuresynthese mittels quaternärer ME, Mischzeit 30 min

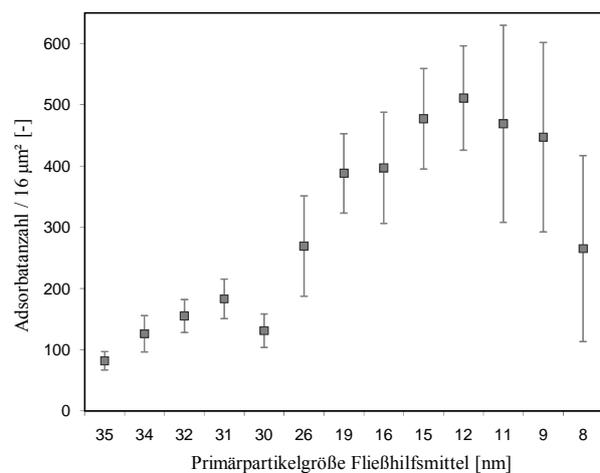


Abb. 5.77: Adsorbatanzahl / $16 \mu\text{m}^2$ binärer Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen (0,5 %) in Abhängigkeit von der Größe der Primärpartikel. Kieselsäuresynthese mittels ternärer ME, Mischzeit 30 min

Die Adsorbatanzahl für 34 nm große Partikel, die mittels der ternären Mikroemulsion synthetisiert wurden, liegt beispielsweise mit durchschnittlich 126 Adsorbaten pro Auszählfeld 10 % unter der Belegungszahl, die durch entsprechend große Partikel, nach Synthese in der quaternären Mikroemulsion, erreicht wird. Der Vergleich der Adsorbatanzahl der 34 nm großen Primärpartikel aus beiden Synthesen zeigt jedoch keinen signifikanten Unterschied auf. Wird dieser Sachverhalt bei den 30 nm großen Primärpartikeln betrachtet, ist ein signifikanter Unterschied feststellbar. Allerdings scheint sich dieses Ergebnis dadurch zu erklären, dass es sich bei den 30 nm großen Primärpartikeln, die mittels der ternären Mikroemulsion gewonnen wurden, um Ausreißer handelt.

Die höchste Adsorbatanzahl pro Auszählfeld liegt bei einer Größe der Primärpartikel von 12 nm mit einem Wert von 511 Adsorbaten vor (Abb. 5.77). Auffallend ist die nachfolgende Wiederabnahme der Adsorbatanzahl. Sie lässt sich in steigendem Ausmaß für die drei kleinsten untersuchten Größen der Primärpartikel (11 nm, 9 nm und 8 nm) feststellen. Der

Grund hierfür liegt in der ausgeprägten Zerteilung der Agglomerate. Die REM-Aufnahmen (Abb. 5.63 bis Abb. 5.75) unterstützen diese Annahme. Die Bilder zeigen für diese extrem kleinen Größen der Primärpartikel eine nahezu glatte Oberfläche mit vereinzelt größeren Adsorbaten. Ein Großteil des Fließhilfsmittels ist soweit zerkleinert, dass sie nicht als einzelne Adsorbate auf der Oberfläche erkannt werden können. Mit einem so geringen Primärpartikeldurchmesser ist ihr Höhenunterschied auf den Maisstärkepartikeln nicht mehr ausreichend, um genug Kontrast für die REM-Aufnahmen zu liefern. Dieser Sachverhalt liefert die Erklärung für die recht großen Schwankungen bei der Messung der Adsorbatanzahl für die drei kleinsten Größen der Primärpartikel. Die festgestellte Wiederabnahme der Adsorbatanzahl ist auf limitierende Faktoren der Untersuchungsmethode anstatt auf tatsächliche Gegebenheiten zurückzuführen. Denn es ist davon auszugehen, dass die Adsorbatanzahl auch für die Partikelgrößen von 11 nm, 9 nm und 8 nm kontinuierlich zunimmt.

5.4.1.4 Adsorbatdurchmesser der Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,5 %)

Die Abb. 5.78 und Abb. 5.79 illustrieren den Einfluss der Größe der Primärpartikel des Fließhilfsmittels auf den Durchmesser der Adsorbate, die sich nach 30 min Mischzeit auf der Oberfläche der Maisstärke befinden (R-Tab. 9.3 und 9.4). Für den direkten Vergleich sind in den Abb. 5.78 und Abb. 5.79 die Größen der Primärpartikel des jeweils verwendeten Fließregulierungsmittels eingetragen.

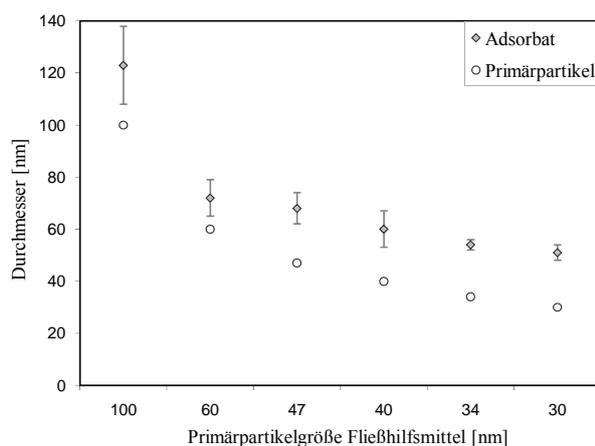


Abb. 5.78: Adsorbatdurchmesser binärer Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen (0,5 %, quaternäre ME) in Abhängigkeit von der Größe der Primärpartikel, Mischzeit 30 min

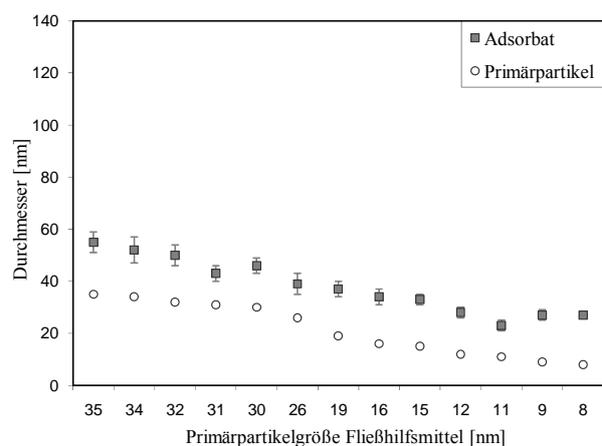


Abb. 5.79: Adsorbatdurchmesser binärer Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen (0,5 %, ternäre ME) in Abhängigkeit von der Größe der Primärpartikel, Mischzeit 30 min

Zunächst wird eine Korrelation zwischen abnehmendem Adsorbatdurchmesser und sich ver-
ringender Größe der Primärpartikel offensichtlich. Lediglich für Größen der Primärpartikel
von 8 nm und 9 nm steigt der Adsorbatdurchmesser wieder geringfügig an. Wie aber schon
für die Adsorbatanzahl beschrieben, geben diese Ergebnisse nicht den tatsächlichen
Sachverhalt wieder, sondern lassen sich auf eine unzureichende Auflösung zu kleiner
Adsorbate zurückführen.

Vergleicht man die Adsorbatgröße mit der jeweils zugehörigen Größe der Primärpartikel,
zeigen die Kieselsäureagglomerate eine sehr weitreichende Zerteilung. Mit der Sol-Gel-
Methode im kompartimentierten System können somit gut voneinander getrennte
Primärpartikel ohne Feststoffbrücken prozesssicher hergestellt werden.

5.4.1.5 Oberflächenbelegung der Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,5 %)

Im Folgenden wird die prozentuale Oberflächenbelegung der Maisstärke mit Kieselsäure-
adsorbaten betrachtet (R-Tab. 9.3 und 9.4).

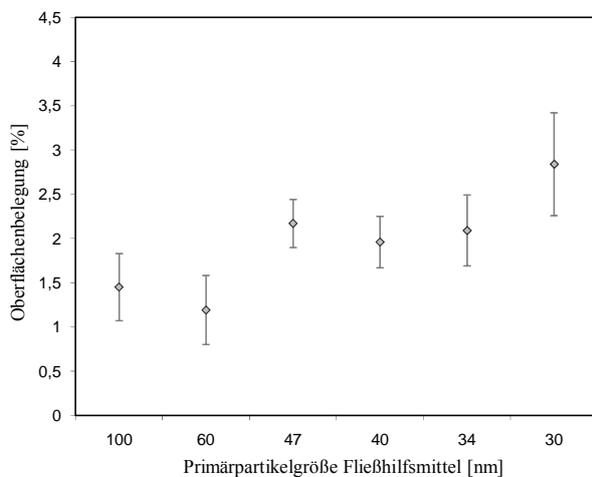


Abb. 5.80: Oberflächenbelegung der Maisstärke mit Kieselsäure (0,5 %, quaternäre ME) in Abhängigkeit von der Größe der Primärpartikel, Mischzeit 30 min

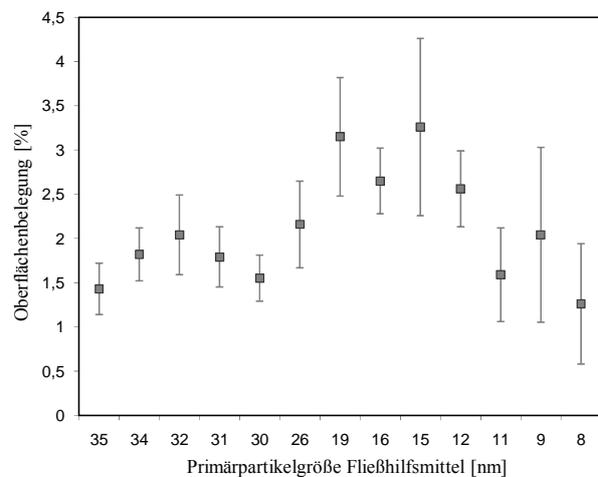


Abb. 5.81: Oberflächenbelegung der Maisstärke mit Kieselsäure (0,5 %, ternäre ME) in Abhängigkeit von der Größe der Primärpartikel, Mischzeit 30 min

Die prozentuale Belegung der Oberfläche der Maisstärke mit Kieselsäuren, welche mittels der
quaternären Mikroemulsion synthetisiert wurden, ist in Abb. 5.80 dargestellt. Mit einer
abnehmenden Größe der Primärpartikel von 100 nm auf 30 nm steigt die prozentuale
Oberflächenbelegung bei einer Mischzeit von je 30 min stetig an und wird nahezu verdoppelt.
Abb. 5.81 lässt bezüglich der prozentualen Oberflächenbelegung mit Kieselsäuren aus der
ternären Mikroemulsion für die abnehmenden Größen der Primärpartikel von 35 nm bis

15 nm zunächst einen vergleichbaren Trend wie in Abb. 5.80 erkennen. Mit geringen Abweichungen steigt die Oberflächenbelegung konstant an. Werden die kleiner werdenden Größen der Primärpartikel von 15 nm bis 8 nm betrachtet, ist eine nahezu konstante Abnahme der prozentualen Oberflächenbelegung zu sehen. Diese Werte erklären sich durch Adsorbate, die aufgrund ihrer minimalen Größe nicht genug Kontrast liefern. Mit dem verwendeten Programm zur Auswertung der REM-Bilder (Kapitel 4.6) ist es bisher nicht möglich solche kleinsten Adsorbate zu erfassen.

Die Größen der Primärpartikel, die nach den beiden Methoden hergestellt wurden, liegen in unterschiedlichen Bereichen. Da beide Typen von Primärpartikeln der Maisstärke in gleicher Konzentration zugesetzt wurden, sind die Unterschiede in Bezug auf ihren fließverbessernden Effekt in der Anzahl und Größe der adsorbierten Primärpartikel zu suchen (Abb. 5.76 und Abb. 5.77). Vermutlich liegen unterschiedliche Anteile an nicht-adsorbierbarer Kieselsäure vor. Abb. 5.75 zeigt beispielsweise Nanopartikel, die trotz langer Mischdauer nicht ausreichend vermahlen werden konnten. Die Auswirkungen des geringen Anteils der unzerlegten Nanopartikeleinheiten können jedoch vernachlässigt werden und wurden nicht weiter untersucht.

5.4.2 Nicht-ideales Schüttgut

Als Trägermaterial wurde in diesen Versuchen gemahlene Lactose verwendet. GranuLac[®] 200 bietet durch eine breite Korngrößenverteilung und die stark strukturierte Oberfläche die typischen Charakteristika eines nicht-idealen Schüttguts. Die getesteten binären Mischungen wurden analog zu den Versuchen aus Kapitel 5.4.1 hergestellt.

5.4.2.1 Zugspannungsergebnisse der Lactose-Kieselsäure-Mischungen (0,5 %)

Die Ergebnisse der Zugspannungsmessungen (R-Tab. 10.1 und 10.2) unterschieden sich deutlich von denen der Maisstärkemischungen. Mit großen Primärpartikeln ließen sich nur geringste fließverbessernde Effekte erzielen (Abb. 5.82). Die höchste Senkung der Zugspannung wurde mit der Kieselsäure mit den kleinsten Primärpartikeln (8 nm) erzielt (Abb. 5.83). Allerdings wurde dabei im Vergleich zu reiner Lactose nur eine maximale Zugspannungsreduktion von ca. 50 % erreicht.

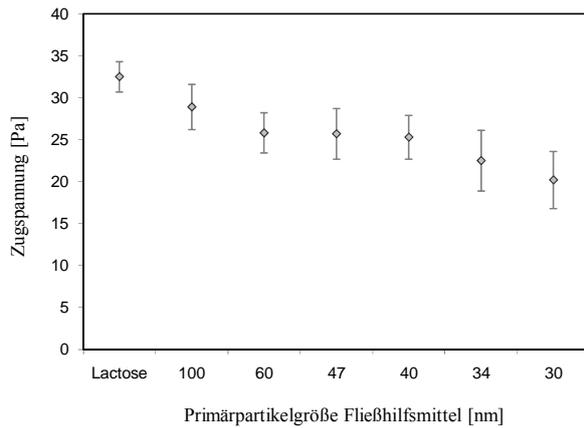


Abb. 5.82: Zugspannungswerte binärer Kieselsäure-GranuLac[®] 200-Mischungen (0,5 %, quaternäre ME) in Abhängigkeit von der Größe der Primärpartikel, Mischzeit 30 min

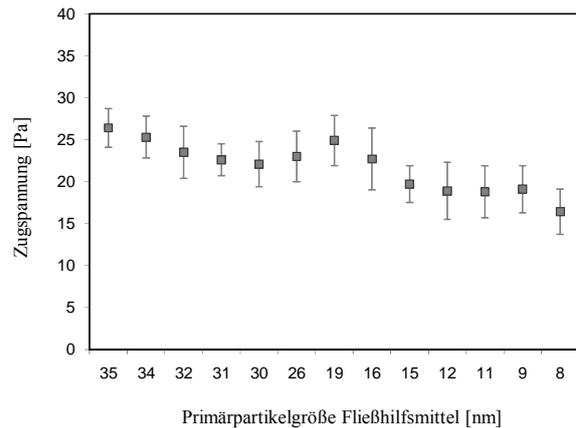
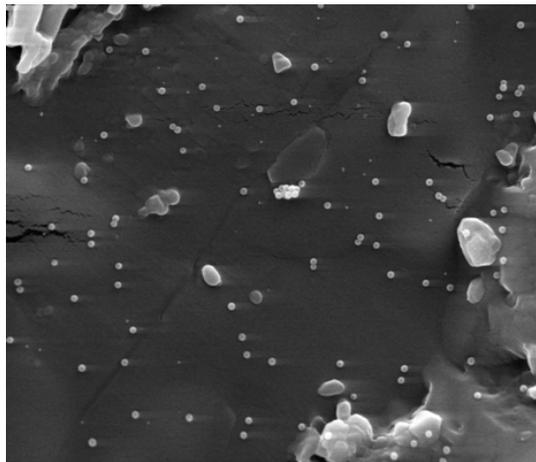


Abb. 5.83: Zugspannungswerte binärer Kieselsäure-GranuLac[®] 200-Mischungen (0,5 %, ternäre ME) in Abhängigkeit von der Größe der Primärpartikel, Mischzeit 30 min

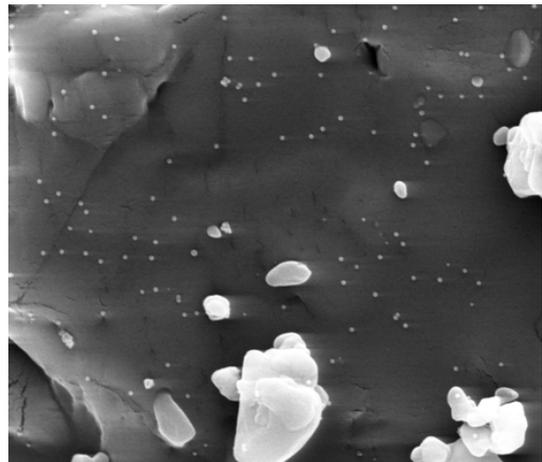
Insgesamt ließ sich eine sukzessive Fließverbesserung mit kleiner werdender Größe der Primärpartikel feststellen. Die breite Korngrößenverteilung, und der somit hohe Feinanteil, verursachen dieses abweichende Verhalten bezüglich der Fließverbesserung im Vergleich zu einem idealen Schüttgut mit einheitlich enger Korngrößenverteilung. Ein gewisser Feinanteil kann selbst fließregulierende Effekte besitzen, ist dieser Feinanteil aber in großem Ausmaß vorhanden, steigen die interpartikulären Haftkräfte [142]. Zur Fließregulierung eines hohen Anteils an kohäsivem Feingut werden kleinere Rauheiten benötigt (Abb. 2.16).

5.4.2.2 REM-Aufnahmen der Lactose-Kieselsäure-Mischungen (0,5 %)



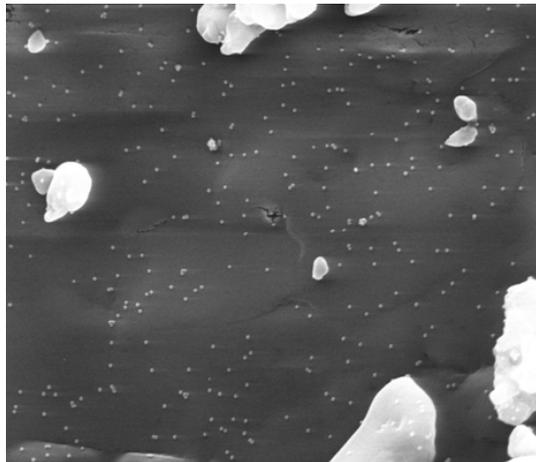
Beschleunigungsspannung 10 kV Arbeitsabstand 6 mm Vergrößerung 10000 x Präparat Triton2000 2 µm

Abb. 5.84: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (quaternäre ME, 100 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach



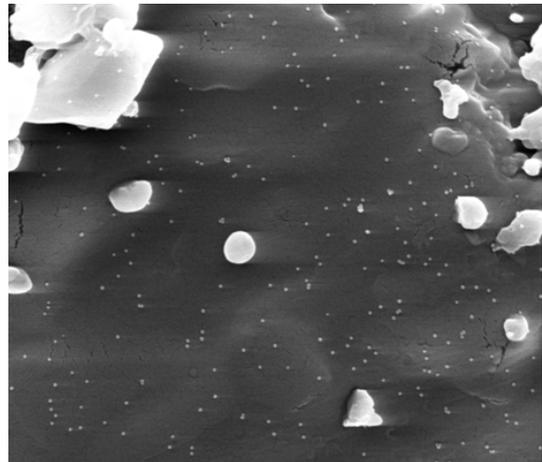
Beschleunigungsspannung 10 kV Arbeitsabstand 6 mm Vergrößerung 10000 x Präparat Triton3000 2 µm

Abb. 5.85: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (quaternäre ME, 60 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach



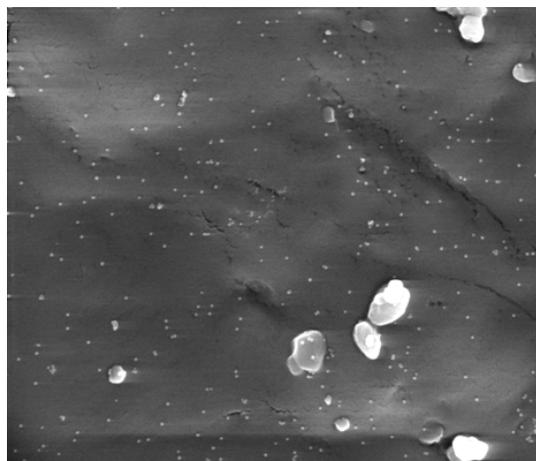
Beschleunigungsspannung 10 kV Arbeitsabstand 6 mm Vergrößerung 10000 x Präparat Triton4000 2 µm

Abb. 5.86: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (quaternäre ME, 47 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach



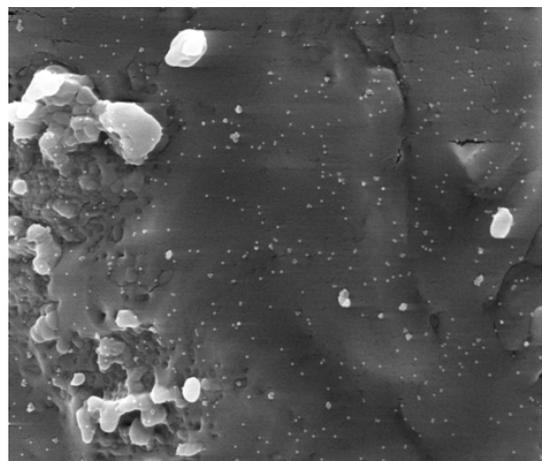
Beschleunigungsspannung 10 kV Arbeitsabstand 6 mm Vergrößerung 10000 x Präparat Triton5000 2 µm

Abb. 5.87: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5% Silica (quaternäre ME, 40 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach



Beschleunigungsspannung 10 kV Arbeitsabstand 6 mm Vergrößerung 10000 x Präparat Triton6000 2 µm

Abb. 5.88: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (quaternäre ME, 34 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach



Beschleunigungsspannung 10 kV Arbeitsabstand 6 mm Vergrößerung 10000 x Präparat Triton7000 2 µm

Abb. 5.89: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (quaternäre ME, 30 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

Die Abb. 5.84 bis Abb. 5.89 zeigen die binären Lactosemischungen mit 0,5 %igen Zusatz an Kieselsäure, die mittels quaternärer Mikroemulsion hergestellt wurden.

Die folgenden Abb. 5.90 bis Abb. 5.102 stellen die REM-Aufnahmen der binären Mischungen dar, deren Kieselsäuren mithilfe der ternären Mikroemulsion synthetisiert wurden.

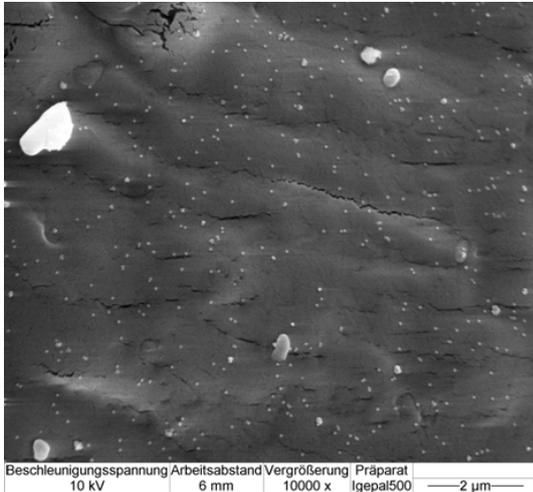


Abb. 5.90: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (**ternäre ME, 35 nm**), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

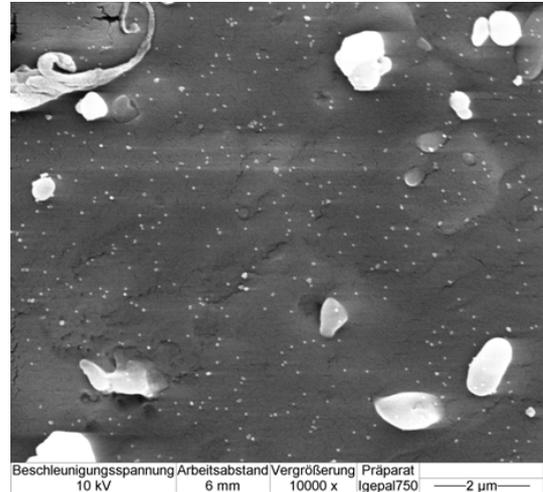


Abb. 5.91: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (**ternäre ME, 34 nm**), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

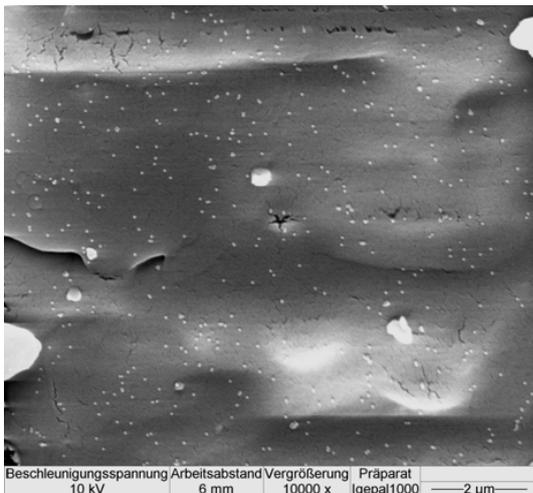


Abb. 5.92: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (**ternäre ME, 32 nm**), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

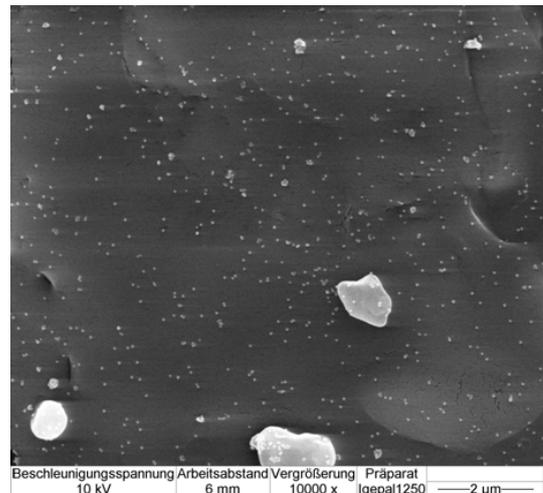
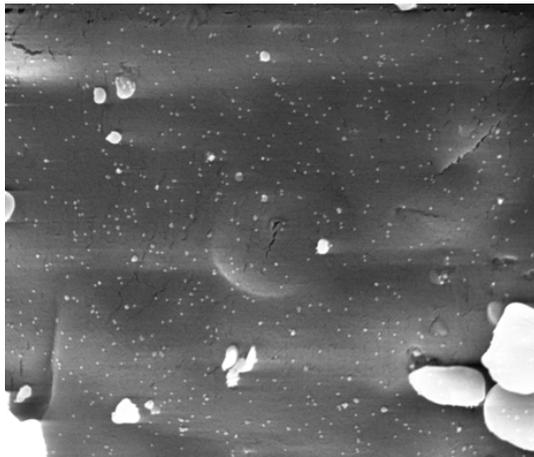
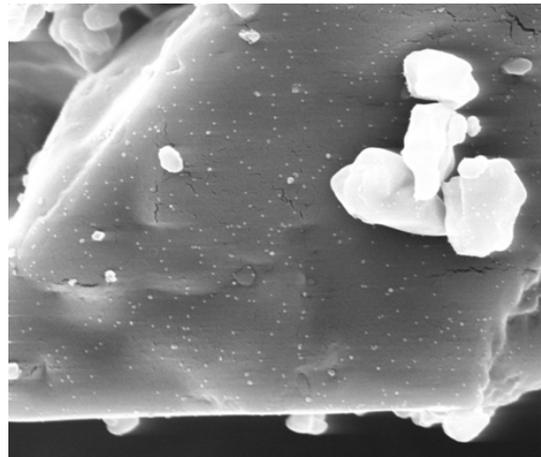


Abb. 5.93: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (**ternäre ME, 31 nm**), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach



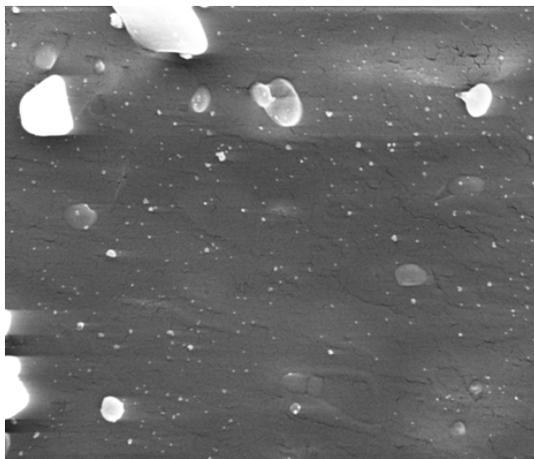
Beschleunigungsspannung 10 kV, Arbeitsabstand 6 mm, Vergrößerung 10000 x, Präparat Igepal1500, 2 µm

Abb. 5.94: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 30 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach



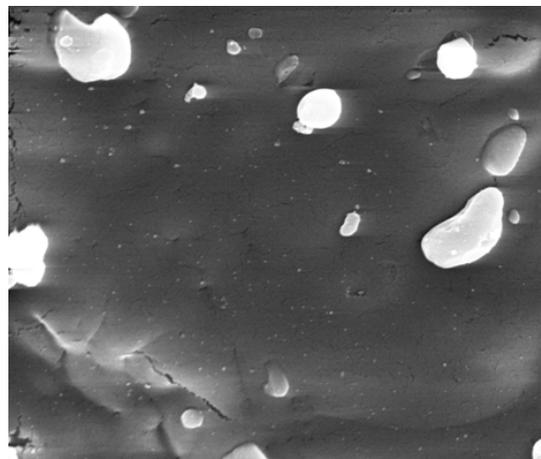
Beschleunigungsspannung 10 kV, Arbeitsabstand 6 mm, Vergrößerung 10000 x, Präparat Igepal1750, 2 µm

Abb. 5.95: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 26 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach



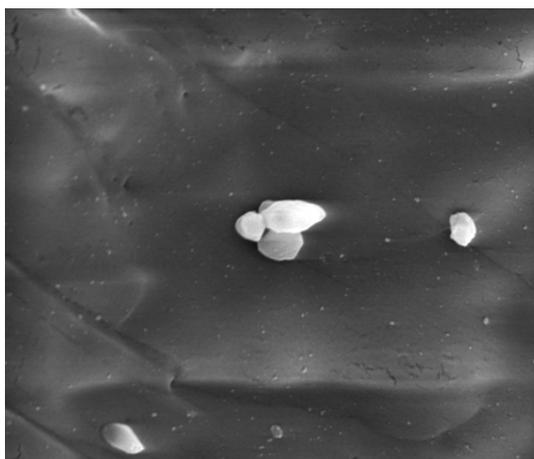
Beschleunigungsspannung 10 kV, Arbeitsabstand 6 mm, Vergrößerung 10000 x, Präparat Igepal2250, 2 µm

Abb. 5.96: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 19 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach



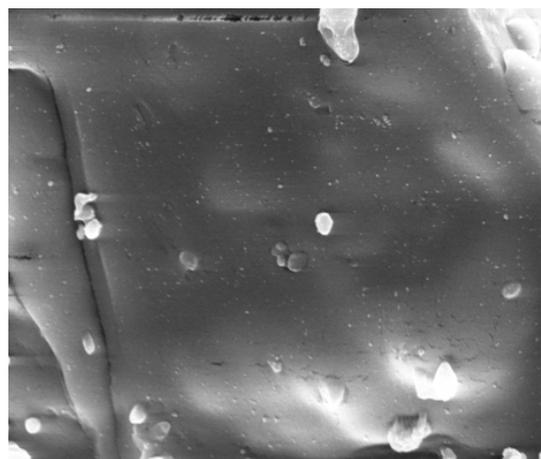
Beschleunigungsspannung 10 kV, Arbeitsabstand 6 mm, Vergrößerung 10000 x, Präparat Igepal2750, 2 µm

Abb. 5.97: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 16 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach



Beschleunigungsspannung 10 kV, Arbeitsabstand 6 mm, Vergrößerung 10000 x, Präparat Igepal3250, 2 µm

Abb. 5.98: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 15 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach



Beschleunigungsspannung 10 kV, Arbeitsabstand 6 mm, Vergrößerung 10000 x, Präparat Igepal3750, 2 µm

Abb. 5.99: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 12 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

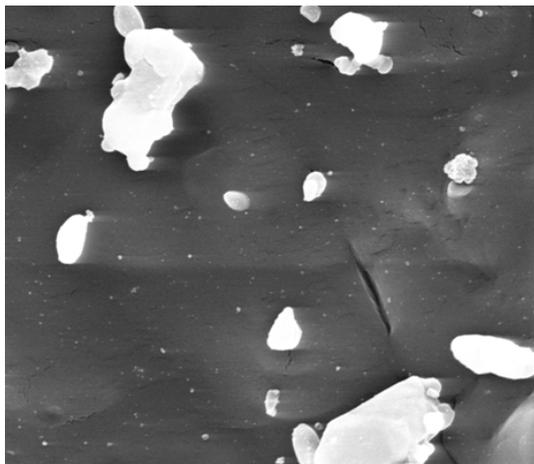


Abb. 5.100: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 11 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

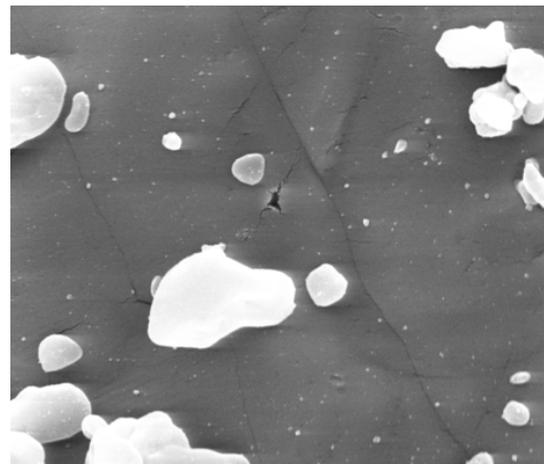


Abb. 5.101: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 9 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

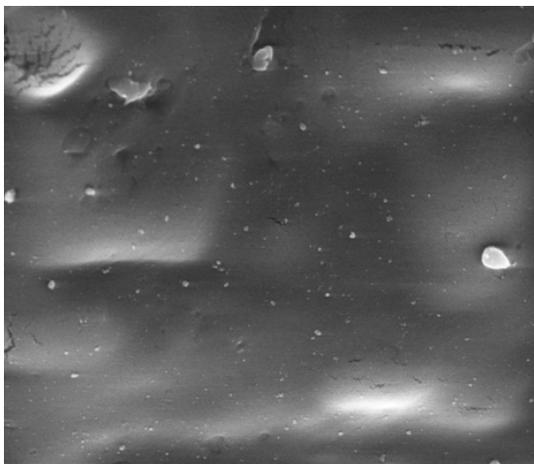


Abb. 5.102: REM, GranuLac[®] 200 mit 0,5 % Silica (ternäre ME, 8 nm), Mischdauer 30 min, Vergrößerung 10.000fach

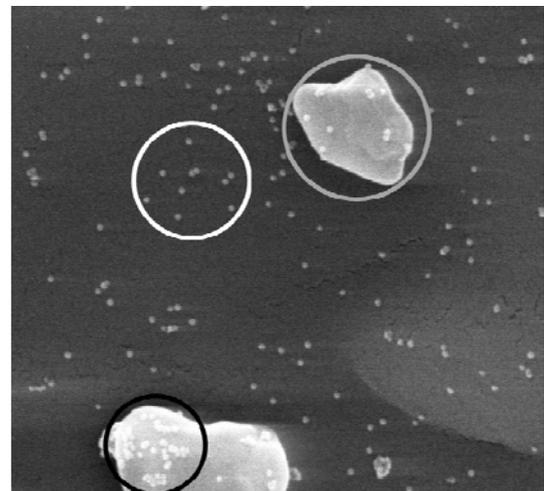


Abb. 5.103: Kieselsäureadsorbate auf dem Feinanteil der Lactose, Ausschnitt aus 5.93

Insgesamt zeigen die REM-Aufnahmen der Lactosemischungen (Abb. 5.84 bis Abb. 5.102) ein stark unterschiedliches Bild im Vergleich zu den REM-Bildern der Maisstärkemischungen. Sie sind deutlich geprägt durch den hohen und über einen breiten Größenbereich verteilten Feinanteil. Dieser Feinanteil zeigt sich in Form von weiß abgebildeten, unregelmäßig gestalteten Körnern (Abb. 5.103, grau umrandet), die auf der Lactoseoberfläche adsorbiert und überwiegend wesentlich größer als die Kieselsäureprimärpartikel und die -adsorbate (Abb. 5.103, weiß umrandet) sind. Zudem ist die Lactoseoberfläche an sich wesentlich stärker strukturiert. Während des Mischprozesses scheint auch ein nicht-ideales Schüttgut wie Lactose in der Lage zu sein, die synthetisierten Fließverbesserer weitreichend zu zerteilen. Bei allen Aufnahmen (Abb. 5.84 bis Abb. 5.102) sind viele Kieselsäureadsorbate gleichmäßig auf der Oberfläche der Trägerpartikel verteilt. Auch hier sind erneut etliche Adsorbate in

Form einzelner Primärpartikel zu erkennen (Abb. 5.84). Werden Lactosebruchstücke, die zum Feinanteil zählen, separat betrachtet, sind auch auf ihrer Oberfläche Kieselsäureadsorbate zu sehen (Abb. 5.103, schwarz umrandet).

Beim Übergang zu kleineren Größen der Primärpartikel werden die Unterschiede zu den REM-Aufnahmen der binären Mischungen mit Maisstärke deutlich. Selbst bei Mischungen mit den Kieselsäuren, deren Primärpartikel weniger als 12 nm groß sind, sind deutlich zahlreiche Adsorbate des Fließregulierungsmittels auf der Oberfläche der Trägerpartikel zu sehen. Bei der Maisstärke hingegen scheint im Bereich dieser kleinen Größen der Primärpartikel eine so weitreichende Zerteilung der Agglomerate stattzufinden, dass kaum Adsorbate zu erkennen sind. Bei einem idealen Schüttgut wie Maisstärke wird davon ausgegangen, dass ihre annähernd sphärischen Partikel wie Kugeln in einer Kugelmühle fungieren (Abb. 5.104).

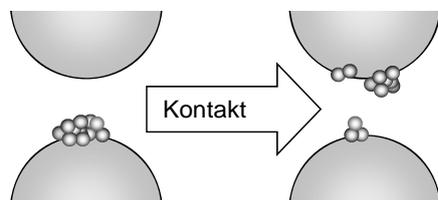


Abb. 5.104: Träger-Agglomerat-Träger-Kontakt bei einem idealen Schüttgut mit Agglomeratzerkleinerung und -übertragung

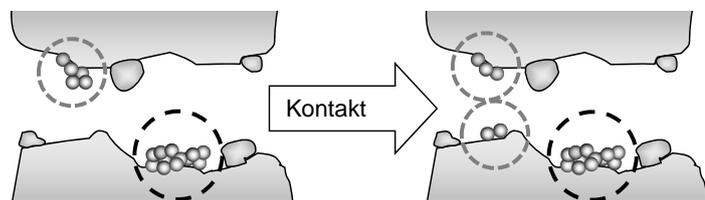


Abb. 5.105: Träger-Agglomerat-Träger-Kontakt bei einem nicht-idealen Schüttgut mit nur teilweise erfolgreicher Agglomeratzerkleinerung und -übertragung

Ein nicht-ideales Schüttgut wie Lactose ist ebenfalls in der Lage die Kieselsäureagglomerate zu zerkleinern. Allerdings erfolgt die Agglomeratzerteilung im Vergleich zu einem idealen Schüttgut in geringerem Ausmaß. Dieses eingeschränkte Zerteilungsvermögen kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass der Feinanteil der Lactose als eine Art Abstandshalter wirkt und somit die Häufigkeit von Träger-Agglomerat-Träger-Kontakten, die zur Agglomeratzerkleinerung notwendig sind, herabsetzt. Abb. 5.105 zeigt schematisch einen Trägerkontakt von zwei mittig gelagerten Fließregulierungsmittelagglomeraten. Trotz des direkten Kontaktes kann nur das linke Agglomerat (grau umrandet) zerteilt werden, das rechte Agglomerat (schwarz umrandet) erfährt durch die Einlagerung in die strukturierte Oberfläche und Abschirmung durch den Feinanteil keine Zerkleinerung.

Da der Lactose ein so hoher Feinanteil anhaftet, ist es nicht möglich, weiterführende Untersuchungen zur Auswertung der REM-Bilder vorzunehmen. Das verwendete Programm (Kapitel 4.6) zur Bestimmung der Adsorbatanzahl und -durchmesser beruht auf der Erfassung von Höhenunterschieden. Kleine Lactosepartikel, die auf der Oberfläche der Trägerpartikel anhaften, können somit von den Adsorbaten des Fließregulierungsmittels nicht unterschieden

werden da der Feinanteil der Lactose bei der Detektion der Adsorbate des Fließregulierungsmittels mit erfasst wird und die Ergebnisse verfälschen würde.

5.4.3 Einfluss der Mischzeit

Die Mischzeit besitzt einen großen Einfluss auf die homogene Verteilung eines Fließregulierungsmittels innerhalb des Schüttguts [5,69,77,95,114]. Zusätzlich wird dem System durch den Mischvorgang die für eine Zerteilung der Fließregulierungsmittelagglomerate nötige Energie zugeführt [114]. Deshalb wird im Folgenden die Auswirkung der Mischzeit auf binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen untersucht. Die in Abhängigkeit von der Mischzeit untersuchten Parameter zur Beurteilung der Mischgüte sind dabei die Zugspannung und die Porosität der binären Mischungen.

Anhand der Ergebnisse aus Kapitel 5.4.1 wurden einzelne Kieselsäuren mit definierten Größen der Primärpartikel für die folgenden Untersuchungen ausgewählt. Da Unterschiede bezüglich des adsorbierbaren Fließregulierungsmittelanteils zwischen Primärpartikeln, die mittels ternärer und quaternärer Mikroemulsion gewonnen wurden, feststellbar waren, wurden im Folgenden nur Kieselsäuren, die mittels ternärer Mikroemulsion synthetisiert wurden, genauer untersucht. Ein weiteres Auswahlkriterium lag in der Größe der Primärpartikel, die im Bereich pharmazeutisch eingesetzter industrieller Produkte liegen sollte. In Anbetracht dieser Vorgaben wurden sieben synthetisierte Kieselsäuren mit Größen der Primärpartikel von 34 nm, 31 nm, 26 nm, 19 nm, 15 nm, 11 nm und 8 nm ausgewählt.

5.4.3.1 Zugspannung und Porosität der Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %)

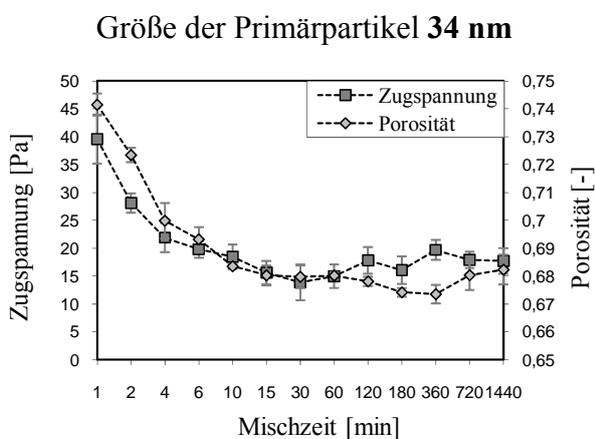


Abb. 5.106: Zugspannung und Porosität für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %, 34 nm) in Abhängigkeit von der Mischzeit, Abszisse nicht linear

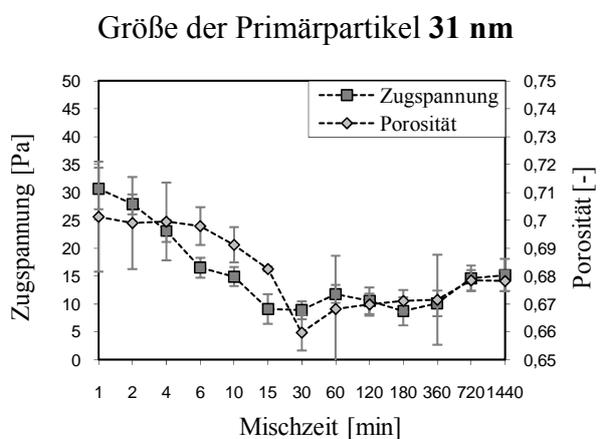


Abb. 5.107: Zugspannung und Porosität für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %, 31 nm) in Abhängigkeit von der Mischzeit, Abszisse nicht linear

Größe der Primärpartikel 26 nm

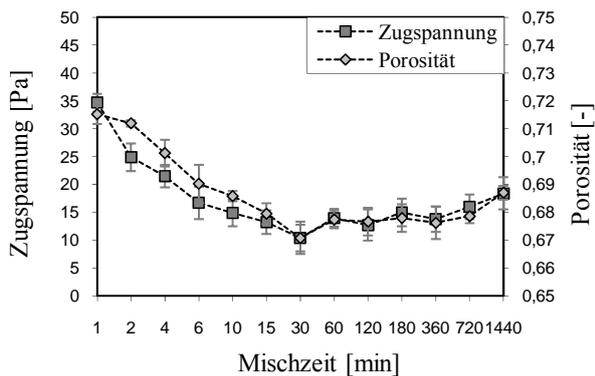


Abb. 5.108: Zugspannung und Porosität für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %, 26 nm) in Abhängigkeit von der Mischzeit, Abszisse nicht linear

Größe der Primärpartikel 19 nm

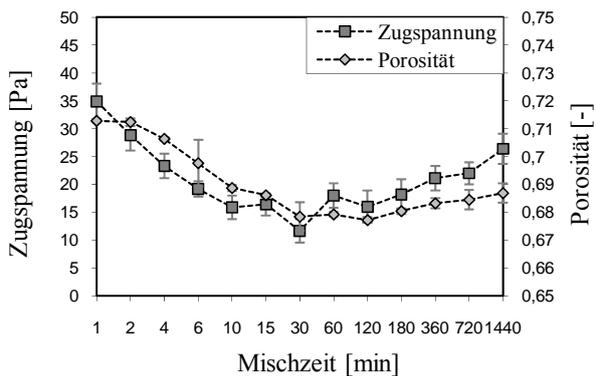


Abb. 5.109: Zugspannung und Porosität für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %, 19 nm) in Abhängigkeit von der Mischzeit, Abszisse nicht linear

Größe der Primärpartikel 15 nm

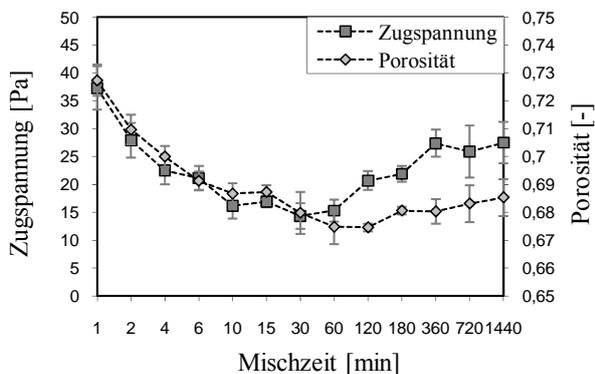


Abb. 5.110: Zugspannung und Porosität für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %, 15 nm) in Abhängigkeit von der Mischzeit, Abszisse nicht linear

Größe der Primärpartikel 11 nm

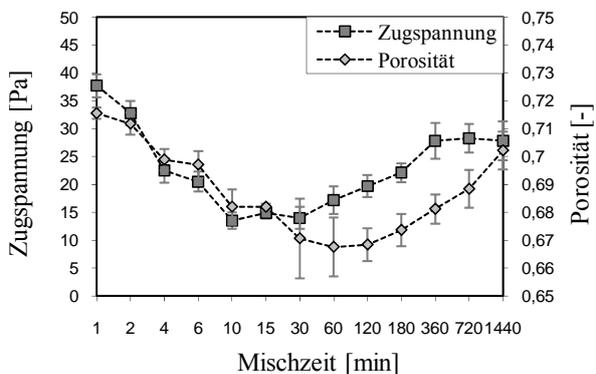


Abb. 5.111: Zugspannung und Porosität für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %, 11 nm) in Abhängigkeit von der Mischzeit, Abszisse nicht linear

Größe der Primärpartikel 8 nm

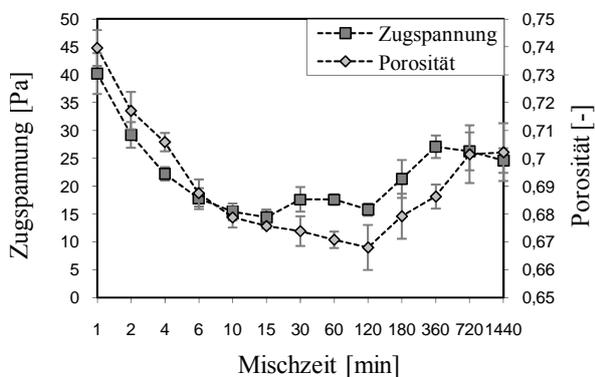


Abb. 5.112: Zugspannung und Porosität für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %, 8 nm) in Abhängigkeit von der Mischzeit, Abszisse nicht linear

Die Abb. 5.106 bis Abb. 5.112 zeigen sowohl den Verlauf der Zugspannung als auch den der Porosität der binären Maisstärkemischungen in Abhängigkeit von der Mischzeit (R-Tab. 11.1 bis 12.7). Trotz der abweichenden Kurvenverläufe für die unterschiedlich großen Primärpartikel des eingesetzten Fließregulierungsmittels wurde insgesamt eine gute Korrelation zwischen Zugspannung und Porosität erreicht. Beide Größen änderten sich vergleichbar in Abhängigkeit von der Mischzeit. Über die Mischdauer von 24 h hinweg erfolgte erst ein starkes Absinken, dann eine Plateauphase mit anschließendem Wiederanstieg der Zugspannungs- und Porositätswerte (Abb. 2.30). Je nach Größe der Primärpartikel des eingesetzten Fließregulierungsmittels variierten diese Phasen jedoch in ihrer Länge und Ausprägung. Bereits nach einer Mischzeit von 1 min waren Unterschiede zu erkennen (Abb. 5.113).

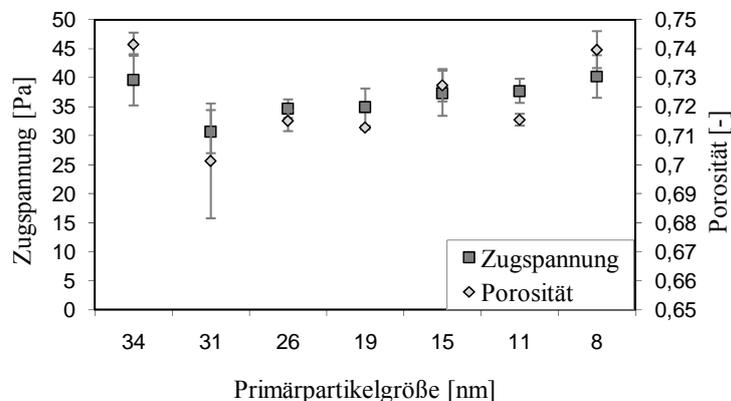


Abb. 5.113: Zugspannungs- und Porositätswerte binärer Maistärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %) in Abhängigkeit von der Größe der Primärpartikel der Kieselsäure, Mischzeit 1 min

Die Werte für Zugspannung und Porosität lagen für Primärpartikel mit einer Größe von 34 nm relativ hoch ($\sigma = 39,6$ Pa, $\varepsilon = 0,742$). Bei der nächst kleineren Größe der Primärpartikel von 31 nm fanden beide Parameter ein Minimum ($\sigma = 30,7$ Pa, $\varepsilon = 0,701$). Mit weiter abnehmendem Durchmesser der Primärpartikel nahmen die Zugspannungs- und Porositätswerte wieder sukzessive zu. Bei einer Größe der Primärpartikel von 8 nm wurden wieder ähnliche Werte wie bei der größten untersuchten Primärpartikelgröße von 34 nm gemessen. Bei einer sehr kurzen Mischdauer von 1 min wurden demzufolge die niedrigsten Zugspannungs- und Porositätswerte bei einem Durchmesser der Primärpartikel von 31 nm erzielt.

Für die niedrigsten Zugspannungswerte in der Plateauphase (Abb. 5.114) galt vergleichbares, wie für die Zugspannung nach 1 min Mischzeit.

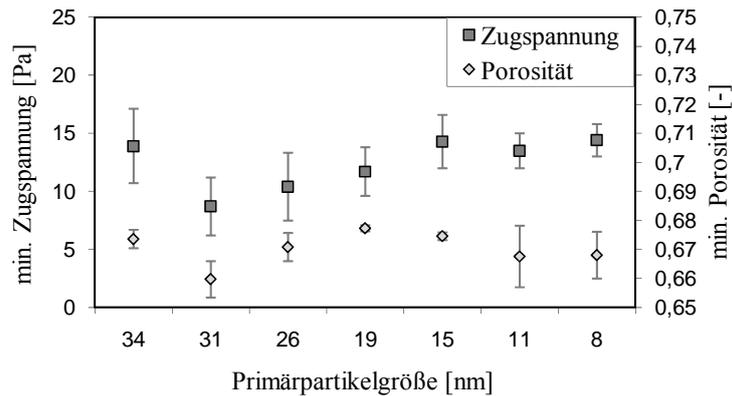


Abb. 5.114: Minimale Zugspannungs- und Porositätswerte der binären Maistärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %) in Abhängigkeit von der Größe der Primärpartikel

Erneut lieferte das Fließregulierungsmittel mit 31 nm Primärpartikelgröße das beste Ergebnis (Abb. 5.114). Mit weiter abfallendem Durchmesser der Primärpartikel stieg die Zugspannung wieder an. Die maximale Reduktion der Porosität lieferte keine analog eindeutigen Ergebnisse. Die größte Reduktion der Porosität ließ sich zwar ebenfalls bei einer Größe der Primärpartikel von 31 nm erreichen. Die Porositätswerte für die Größen von 15 nm, 11 nm und 8 nm wiesen aber eine bessere Fließfähigkeit auf, als die ermittelten Zugspannungswerte. Auffallend war der Wiederanstieg der Zugspannung und der Porosität mit zunehmender Mischdauer (Abb. 5.106 bis Abb.5.112). Hier ist ein sehr deutlicher Trend erkennbar: Je kleiner die Durchmesser der Primärpartikel, desto früher und ausgeprägter erfolgt ein Wiederansteigen der Messgrößen Zugspannung und Porosität.

5.4.3.2 Adsorbatanzahl und -durchmesser der Maistärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %)

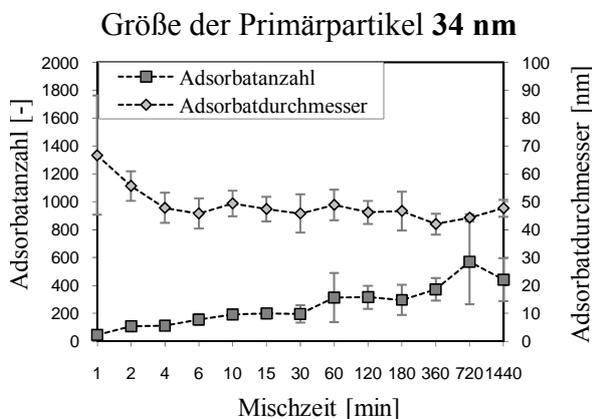


Abb. 5.115: Adsorbatanzahl und -durchmesser für binäre Maistärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %, 34 nm) in Abhängigkeit von der Mischzeit, Abszisse nicht linear

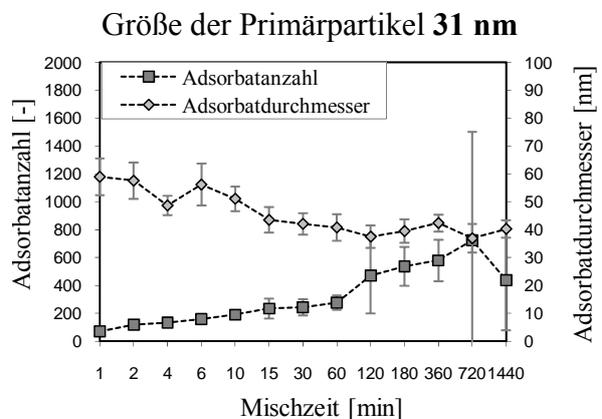


Abb. 5.116: Adsorbatanzahl und -durchmesser für binäre Maistärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %, 31 nm) in Abhängigkeit von der Mischzeit, Abszisse nicht linear

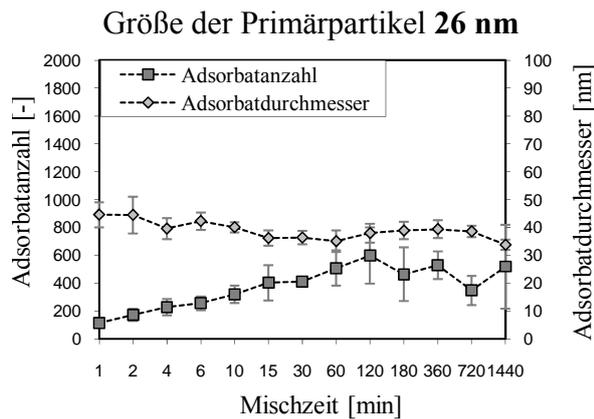


Abb. 5.117: Adsorbantanzahl und -durchmesser für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %, 26 nm) in Abhängigkeit von der Mischzeit, Abszisse nicht linear

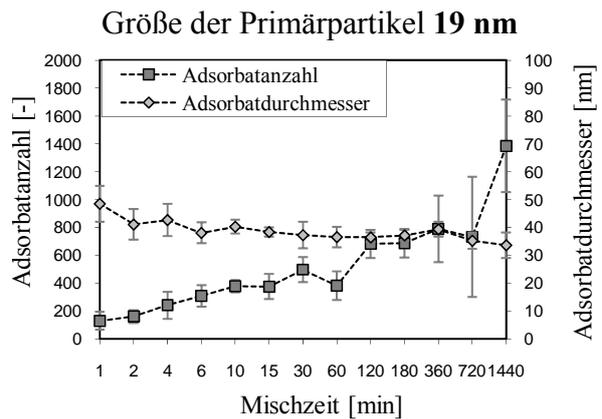


Abb. 5.118: Adsorbantanzahl und -durchmesser für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %, 19 nm) in Abhängigkeit von der Mischzeit, Abszisse nicht linear

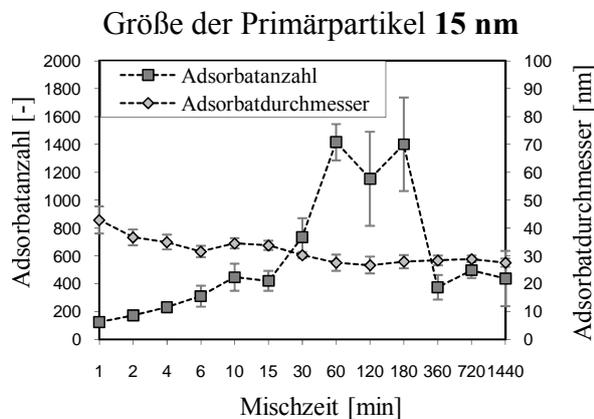


Abb. 5.119: Adsorbantanzahl und -durchmesser für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %, 15 nm) in Abhängigkeit von der Mischzeit, Abszisse nicht linear

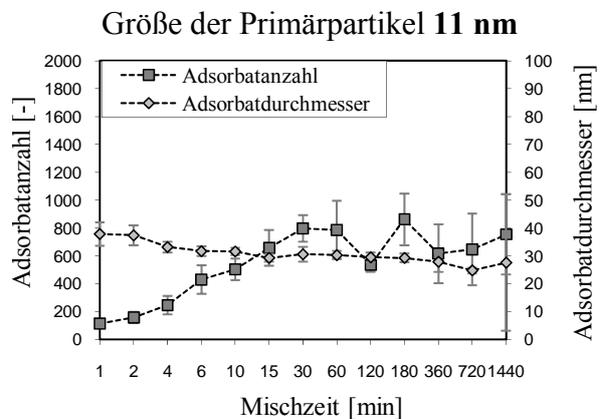


Abb. 5.120: Adsorbantanzahl und -durchmesser für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %, 11 nm) in Abhängigkeit von der Mischzeit, Abszisse nicht linear

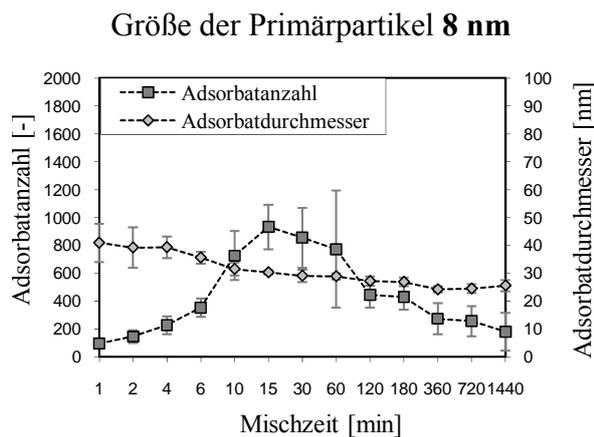


Abb. 5.121: Adsorbantanzahl und -durchmesser für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,75 %, 8 nm) in Abhängigkeit von der Mischzeit, Abszisse nicht linear

Die Abb. 5.115 bis Abb. 5.121 zeigen die Größen Adsorbatanzahl und -durchmesser für die untersuchten Größen der Primärpartikel in Abhängigkeit von der Mischzeit (R-Tab. 13.1 bis 14.7). Bei allen Größen der Primärpartikel ist eine stetige Abnahme des Adsorbatdurchmessers mit zunehmender Mischzeit festzustellen. Die Annahme, dass der Mischprozess ähnlich einer „Vermahlung“ der Nanopartikelagglomerate ist, wird bestätigt.

Im direkten Vergleich nehmen die Adsorbatdurchmesser konstant und über den gesamten Mischzeitraum hinweg, mit kleiner werdender Größe der Primärpartikel ab. Mit abnehmendem Durchmesser der Primärpartikel werden demzufolge auch kleinere Adsorbate auf der Oberfläche der Trägerpartikel erhalten.

Die Adsorbatanzahl nimmt mit abnehmenden Größen von 34 nm bis 19 nm zunächst mit steigender Mischdauer zu. Tendenziell nimmt die Anzahl der Adsorbate mit abnehmendem Partikeldurchmesser zu. Bei der Betrachtung der Größen der Primärpartikel von 15 nm bis 8 nm steigt die Adsorbatanzahl anfänglich ebenso mit zunehmender Mischdauer an um dann nach längerer Mischdauer wieder abzusinken.

Für die kleinste Größe der Primärpartikel (8 nm) ist dieses Phänomen bereits nach einer kurzen Mischdauer von 15 min zu erkennen. Ursache hierfür dürfte die weitgehende Zerteilung der Agglomerate in nicht mehr detektierbare Adsorbate oder gar Primärpartikel sein. Es kann davon ausgegangen werden, dass mit sinkender Größe der Primärpartikel und zunehmender Mischzeit kleinere und somit mehr Adsorbate auf der Oberfläche der Trägerpartikel vorliegen, diese jedoch nicht mehr mit den beschriebenen Methoden (Kapitel 4.6) erfasst werden können.

5.4.3.3 Wiederanstieg der Zugspannung

Mehrere Autoren verzeichneten für binäre Mischungen aus Maisstärke mit diversen Fließregulierungsmitteln nach langen Mischzeiten von bis zu 72 h einen Wiederanstieg der Zugspannung [5,54,69,95]. Meyer [5] beschrieb in diesem Zusammenhang eine nach langen Mischzeiten nahezu lückenlose Anordnung des Fließregulierungsmittels auf der Oberfläche der Trägerpartikel. Diese sogenannte Filmbildung machte Meyer für einen Wiederanstieg der Zugspannung verantwortlich, da die Abstandshalter-Funktion der einzelnen Adsorbate verloren geht.

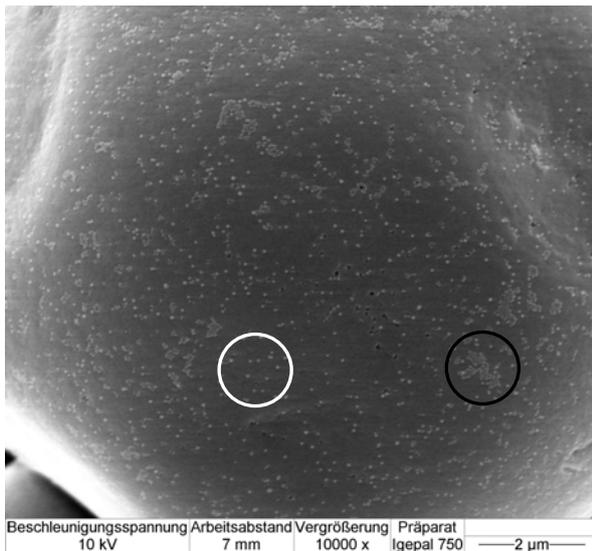


Abb. 5.122: REM, binäre Maisstärkemischung mit Kieselsäure (0,75 %, 34 nm), Mischzeit 1440 min, Vergrößerung 10.000fach

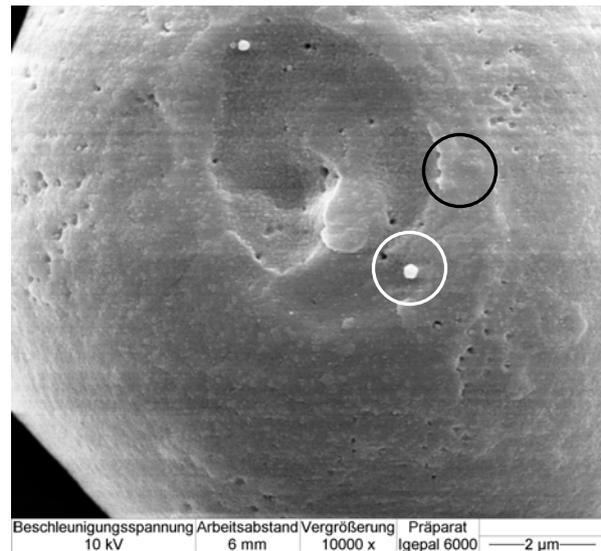


Abb. 5.123: REM, binäre Maisstärkemischung mit Kieselsäure (0,75 %, 8 nm), Mischzeit 2880 min, Vergrößerung 10.000fach

Die Abb. 5.122 und Abb. 5.123 bestätigen die von Meyer aufgestellte Hypothese bezüglich der Filmbildung. Die Bilder zeigen das Ergebnis von binären Mischungen nach langen Mischzeiten. Die Primärpartikel weisen Durchmesser von 34 nm (Abb. 5.122) und 8 nm (Abb. 5.123) auf. Es wird ersichtlich, dass die Größe der Primärpartikel bei gleichem prozentuaem Zusatz indirekt über die Anzahl der Primärpartikel Einfluss auf die Filmbildung nimmt. In Abb. 5.122 sind einzelne „Filmbildungsherde“ (schwarz umrandet) neben kleinsten voneinander getrennten Adsorbaten des Fließregulierungsmittels (weiß umrandet) erkennbar. In Abb. 5.123 ist die Filmbildung sehr weit fortgeschritten und nahezu flächendeckend (schwarz umrandet). Lediglich in konkaven Arealen sind noch größere Adsorbate des Fließregulierungsmittels (weiß umrandet) zu sehen. Abb. 5.122 und Abb. 5.123 veranschaulichen, weshalb bei einer Größe der Primärpartikel von 34 nm ein Wiederanstieg der Zugspannung sehr spät und nur in sehr geringen Maße auftrat. Bei einer Größe der Primärpartikel von 8 nm erfolgte die Fließverschlechterung schon nach kürzeren Mischzeiten und deutlich ausgeprägter.

Weber [114] begründet im Gegensatz zu Meyer [5] einen Wiederanstieg der Zugspannung mit einer verstärkten Abflachung der Adsorbate bei langen Mischzeiten ohne Ausbildung eines Films. Hierfür untersuchte Weber die Zugabe von reiner Maisstärke zu einer Langzeitmischung aus Maisstärke und AEROSIL® 200. Die Fließfähigkeit ließ sich dadurch nicht verbessern, was die Hypothese der Adsorbatabflachung mehr unterstützt als die der Filmbildung. Denn von einer Filmbildung ausgehend, müsste sich bei der Zugabe reiner Maisstärke durch die beim Mischen auftretende Adsorbatübertragung eine verbesserte Fließfähig-

keit einstellen, da der Film nicht mehr lückenlos ist. Die Ergebnisse von Weber [114] basieren auf Zugspannungsmessungen. Um die Hypothese besser beurteilen zu können und um einen Einfluss der Größe der Primärpartikel des Fließregulierungsmittels zu untersuchen, sollen im Folgenden die Ergebnisse der Auswertungen der REM-Bilder mit einbezogen werden.

Wie in diesem Kapitel (Abb. 5.106 bis Abb. 5.113) gezeigt wurde, stieg die Zugspannung bei kleineren Größen der Primärpartikel schneller und ausgeprägter wieder an als bei größeren. Die zusätzliche Auswertung bezüglich Adsorbatanzahl und -durchmesser (Abb. 5.115 bis Abb. 5.122) ergab mit abnehmender Größe der Primärpartikel eine tendenzielle Zunahme der Adsorbatanzahl und eine stetige Abnahme der Adsorbatdurchmesser. In Kapitel 5.4.1 konnte für das Schüttgut Maisstärke bereits eine optimale Größe der Primärpartikel des zugesetzten Fließregulierungsmittels (ternäre Mikroemulsion) von 31 nm ermittelt werden. Mit dieser Partikelgröße wurde bei einem 0,5 %igen Zusatz ein Zugspannungsminimum von 15,2 Pa erreicht. Der durchschnittliche Adsorbatdurchmesser betrug dabei 43 nm in einer Anzahl von $183 / 16 \mu\text{m}^2$. Vergleichbares wurde bei einem 0,75 %igen Zusatz von Fließregulierungsmittel festgestellt. Das Zugspannungsminimum von 8,7 Pa wurde dabei ebenfalls bei einer Größe der Primärpartikel von 31 nm erhalten. Der dabei ermittelte Durchmesser der Adsorbate betrug 40 nm, die Anzahl der Adsorbate 536 pro Auszählfeld. Nahmen die Adsorbate im Zuge weiterer Zerteilung durch längeres Mischen kleinere Durchmesser an, verschlechterte sich die Zugspannung. Mittels entsprechender Größe der Primärpartikel des Fließregulierungsmittels kann demzufolge ein frühzeitiges Absinken der Durchmesser der Adsorbate unter die optimale Größe ausgeschlossen werden. Ein später und nur in geringstem Ausmaß stattfindender Wiederanstieg der Zugspannung für die Kieselsäure mit 34 nm großen Primärpartikeln bestätigt diese Feststellung.

Zur Verdeutlichung eines weiteren fließverschlechternden Aspekts nach langen Mischzeiten sind die Abb. 5.124 und Abb. 5.125 beispielhaft dargestellt. Dabei zeigt Abb. 5.124 die Adsorbate des Fließregulierungsmittels mit einer Größe der Primärpartikel von 31 nm auf der Oberfläche eines Maisstärkekorns mit vielen Vertiefungen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die einzelnen Adsorbate weitgehend zerteilt sind. Ein Großteil von ihnen befindet sich innerhalb zahlreicher Oberflächenkavitäten. Mit zunehmender Mischzeit werden die Adsorbate sukzessive in diese Kavitäten „geschoben“ (weiß umrandet). Eine Adsorbatübertragung wird dadurch unwahrscheinlicher, da der Kontakt zu einem anderen Trägerpartikel stark eingeschränkt ist. Die Adsorbate lagern sich mit zunehmender Mischzeit zunächst in der Randlage der Kavitäten ein, später auch, je nach Größe der Vertiefung, auf deren Grund. Abb. 5.125 gibt den entsprechenden Sachverhalt für eine Größe der Primär-

partikel des Fließregulierungsmittels von 100 nm wieder. Aufgrund des größeren Durchmessers der Primärpartikel ist ihre Einlagerung in die vorhandenen Vertiefungen deutlicher zu erkennen. Es wird ersichtlich, dass diese eingelagerten Adsorbate des Fließregulierungsmittels nicht mehr als Abstandshalter zwischen zwei Trägerpartikeln fungieren können. Ihre fließregulierende Wirkung geht somit analog mit ihrem vermehrten „Verschwinden“ in konkaven Arealen verloren (Abb. 5.125 weiß umrandet).

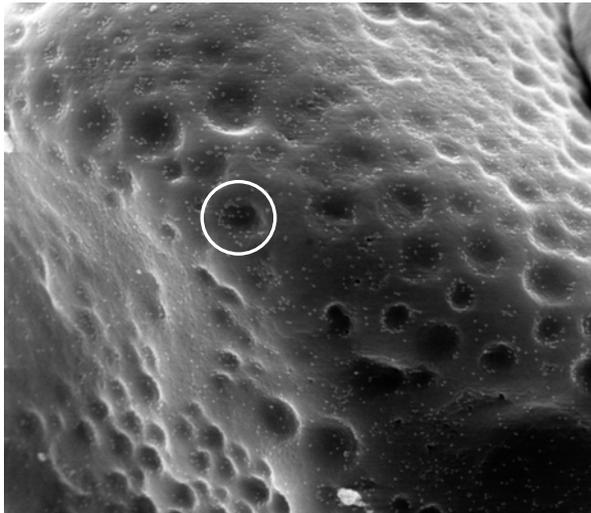


Abb. 5.124: REM, binäre Maisstärkemischung mit Kieselsäure (0,75 %, 31 nm), Mischzeit 1440 min, Vergrößerung 10.000fach

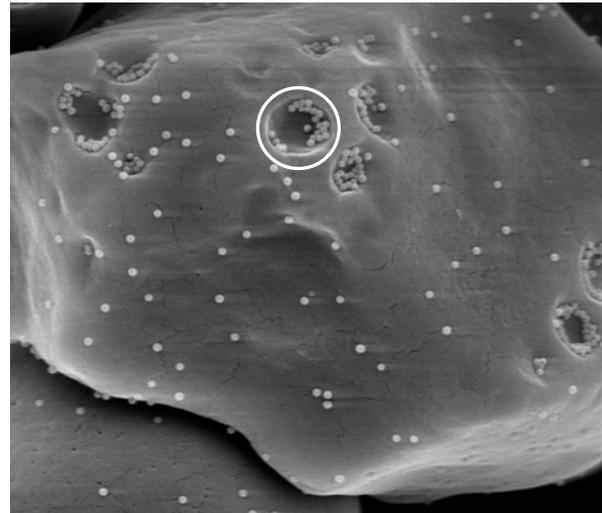


Abb. 5.125: REM, binäre Maisstärkemischung mit Kieselsäure (0,75 %, 100 nm), Mischzeit 1440 min, Vergrößerung 10.000fach

Der beschriebene Effekt spielt bei Maisstärke als Trägermaterial eine eher untergeordnete Rolle, da Maisstärkekörner überwiegend rund und nahezu glatt sind. Bei nicht-idealen Schüttgütern, wie beispielsweise Lactose, ist der Anteil an Oberflächenkavitäten im Vergleich zur Maisstärke stark erhöht. Hier steigt der Anteil an Fließregulierungsmittel, der nach langen Mischzeiten in diese Kavitäten geschoben wird.

Zusammenfassend kann der Einfluss der folgenden drei Faktoren für eine Fließverschlechterung nach langen Mischzeiten verantwortlich gemacht werden:

- Filmbildung
- Unterschreiten einer optimalen Adsorbatgröße
- Verlust an Fließregulierungsmittel durch Einlagerung in Kavitäten auf der Oberfläche der Trägerpartikel

5.4.4 Einfluss der Konzentration des Fließhilfsmittels

In Kapitel 5.4.3 wurden die Auswirkungen der Mischzeit bei gleichbleibender Konzentration des Fließregulierungsmittels untersucht. Im Weiteren wurde der Einfluss der Konzentration des Fließregulierungsmittels bei gleichbleibender halbstündiger Mischdauer mit der Modellsubstanz Maisstärke bezüglich der Zugspannung und der Porosität betrachtet. In der praktischen Anwendung finden häufig Konzentrationen des Fließregulierungsmittels im Bereich von 0,5 % - 3,0 % Verwendung [144,145]. Diese Angaben beruhen jedoch lediglich auf unsystematischen Versuchsbeobachtungen, welche differierende Schüttguteigenschaften gänzlich vernachlässigen.

Für eine umfassende Übersicht wurden zu jeder untersuchten Primärpartikelgröße jeweils sechs unterschiedliche Konzentrationen im Bereich von 0,5 % - 4,0 % getestet. Im Vergleich zu den Zugspannungswerten der binären Mischungen sind die Werte der reinen Maisstärke und des Fließregulierungsmittels aufgeführt.

5.4.4.1 Zugspannung und Porosität der Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,5 % bis 4,0 %)

Zur vergleichsweise relativ hohen Zugspannung der reinen Maisstärke ($\sigma = 71,8 \text{ Pa}$) liegen die Zugspannungswerte für die untersuchten Silica ($\sigma = 12,4 \text{ Pa}$ bis $16,9 \text{ Pa}$) recht niedrig. Die Messwerte der Kieselsäuren bewegen sich in engem Rahmen und lassen keine Korrelation mit der Primärpartikelgröße erkennen (Abb. 5.126).

Bereits Anstett [53] und Meyer [5] untersuchten

binäre Mischungen bestehend aus Maisstärke und kommerziellen Fließregulierungsmitteln in unterschiedlichen Konzentrationen. Ergebnis dieser Untersuchungen war zunächst eine größere Reduktion der Zugspannung analog zum steigenden prozentualen Zusatz des Fließregulierungsmittels. Diese Zugspannungsabnahme konnte jedoch ab einem definierten Minimum nicht mehr unterschritten werden. Bei weiterer Fließregulierungsmittelzugabe wurde sogar ein Wiederansteigen der Zugspannung beobachtet.

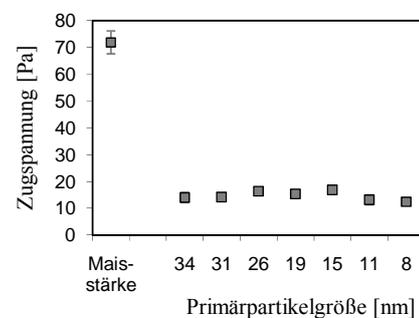


Abb. 5.126: Zugspannung reiner Kieselsäuren in Abhängigkeit von ihrer Primärpartikelgröße

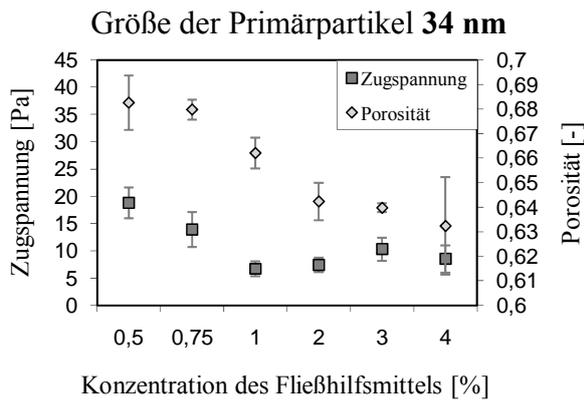


Abb. 5.127: Zugspannung und Porosität für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (34 nm) in unterschiedlichen Konzentrationen, Mischzeit 30 min

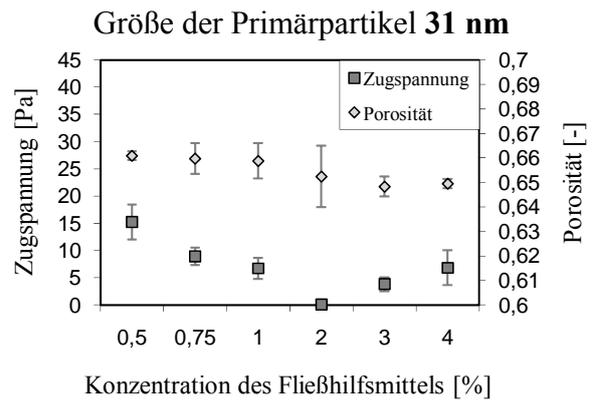


Abb. 5.128: Zugspannung und Porosität für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (31 nm) in unterschiedlichen Konzentrationen, Mischzeit 30 min

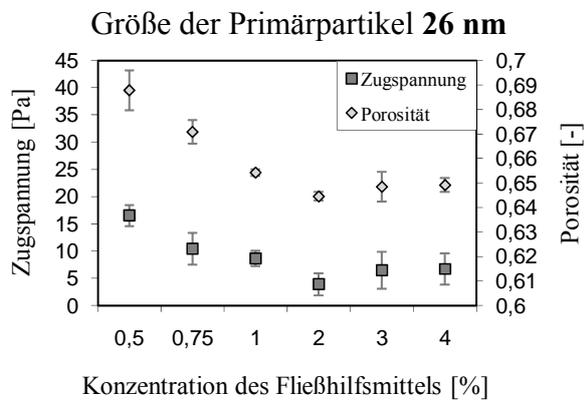


Abb. 5.129: Zugspannung und Porosität für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (26 nm) in unterschiedlichen Konzentrationen, Mischzeit 30 min

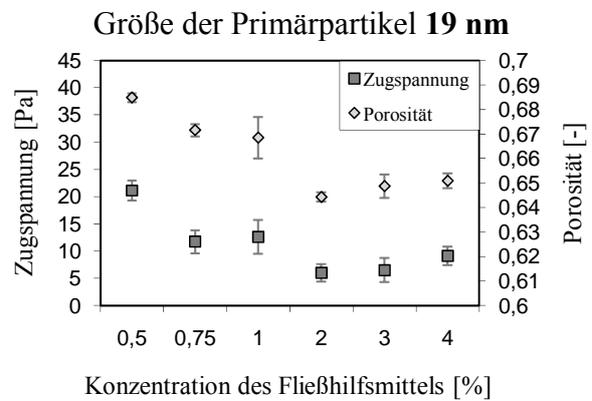


Abb. 5.130: Zugspannung und Porosität für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (19 nm) in unterschiedlichen Konzentrationen, Mischzeit 30 min

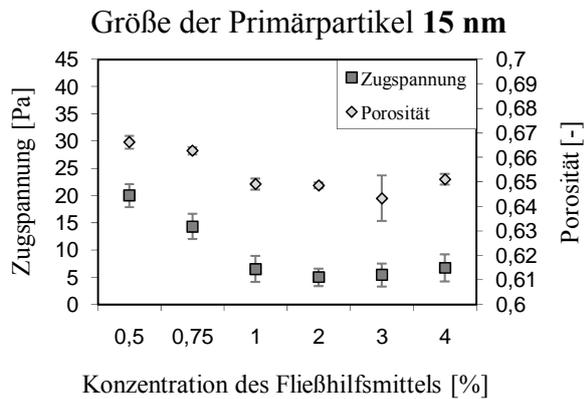


Abb. 5.131: Zugspannung und Porosität für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (15 nm) in unterschiedlichen Konzentrationen, Mischzeit 30 min

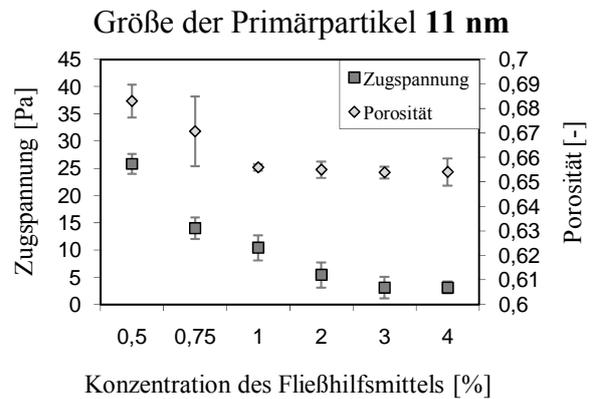


Abb. 5.132: Zugspannung und Porosität für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (11 nm) in unterschiedlichen Konzentrationen, Mischzeit 30 min

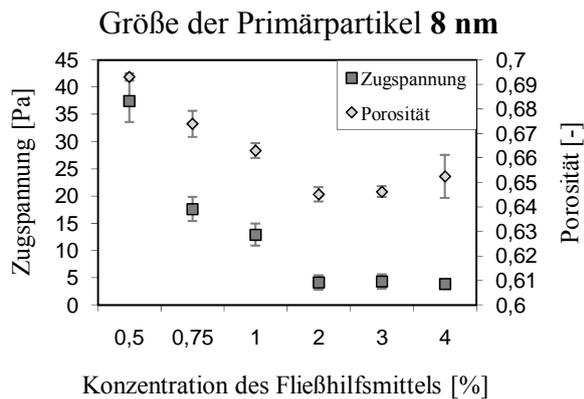


Abb. 5.133: Zugspannung und Porosität für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (8 nm) in unterschiedlichen Konzentrationen, Mischzeit 30 min

Die Abb. 5.127 bis Abb. 5.133 sollen Aufschluss über den Zusammenhang zwischen Zugspannung, Porosität, Konzentration und Größe der Primärpartikel des Fließregulierungsmittels geben (R-Tab. 16.1 bis 17.7).

Die Auswertung der Diagramme liefert vergleichbare Ergebnisse, wie bereits von Anstett [53] und Meyer [5] beschrieben. Anfänglich erfolgte mit zunehmender Konzentration des Fließregulierungsmittels eine stetige Fließverbesserung. Dies galt für alle eingesetzten Größen der Primärpartikel und wurde durch abnehmende Zugspannungs- und Porositätswerte belegt. War das Optimum bei einer definierten Konzentration erreicht, ließ sich ein bestimmter Trend im Zusammenhang mit der Größe der Primärpartikel des Fließregulierungsmittels ausmachen: Je größer die Primärpartikel des untersuchten Fließregulierungsmittels, desto schneller erfolgte ein Wiederanstieg der Zugspannung. Für die beiden kleinsten Primärpartikeln von 8 nm und 11 nm war selbst bei den höchsten Konzentrationen von 3,0 % und 4,0 % keinerlei Zunahme der Zugspannung zu verzeichnen. Die Porosität verlief ähnlich der Zugspannung, unterlag aber stärker geringfügigen Abweichungen. Zum besseren Verständnis wurden ergänzend die Parameter Adsorbatanzahl und -durchmesser genauer untersucht.

5.4.4.2 Adsorbatanzahl und -durchmesser der Maistärke-Kieselsäure-Mischungen (0,5 % bis 4,0 %)

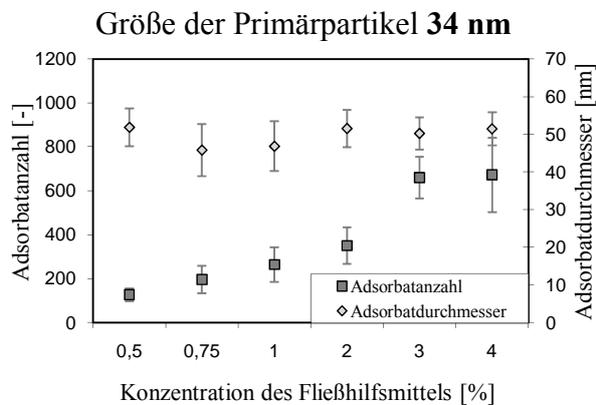


Abb. 5.134: Adsorbatanzahl und -durchmesser für binäre Maistärke-Kieselsäure-Mischungen (34 nm) in unterschiedlichen Konzentrationen, Mischzeit 30 min

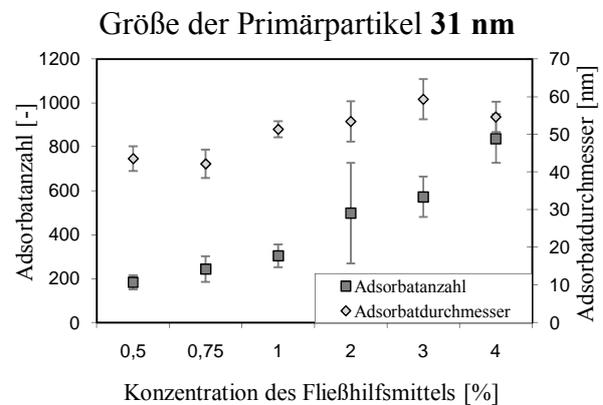


Abb. 5.135: Adsorbatanzahl und -durchmesser für binäre Maistärke-Kieselsäure-Mischungen (31 nm) in unterschiedlichen Konzentrationen, Mischzeit 30 min

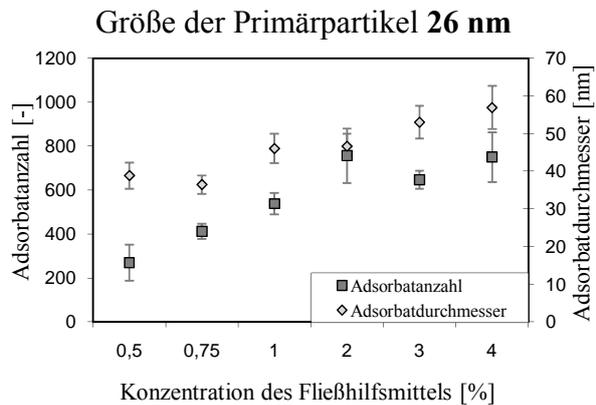


Abb. 5.136: Adsorbatanzahl und -durchmesser für binäre Maistärke-Kieselsäure-Mischungen (26 nm) in unterschiedlichen Konzentrationen, Mischzeit 30 min

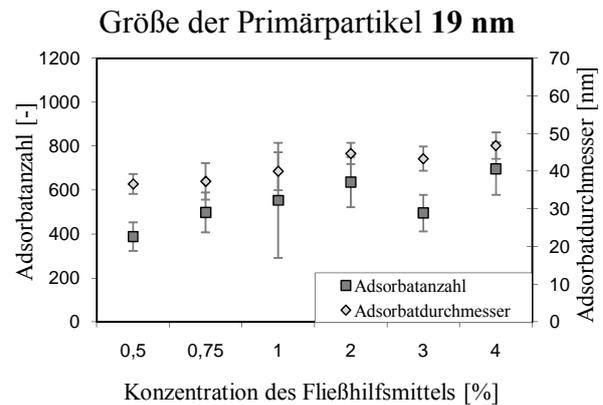


Abb. 5.137: Adsorbatanzahl und -durchmesser für binäre Maistärke-Kieselsäure-Mischungen (19 nm) in unterschiedlichen Konzentrationen, Mischzeit 30 min

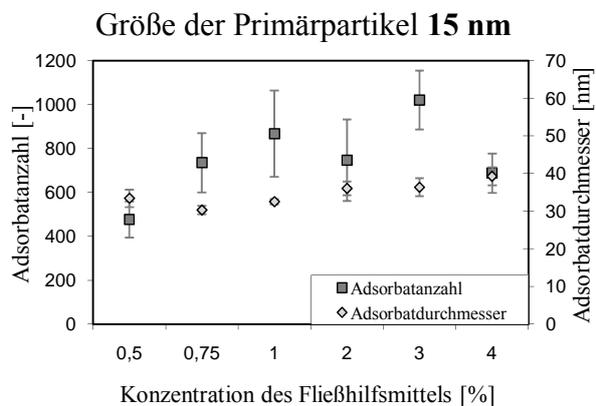


Abb. 5.138: Adsorbatanzahl und -durchmesser für binäre Maistärke-Kieselsäure-Mischungen (15 nm) in unterschiedlichen Konzentrationen, Mischzeit 30 min

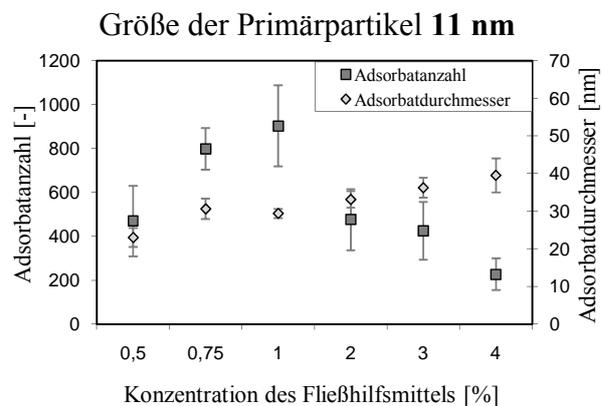


Abb. 5.139: Adsorbatanzahl und -durchmesser für binäre Maistärke-Kieselsäure-Mischungen (11 nm) in unterschiedlichen Konzentrationen, Mischzeit 30 min

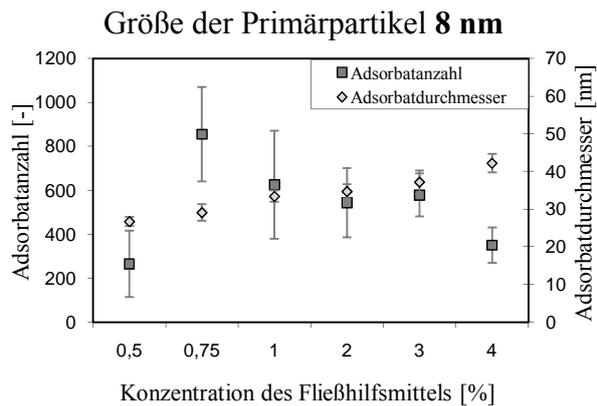


Abb. 5.140: Adsorbatanzahl und -durchmesser für binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (8 nm) in unterschiedlichen Konzentrationen, Mischzeit 30 min

Die Abb. 5.134 bis Abb. 5.140 zeigen die Adsorbatanzahl und -durchmesser für die untersuchten Fließregulierungsmittel mit unterschiedlichen Durchmessern und Konzentrationen der Primärpartikel (R-Tab. 18.1 bis 19.7). Für alle Größen der Primärpartikel nahmen die Durchmesser der Adsorbate mit steigender Konzentration zu. Je höher der Anteil an Fließregulierungsmittel war, desto ungenügender erfolgte die Zerteilung der Agglomerate der Nanopartikel während des halbstündigen Mischprozesses. Im Gegensatz hierzu wurden geringe Zusätze des Fließregulierungsmittels ausreichend zerkleinert, der Durchmesser der Adsorbate auf der Oberfläche der Maisstärke war somit geringer. Der Effekt der Vergrößerung der Adsorbate mit zunehmender Konzentration wurde mit abnehmender Größe der Primärpartikel des Fließregulierungsmittels ausgeprägter. Hierin liegt die Erklärung für die Zugspannungsmessungen mit unterschiedlichem prozentualen Zusatz an Fließregulierungsmittel (Abb. 5.127 bis Abb. 5.133). Werden die Agglomerate mit den kleineren Primärpartikeln in geringerem Ausmaß zerkleinert, bleiben sie ausreichend groß um als Abstandhalter zu fungieren. Die erhaltenen Zugspannungswerte sind also die unmittelbare Folge der Adsorbategröße.

Betrachtet man die Adsorbatanzahl, ist festzuhalten: Für Größen der Primärpartikel von 34 nm bis 19 nm ließ sich bei einer steigenden Konzentration des Fließregulierungsmittels eine stetige Zunahme der Anzahl der Adsorbate erkennen. Beim Übergang zu kleineren Primärpartikeln war mit zunehmender Konzentration ein Wiederabsinken der Adsorbatanzahl festzustellen. Die Anzahl nahm durch einen steigenden Durchmesser der Adsorbate ab. Ferner muss darauf hingewiesen werden, dass kleinste Adsorbate nicht detektiert werden konnten. Genaueren Aufschluss wird im Folgenden die Auswertung der REM-Aufnahmen bringen.

Diese Versuchsreihe zeigt deutlich, dass bei der Wahl der Konzentration eines Fließregulierungsmittels auch dessen Beschaffenheit berücksichtigt werden muss. Ein zu hoher Anteil an Fließregulierungsmittel kann den Pulverfluss verschlechtern anstatt eine Fließverbesserung herbeizuführen. Das beste Ergebnis bezüglich des Zugspannungswertes wurde für einen 2,0 %igen Zusatz der Kieselsäure mit einem Durchmesser der Primärpartikel von 31 nm erzielt. Deshalb sind beispielhaft die relevanten Werte (Tab. 5.20) und REM-Aufnahmen (Abb. 5.141 bis Abb. 5.146) für diese Größe der Primärpartikel aufgeführt.

Tab. 5.15: Werte für binäre Maisstärkemischungen mit diversen Kieselsäurekonzentrationen mit 31 nm großen Primärpartikeln, Mischzeit 30 min

Konzentration [%]	Adsorbatanzahl/16 μm^2	Adsorbatdurchmesser [nm]	Oberflächenbelegung [%]	Zugspannung [Pa]
0,5	183 \pm 32	43 \pm 3	1,8 \pm 0,3	15,2 \pm 3,2
0,75	244 \pm 58	42 \pm 4	2,5 \pm 0,8	8,9 \pm 1,6
1,0	304 \pm 51	51 \pm 2	4,5 \pm 0,8	6,7 \pm 1,9
2,0	498 \pm 228	53 \pm 5	8,4 \pm 3,3	0,1 \pm 0,5
3,0	572 \pm 91	59 \pm 5	13,5 \pm 1,4	3,8 \pm 1,3
4,0	837 \pm 111	55 \pm 4	17,9 \pm 1,9	6,8 \pm 3,2

Das ausgewählte Beispiel zeigt, wie die Anzahl der Adsorbate pro Auszählfeld mit steigender Konzentration des Fließregulierungsmittels zunimmt. Auch der Adsorbatdurchmesser steigt tendenziell mit zunehmender Konzentration des Fließregulierungsmittels. Mit einer Zunahme der Adsorbatanzahl und des -durchmessers nimmt auch die prozentuale Oberflächenbelegung zu. Die Zugspannungswerte hingegen weisen einen abweichenden Verlauf auf. Zu Beginn erfolgt ein starkes Absinken der Zugspannung. Mit einem Fließregulierungsmittelzusatz von 2,0 % finden die Werte ihr Minimum mit 0,1 Pa (Tab. 5.20, fett gedruckt). Bei weiterer Zugabe an Fließregulierungsmittel kommt es zur Fließverschlechterung.

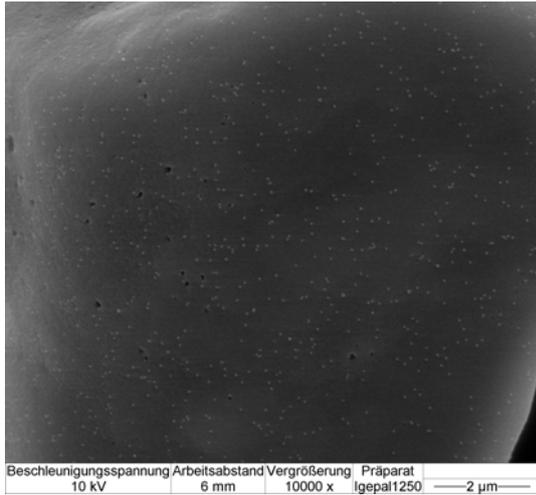


Abb. 5.141: REM, Maisstärke mit 0,5 % Silica (31 nm), Mischzeit 30 min, Vergrößerung 10.000fach

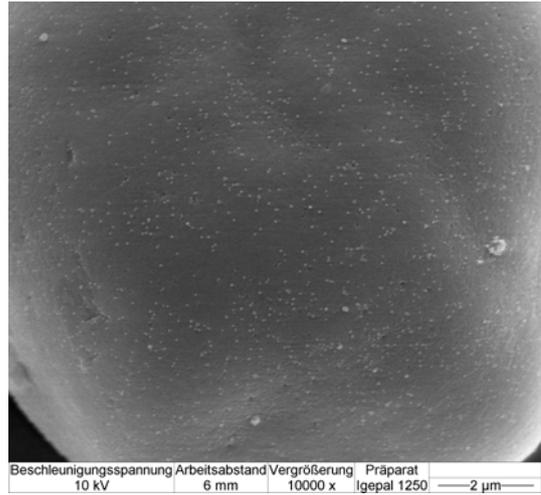


Abb. 5.142: REM, Maisstärke mit 0,75 % Silica (31 nm), Mischzeit 30 min, Vergrößerung 10.000fach

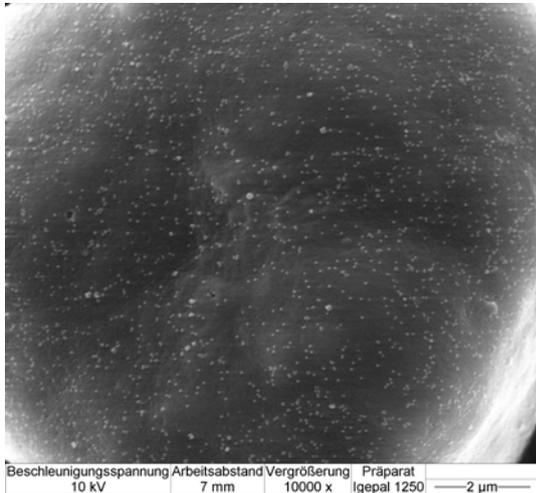


Abb. 5.143: REM, Maisstärke mit 1,0 % Silica (31 nm), Mischzeit 30 min, Vergrößerung 10.000fach

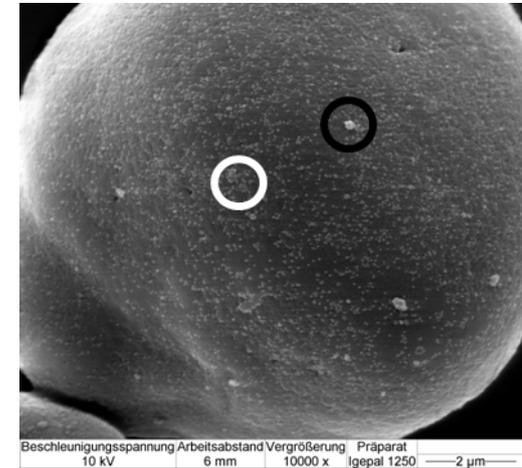


Abb. 5.144: REM, Maisstärke mit 2,0 % Silica (31 nm), Mischzeit 30 min, Vergrößerung 10.000fach

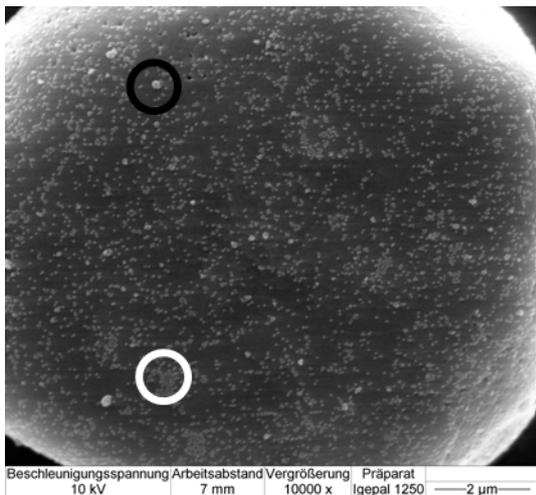


Abb. 5.145: REM, Maisstärke mit 3,0 % Silica (31 nm), Mischzeit 30 min, Vergrößerung 10.000fach

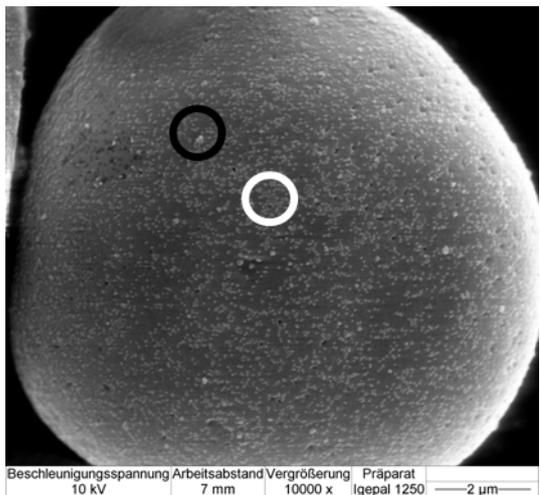


Abb. 5.146: REM, Maisstärke mit 4,0 % Silica (31 nm), Mischzeit 30 min, Vergrößerung 10.000fach

Die REM-Aufnahmen (Abb. 5.141 bis Abb. 5.146) zeigen deutlich, dass die größeren Durchmesser der Adsorbate bei einem hohen Zusatz an Fließregulierungsmittel nicht die einzigen Gründe für eine Verschlechterung der Fließfähigkeit sind. Bereits bei einem 2,0 %igen Zusatz lassen sich vereinzelt Anfänge der Filmbildung (Abb. 5.144 bis Abb. 5.146, weiß umrandet) erkennen. Durch den erhöhten Zusatz an Fließregulierungsmittel tritt die in Kapitel 5.5.3 beschriebene Filmbildung bereits nach einer kurzen Mischzeit von 30 min auf. Die Partikel des Fließregulierungsmittels liegen nicht mehr separat sondern in kleinen Zusammenschlüssen nebeneinander auf der Oberfläche der Trägerpartikel vor. Im Gegensatz dazu sind jedoch auch vermehrt unzureichend zerteilte Agglomerate des Fließregulierungsmittels (Abb. 5.144 bis Abb. 5.146, schwarz umrandet) zu erkennen. Wird die Konzentration des Fließregulierungsmittels nun sukzessive gesteigert, treten in zunehmendem Maße „Filmbildungsherde“ neben größeren Agglomeraten auf. Bei einem Zusatz des Fließregulierungsmittels von 4,0 % ist die Filmbildung durch nebeneinander vorliegende Nanopartikel und kleinste Nanopartikelagglomerate bereits sehr weit fortgeschritten. Zudem liegen etliche Adsorbate des Fließregulierungsmittels auf der Oberfläche der Maisstärke vor, die unzureichend zerkleinert sind (Abb. 5.146).

Für einen guten Pulverfluss ist deshalb der geeignete prozentuale Zusatz an Fließregulierungsmittel entscheidend, da eine unangemessene Steigerung des Anteils des Fließregulierungsmittels durch Filmbildung und eingeschränkte Zerteilung der Adsorbate sogar fließverschlechternd wirken kann.

5.4.5 Prämixe

Bereits Leutner [143], Weber [114] und Müller [95] untersuchten den Einsatz sogenannter Prämixe. Durch einen Prämix, der eine binäre Mischung aus Trägermaterial und vorzerkleinerten Adsorbaten des Fließregulierungsmittels darstellt, soll eine Verkürzung der Mischzeit erreicht werden. Alle drei Autoren verwendeten Maisstärke als Schüttgut, um diverse Fließregulierungsmittel zu zerkleinern, bevor dieser Prämix anschließend mit reiner Maisstärke [114], Hoechst Wachs C Mikropulver[®] (weiches Schüttgut) [95], oder Lactose (nicht-ideales Schüttgut) [143] gemischt wurde. In sämtlichen Untersuchungen wurde sowohl eine gute Vorzerteilung als auch eine anschließende gute Übertragung der Agglomerate des Fließregulierungsmittels festgestellt.

Weiterführende Untersuchungen gehen auf die Aspekte der Größe der Primärpartikel und der Konzentration des eingesetzten Fließregulierungsmittels ein. Deshalb wurden zwei unter-

schiedliche Größen der Primärpartikel ausgewählt. Zum einen 31 nm, da sich mit dieser Größe bei dem Schüttgut Maisstärke die beste Verbesserung der Fließfähigkeit erreichen ließ. Zum anderen 8 nm um gängigen industriell hergestellten Produkten nahezukommen. Zudem wurden unterschiedlich konzentrierte Prämixe betrachtet.

Tab. 5.16: Eingesetzte Prämixe, Mischzeit jeweils 30 min, Trägermaterial Maisstärke

Prämix 1	Prämix 2	Prämix 3	Prämix 4	Prämix 5	Prämix 6
Silica 31 nm: 1,0 %	Silica 31 nm: 1,5 %	Silica 31 nm: 3,0 %	Silica 8 nm: 1,0 %	Silica 8 nm: 1,5 %	Silica 8 nm: 3,0 %

Die in Tab. 5.21 aufgeführten Prämixe wurden in unterschiedlichen Anteilen mit reiner Maisstärke vermischt, um jeweils eine finale Konzentration des Fließregulierungsmittels von 0,75 % zu erhalten. Die Ansätze wurden anschließend 1 min, 6 min und 10 min gemischt. Ein besonderer Untersuchungsaspekt war der Einfluss der Größe der Primärpartikel und die Konzentration des Fließregulierungsmittels im Prämix.

- Prämix 1 und 4:

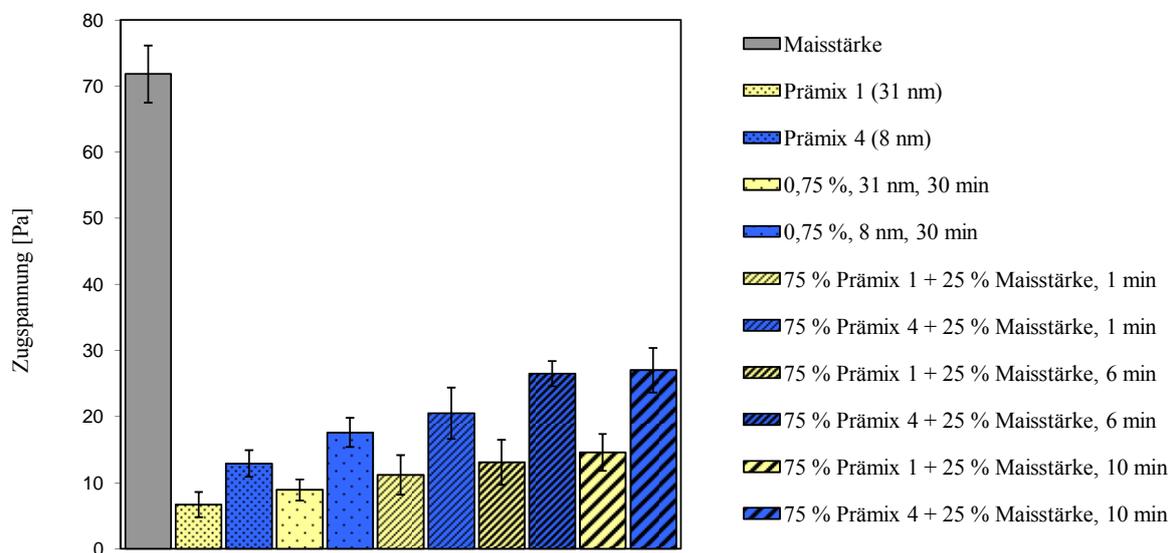


Abb. 5.147: Zugspannungsergebnisse der Prämix-Versuche mit 1,0 % Fließregulierungsmittel

Der Vergleich der Prämix-Versuche mit 1,0 % Fließregulierungsmittel der 8 nm und 31 nm großen Primärpartikel ist in Abb. 5.147 gezeigt. Links im Diagramm ist die Zugspannung der reinen Maisstärke aufgetragen, direkt daneben die Zugspannungswerte der Prämixe 1 und 4.

Wie erwartet, lieferte der Prämix 1 mit einer Größe der Primärpartikel von 31 nm den niedrigeren Zugspannungswert. Bereits in Kapitel 5.4.4 konnte gezeigt werden, dass mit dem Fließregulierungsmittel der Primärpartikelgröße 8 nm sehr kleine Adsorbate erhalten werden, die die Zugspannung in geringerem Umfang absenkten. Analog hierzu sind die Ergebnisse der jeweiligen 0,75 %igen direkten Mischung, die als Vergleichswerte aufgeführt sind.

Werden die Prämixe 1 und 4 mit jeweils einem Viertel reiner Maisstärke für 1 min, 6 min und 10 min gemischt, stiegen die Zugspannungswerte mit länger werdender Mischzeit an. Für beide untersuchten Größen der Primärpartikel galt hierbei ein vergleichbares Verhältnis. Die zugegebene Maisstärke zerteilte die Adsorbate sukzessive, so dass Durchmesser der Adsorbate unterhalb des optimalen Bereichs erreicht wurden.

• Prämix 2 und 5:

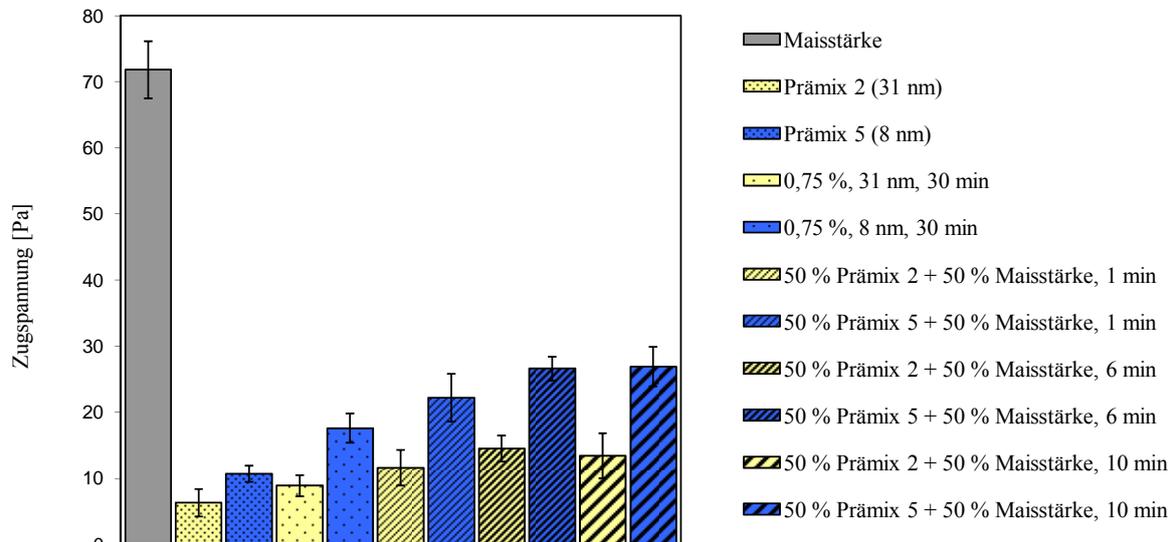


Abb. 5.148: Zugspannungsergebnisse der Prämix-Versuche mit 1,5 % Fließregulierungsmittel

Abb. 5.148 entspricht im Aufbau der Abb. 5.147. Die Abb. 5.148 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen mit den 1,5 %igen Prämixen. Zwischen den zwei untersuchten Größen der Primärpartikel kann ein entsprechender Zusammenhang wie in Abb. 5.147 hergestellt werden. Das Fließregulierungsmittel mit den kleineren Primärpartikeln setzte die Zugspannung der Maisstärke nicht so weit herab, wie das Fließregulierungsmittel mit 31 nm großen Primärpartikeln. Zudem war für eine Größe der Primärpartikel von 8 nm ebenfalls eine Fließverschlechterung mit zunehmender Mischzeit festzustellen. Dieser Effekt war bei den 31 nm großen Primärpartikeln weniger ausgeprägt. Hier scheinen die Adsorbate in geringerem Umfang vorzerkleinert worden zu sein.

• Prämix 3 und 6:

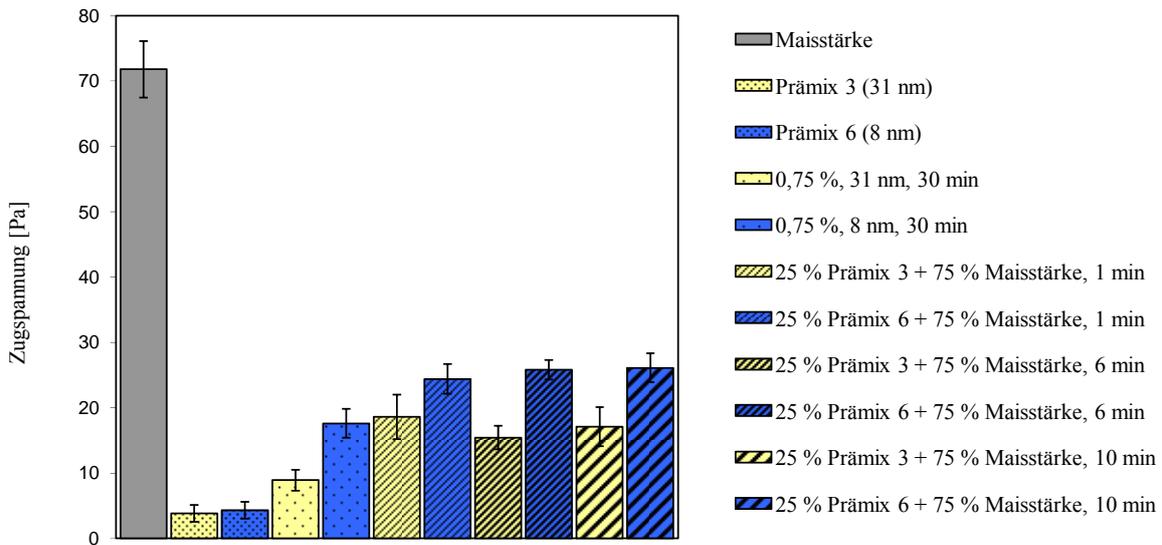


Abb. 5.149: Zugspannungsergebnisse der Prämix-Versuche mit 3,0 % Fließregulierungsmittel

Die Ergebnisse der Abb. 5.149 zeigen Abweichungen von den Abbildungen, die mit den 1,0 % und 1,5 %igen Prämixen erhalten wurden. Wird ein 3,0 %iger Prämix (Primärpartikelgröße 31 nm) gewählt, verbessert sich die Fließfähigkeit sogar geringfügig mit zunehmender Mischzeit. Diese Feststellung ergänzt sich mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.4.4. Hier wurde bereits festgestellt, dass bei Konzentrationen des Fließregulierungsmittels von über 2,0 % die Agglomerate der Nanopartikel unzureichend zerteilt wurden. Wurden diese Prämixe mit reiner Maisstärke gemischt, kam es zu einer weiteren Zerteilung der Agglomerate, die zu einer Reduktion der Zugspannung führte. Bei einer Unterschreitung der optimalen Adsorbatgröße nahm die Zugspannung jedoch bei längerer Mischdauer wieder zu. Wurde das Fließregulierungsmittel mit 8 nm großen Primärpartikeln eingesetzt, fand keine Fließverbesserung sondern eine geringfügige Verschlechterung mit zunehmender Mischdauer statt. Auch mit steigender Konzentration konnte hier der optimale Adsorbatdurchmesser nicht erreicht werden.

Zur besseren Übersicht sind in den folgenden Abbildungen (Abb. 5.150 und Abb. 5.151) die beiden untersuchten Primärpartikelgrößen getrennt aufgeführt. Die Prämix-Versuche mit 31 nm großen Primärpartikeln sind in Abb. 5.150 abgebildet, in Abb. 5.151 diejenigen Versuche mit den 8 nm großen Primärpartikeln.

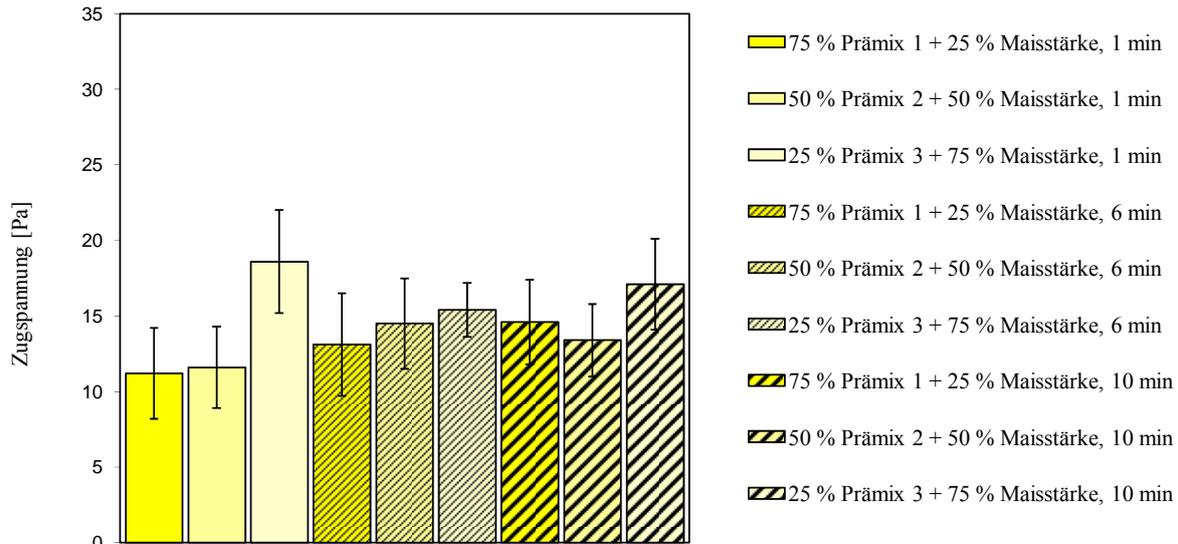


Abb. 5.150: Zugspannungsergebnisse der Prämix-Versuche, 31 nm große Primärpartikel

Abb. 5.150 zeigt zusammenfassend die 1 min, 6 min und 10 min Mischungen der Prämixe 1 bis 3. Je höher konzentriert der Prämix und somit auch je größer der Anteil reiner Maisstärke in der Mischung ist, desto schlechter war die Fließfähigkeit bei gleicher Mischdauer. Insgesamt ließ sich eine Tendenz zur Verschlechterung der Fließfähigkeit mit zunehmender Mischdauer erkennen. Der 1,0 %ige Prämix (Prämix 1), welcher 1 min lang mit reiner Maisstärke gemischt wurde, lieferte das beste Ergebnis bezüglich der Reduktion der Zugspannung. Durch den hohen Prämixanteil in der Mischung stieg die Wahrscheinlichkeit der Übertragung von Adsorbaten. Die kurze Mischzeit gewährleistete zudem, dass die Adsorbate nicht zu sehr zerkleinert wurden.

In Abb. 5.151 sind die Ergebnisse für 8 nm große Primärpartikel aufgeführt. Bei den 1 min Mischungen ließen sich noch deutliche Unterschiede erkennen. Je geringer der Prämixanteil war, desto höher wurden die erhaltenen Zugspannungswerte. Bei der Betrachtung der 6 min und 10 min Mischungen waren kaum Unterschiede zu erkennen. Sie lagen mit kleinsten Abweichungen auf dem gleichen Zugspannungsniveau. Da bei kleineren Primärpartikeln die Adsorbatanzahl wesentlich größer ist, kann schon durch kurzes Mischen eine ausreichende und gleichmäßige Verteilung erreicht werden. Konzentrationsunterschiede der Prämixe fallen nur bei kurzem Mischen von einer Minute ins Gewicht.

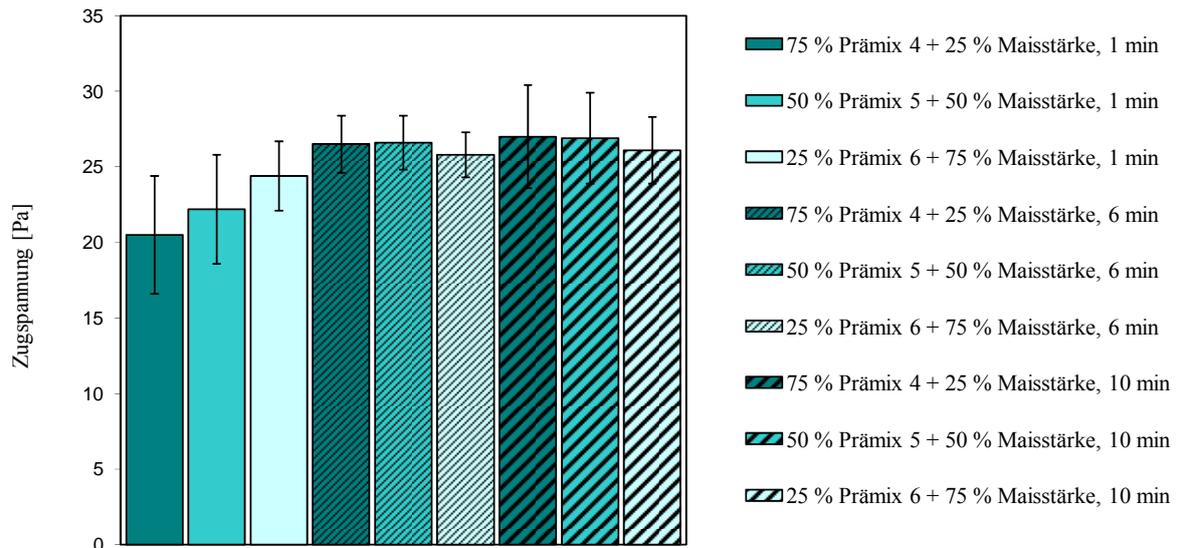


Abb. 5.151: Zugspannungsergebnisse der Prämix-Versuche, Primärpartikelgröße **8 nm**

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Größe der Primärpartikel bei der Verwendung von Prämixen eine wichtige Rolle spielt, da sie sich direkt auf zugspannungsbeeinflussende Parameter wie die Adsorbatgröße und -anzahl auswirkt.

Prämixe sollten den Untersuchungen zu Folge in möglichst hohem Anteil verwendet werden um eine schnelle Verteilung in der Mischung zu gewährleisten. Zudem sollte beachtet werden, dass eine optimal gewählte Vormischdauer, die zuvor ermittelt werden muss, in Anpassung an das jeweils verwendete Fließregulierungsmittel eingehalten wird. Denn wird diese zu lange gewählt, wird die optimale Größe der Agglomerate bereits durch das Vormischen bei der Herstellung des Prämixes unterschritten. Ist dies der Fall, führt jedes weitere Mischen zu einer Verschlechterung der Fließfähigkeit. Eine Fließverbesserung kann ab diesem Punkt nicht mehr erreicht werden.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten tiefere Erkenntnisse über die Fließregulierung kohäsiver Schüttgüter mit hochdispersen Kieselsäuren gewonnen werden. Einflussfaktoren sowohl des Schüttguts als auch des Fließregulierungsmittels auf den Fließregulierungsprozess wurden geprüft.

Als Schüttgüter wurden die Modellsubstanzen Maisstärke und Lactose ausgewählt. Die Charakterisierung der beiden Substanzen bestätigte jeweils typische Eigenschaften. Maisstärke entspricht mit den überwiegend kugelförmigen, glatten Partikeln und einer engen Korngrößenverteilung den Kriterien eines idealen Schüttguts. Lactose hingegen zeigt mit stark strukturierten, keilförmigen Partikeln und einer sehr breiten Korngrößenverteilung charakteristische Eigenschaften eines nicht-idealen Schüttguts.

Ziel der vorliegenden Arbeit war zu klären, ob Anteile des Fließregulierungsmittels beim Mischen mit einem nicht-idealen Schüttgut wirkungslos in dessen Oberflächenkavitäten eingelagert werden. Wirkungslos bedeutet, dass Partikel des Fließregulierungsmittels zwar an die Oberfläche der Trägerpartikel adsorbiert sind, aber nicht in der Lage sind, als Abstandshalter zwischen zwei Lactosepartikeln zu fungieren. Dieses wirkungslose Fließregulierungsmittel trägt somit nicht zu einer Haftkraftreduktion zwischen den einzelnen Schüttgutpartikeln bei und optimiert den Schüttgutfluss nicht. Zur Klärung dieser Fragestellung wurden Lactosefraktionen mit unterschiedlicher Oberflächenrauheit hergestellt. Die Rauheit der Lactoseoberfläche wurde mittels konfokaler Laser Scanning Mikroskopie quantifiziert. Nach dem Mischen mit AEROSIL® 200 wurde die Fließregulierung durch Messungen mit einem Zugspannungstester beurteilt. Dabei wurde eine Steigerung der absoluten Fließverbesserung mit sinkender Oberflächenrauheit der Lactosefraktionen nachgewiesen. Demnach sinkt der Anteil an wirkungslosem Fließregulierungsmittel mit abnehmender Oberflächenrauheit der Lactose. Ein höherer Anteil des AEROSIL® 200 kann als Abstandshalter zwischen den einzelnen Lactosepartikeln fungieren und somit eine Fließverbesserung bewirken. Die Auswertung des Wiederanstiegs der Zugspannung nach längeren Mischzeiten lieferte eine weitere wichtige Erkenntnis. Da der Wiederanstieg durch eine zu weitreichende Adsorbaterkleinerung bedingt ist und umso früher einsetzt, je niedriger die Oberflächenrauheit ist, kann zusammenfassend festgehalten werden: Je glatter eine Schüttgutoberfläche ist, desto besser werden Adsorbate des Fließregulierungsmittels beim Mischen zerkleinert.

Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Beurteilung eines möglichen Einflusses der Größe der Primärpartikel eines Fließregulierungsmittels auf dessen Potenz.

Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit Kieselsäure-Nanopartikel synthetisiert, die sich lediglich in ihren Primärpartikelgrößen unterscheiden. Als einheitliche Synthesemethode wurde der Sol-Gel-Prozess im kompartimentierten System einer W/O-Mikroemulsion gewählt. Dabei bilden die kleinsten Wassertröpfchen (< 200 nm) den Reaktionsraum für die Synthese der Kieselsäure-Nanopartikel. Durch Verwendung zweier Tenside und unter Festlegung des jeweiligen Wasser-Tensid-Molverhältnisses wurde direkt die Tröpfchengröße der inneren Phase und somit indirekt die Größe der entstehenden Kieselsäurepartikel beeinflusst. Wie transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, wurden durch diese Einstellungen prozesssicher diskrete, sphärische und in einem Größenbereich von 8 nm bis 100 nm einheitlich große Kieselsäure-Nanopartikel erhalten.

Um den Einfluss der Primärpartikelgröße zu prüfen, wurden die Schüttgüter Maisstärke und Lactose mit jeweils 0,5 % der synthetisierten Kieselsäuren versetzt und 30 min gemischt. Die Beurteilung der Potenz der Fließregulierungsmittel erfolgte anhand von Zugspannungsmessungen. Optisch wurden die binären Mischungen durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen charakterisiert. Bei den Maisstärkemischungen wurden zusätzlich die Parameter Adsorbatanzahl, -durchmesser und Oberflächenbelegung unter Verwendung eines Bildanalyseprogramms ausgewertet.

Sowohl für das ideale als auch das nicht-ideale Schüttgut konnte eine eindeutige Korrelation zwischen der Primärpartikelgröße und der Potenz eines Fließregulierungsmittels festgestellt werden.

Für das ideale Schüttgut Maisstärke (Partikelgrößen-Median = $14,2 \mu\text{m}$) wurde, ausgehend von einer Primärpartikelgröße mit 100 nm, mit weiter abnehmender Primärpartikelgröße eine stetige Steigerung der Fließverbesserung verzeichnet. Bei einer Primärpartikelgröße von 30 nm war die Verbesserung des Fließens maximal, mit kleiner werdenden Primärpartikelgrößen verschlechterte sich die Fließfähigkeit wieder. Für die binäre Maisstärkemischung mit 30 nm Primärpartikelgröße betrug die Adsorbatanzahl ~ 200 pro $16 \mu\text{m}^2$ Auszählfeld. Der Adsorbatdurchmesser wurde zu ~ 50 nm ermittelt. Insgesamt konnte eine sehr gute Zerteilung der Adsorbate nachgewiesen werden, die nahe an die jeweiligen Primärpartikelgrößen heranreichte. Ausgehend von der medianen Partikelgröße der Maisstärke wurde anhand des Sandwich-Modells mit zentral gelagerter Rauheit für ein Haftkraftminimum ein Rauheitsdurchmesser von 12,4 nm berechnet. Der experimentell ermittelte Wert ist im Gegensatz hierzu erhöht und lässt sich durch die Abweichungen vom idealisierten Modell erklären.

Für das nicht-ideale Schüttgut ergaben sich abweichende Ergebnisse bei der Findung der optimalen Primärpartikelgröße des Fließregulierungsmittels. Bei Lactose (Partikelgrößen-Median = 30,5 μm) nahm über den kompletten Bereich der Primärpartikelgrößen die Fließverbesserung mit kleiner werdenden Primärpartikeln stetig zu. Die kleinsten Primärpartikel von 8 nm erzeugte somit die größte Verringerung der Zugspannung. Aufgrund der breiten Korngrößenverteilung enthält ein nicht-ideales Schüttgut einen hohen Anteil an Feinkorn. Für diesen Feinanteil, der stärker zur Kohäsion neigt, als der Grobkornanteil, werden kleinere optimale Rauheitsgrößen zur Fließregulierung benötigt. Dadurch lässt sich trotz des Partikelgrößen-Medians von 30,5 μm die höhere Potenz eines Fließregulierungsmittels mit nur 8 nm Primärpartikelgröße erklären.

Bei der Beurteilung der Fließregulierung anhand von Zugspannungsmessungen ergibt sich in Abhängigkeit von der Mischzeit ein charakteristischer Verlauf, der sich in drei Phasen untergliedert [5]. Die erste Phase umfasst ein starkes Absinken der Zugspannung. Darauf folgt die sogenannte Plateauphase, innerhalb derer sich die Zugspannungswerte nicht mehr signifikant ändern. Im Anschluss daran steigt die Zugspannung nach längeren Mischzeiten wieder an. Anhand sieben ausgewählter Primärpartikelgrößen im Bereich von 8 nm bis 34 nm wurde ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Größe der Primärpartikel des Fließregulierungsmittels und dem Verlauf der Zugspannung festgestellt. Die ~ 30 nm großen Primärpartikel konnten die Zugspannung am schnellsten und effektivsten senken, bei kleineren Primärpartikeln wurde die Absenkung der Zugspannung mit abnehmender Größe geringer. Für den Wiederanstieg der Zugspannung war ein eindeutiger Trend erkennbar: Je kleiner die Primärpartikel des Fließregulierungsmittels, desto früher und ausgeprägter setzte die Verschlechterung der Fließfähigkeit ein.

Für das Einsetzen einer Verschlechterung der Fließfähigkeit nach langen Mischzeiten existieren zwei unterschiedliche Erklärungsansätze. Meyer [5] beschrieb eine Filmbildung des Fließregulierungsmittels auf der Oberfläche der Trägerpartikel. Somit seien die Adsorbate des Fließregulierungsmittels nicht mehr in der Lage als Abstandhalter zur Haftkraftreduktion zwischen zwei Trägerpartikeln zu fungieren. Weber [114] hingegen machte eine Zerkleinerung der Adsorbate bis unterhalb einer optimalen Rauheitsgröße für einen Wiederanstieg der Zugspannung verantwortlich. Eigene Untersuchungen mit den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Kieselsäuren zeigten mithilfe rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen sowohl die Anfänge der Filmbildung als auch Adsorbate unterhalb der als optimal ermittelten Größe. Beides wirkt sich ab einem bestimmten Ausmaß (in Abhängigkeit von den Trägerpartikeln) fließverschlechternd aus. Es wurde nachgewiesen, dass es mit abnehmender Größe

der Primärpartikel des Fließregulierungsmittels verstärkt zur Filmbildung und Zerkleinerung der Adsorbate auf zu kleine Größen kommt. Zudem wurde eindeutig eine Einlagerung der Partikel des Fließregulierungsmittels in Oberflächenkavitäten bei langer Mischdauer erkannt. Mit zunehmender Mischdauer gehen somit vermehrt Adsorbate des Fließregulierungsmittels „verloren“ ohne als Abstandhalter zu wirken. Die Filmbildung, eine zu weitreichende Zerkleinerung der Adsorbate und ihre Einlagerung in Oberflächenkavitäten tragen also zusammen zu einer Verschlechterung der Fließfähigkeit bei langen Mischzeiten bei.

Der Einfluss der Primärpartikelgröße wurde auch am Beispiel sogenannter Prämixe untersucht. Durch einen Prämix sollen Agglomerate des Fließregulierungsmittels vorzerkleinert werden. Beim anschließenden Zumischen zu einem Pulver sollen sie die bereits zerteilten Adsorbate weitergeben und einen langen Mischprozess verkürzen. Hierzu wurden 31 nm und 8 nm große Primärpartikel mit Maisstärke vorgemischt und anschließend mit reiner Maisstärke vermengt. Zum einen wurde deutlich, dass ein niedrig konzentrierter Prämix, der in einem höheren Anteil im Vergleich zu einem hoch konzentrierten zugesetzt werden muss, die Adsorbate schneller weitergeben kann. Zum anderen wurden die Auswirkungen der Größe der Primärpartikel auf die Effizienz eines Prämixes erkennbar. Mit Prämixen mit 31 nm großen Primärpartikeln wurde eine bessere Fließfähigkeit bei der finalen Mischung erreicht. Bei den Mischungen mit 8 nm großen Primärpartikeln waren die Adsorbate schnell unterhalb einer geeigneten Größe und die Pulver somit „übermischt“.

In der vorliegenden Arbeit konnte somit der unterschiedliche Einfluss eines idealen und eines nicht-idealen Schüttguts auf den Prozess der Fließregulierung mit nanostrukturierten Kieselsäuren gezeigt werden. Demnach ist ein nicht-ideales Schüttgut weniger befähigt Agglomerate des Fließregulierungsmittels beim Mischprozess zu zerkleinern als ein ideales Schüttgut und kann aufgrund seiner Morphologie Anteile des Fließregulierungsmittels wirkungslos in seinen Oberflächenkavitäten einlagern.

Weitere Ergebnisse dieser Arbeit belegen die große Relevanz der Größe der Primärpartikel eines Fließregulierungsmittels auf seine Potenz. Die Auswahl eines Fließregulierungsmittels muss unter Beachtung seiner Primärpartikelgröße in Anpassung an die Beschaffenheit des Schüttguts erfolgen. Somit kann der Fließregulierungsprozess systematischer gestaltet werden.

In zukünftigen Untersuchungen wären eine Hydrophobisierung der synthetisierten Kieselsäure-Nanopartikel und der daraus resultierende Einfluss auf den Prozess der Fließregulierung interessant.

7 Summary

The intention of this work was a deeper scientific understanding of the flow regulation of cohesive bulk materials with highly dispersed silicas. The influences of the bulk material as well as of the flow regulating agent to the flow regulating process were examined.

As bulk model substances corn starch and lactose were chosen. The characterization of the two substances showed and confirmed in each case typical properties. With mainly spherical, smooth particles and a narrow particle size distribution corn starch is an ideal bulk material. Lactose however, with highly structured, wedge-shaped particles and a very wide particle size distribution, shows the characteristic properties of a non-ideal bulk material.

The first task was to determine whether units of the flow regulating agent, when mixed with a non-ideal bulk material, are stored non effectively within surface cavities. Non effectively means that particles of the flow regulator are adsorbed on the surfaces of carrier particles, but not in a position to act as a spacer between two lactose particles. This non effective flow regulator is not able to lead to a loss of adhesion between the individual particles in bulk material and therefore is unable to improve the flow of bulk material. To verify this hypothesis several fractions of lactose were prepared which differ in their surface roughness. The surface roughness of the lactose was quantified by confocal laser scanning microscopy. After mixing with AEROSIL[®] 200, the flow regulation was evaluated with a tensile strength tester. Thus an increase in absolute flow improvement with a decreasing surface roughness of the fractions of lactose was shown. According to that, the percentage of non effective flow regulator decreases with decreasing surface roughness of the lactose. More AEROSIL[®] 200 can be used as spacers between the individual lactose particles and thus cause a flow improvement. The evaluation of the re-increase of the tensile strength after long mixing times showed another important finding. The re-increase is based on a too far-reaching fragmentation of the adsorbates. The earlier it happens the lower the surface roughness. To sum up: the smoother the surface of a bulk material, the better the fragmentation of flow regulator adsorbates during mixing.

Another focus was on assessing the potential influence of the primary particle size of a flow regulator on its potency.

For this purpose, silica nanoparticles which differ only in their primary particle sizes were synthesized. As a uniform method of synthesis a sol-gel process in the compartmentalized system of W/O-microemulsion was chosen. In a microemulsion, the small water droplets (< 200 nm) are the reaction chamber for the synthesis of the silica nanoparticles. The droplet

size of the inner phase of the microemulsion could be controlled by the use of two types of surfactant and by the molar ratio of water and surfactant. This control of the droplet size of the inner phase resulted in exactly defined sizes of the silica nanoparticles. As shown by transmission electron micrographs, these settings resulted reliably in discrete, spherical and uniform silica nanoparticles in the range of 8 nm to 100 nm.

To examine the influence of the primary particle, 0.5% of the synthesized silica was added to the bulk materials corn starch and lactose and mixed for 30 minutes. The estimation of the flow regulators potency was based on tensile strength measurements. Visually, the binary blends were characterized by scanning electron micrographs. For the corn starch mixtures, the parameters number and diameter of adsorbates and surface coverage were evaluated by the additional use of an image analysis program.

For both of the bulk materials, the ideal as well as the non-ideal ones, the author was able to demonstrate a clear correlation between the primary particle size and the potency of the flow regulating agent. For corn starch (median particle size = 14.2 μm), starting with a primary particle size of 100 nm, with a further decrease of the primary particle size a steady increase of the flow improvement was recorded. The maximum flow improvement was with a primary particle size of 30 nm, with smaller primary particle sizes the flowability degraded again analog. The numbers of adsorbates for the binary mixture with 30 nm primary particle size was ~ 200 per 16 μm^2 scanned area, the diameter of adsorbates ~ 50 nm. Overall a very good dispersion of the adsorbates was shown, which reached the respective primary particle sizes very closely. Based on the median particle size of corn starch, an optimal roughness diameter of 12.4 nm was calculated for a minimum interparticle force by using the sandwich model with a centrally mounted roughness. The experimentally determined value is in excess of the calculated value, the deviation being due to the aberrations from the idealized model.

For the non-ideal bulk material was a different optimal primary particle size of the flow regulating agent found. For lactose (particle size median = 30.5 μm) over the entire primary particle size range from 100 nm to 8 nm, the powder flow improved steadily with decreasing primary particle size. The smallest primary particle size of 8 nm thus generated the largest reduction of tensile strength. Because of the wide size distribution of a non-ideal powder, a high proportion of fine grain is included. For these fines, which tend to more cohesion than the coarse fraction, minor values of roughnesses are needed for an optimal flow improvement. This is, despite of the median particle size of 30.5 μm , the explanation for the higher potency of a flow control agent with only 8 nm primary particle size.

In assessing the flow regulating process by means of tensile strength measurements, a characteristic curve, which is structured into three phases [5], results as a function of blending over time. The first phase includes a strong decrease of the tensile strength. This phase is followed by the so-called plateau phase, during which the tensile strengths do not change significantly anymore. Following this, the tensile strength is re-increasing after long mixing times in the third phase. With cornstarch and seven selected silicas with primary particle sizes ranging from 8 nm to 34 nm, a clear correlation between the primary particle size of the flow regulating agent and the tensile strength curve was found. The nanoparticles with ~ 30 nm primary particle size reduced the tensile strength most rapidly and effectively. With smaller primary particles, the reduction of tensile strength decreased analog to decreasing size. For the re-increasing of tensile strength a clear trend was evident: the smaller the primary particles sizes of the flow control agent, the earlier and more pronounced was the re-increasing of the tensile strength.

To investigate the flow deterioration after long mixing times, two different explanations exist. Meyer [5] postulated a film formation of the nanostructured flow regulator on the surface of the carrier particle. Hence the adsorbates of the flow regulator are not longer able to act as a spacer between two host particles for a reduction of the interparticle forces. Weber [114], however, postulated that a too far reaching fragmentation of the adsorbates is the reason for the re-increasing of the tensile strength. Investigations with synthesized silicas, on account of scanning electron microscopy and its evaluation using an image analysis program, showed both the beginnings of film formation as well as adsorbates below the optimum determined size. Both effects are for a certain extent (depending on the host particles) responsible for a worse flowability. It was demonstrated, that the decreasing primary particle size of the flow regulating agent, resulted in an enhanced film formation and size reduction of the adsorbates to too small sizes. Furthermore, a deposition of the flow regulating particles into surface cavities under long mixing times was clearly detected. Thus with longer mixing times, more flow regulating particles will be "lost" without appearing as a spacer. The film formation, the too extensive fragmentation of the adsorbates and their storage in surface cavities, contribute together to a flow deterioration during long mixing times.

The influence of primary particle size was also investigated for so-called premixes. The task of a premix is to pre-dissipate flow regulating adsorbates. During the subsequent mixing with a powder they should pass on the already divided adsorbates and shorten a long mixing process. For this purpose 31 nm and 8 nm sized primary particles were premixed with corn starch and then mixed with pure corn starch. On the one hand it became clear that a low

concentration of premix, which must be added in a higher proportion compared to a high concentration, is able to pass the adsorbates faster. On the other hand the impact of the primary particle size on the efficiency of a premix was identified. Premixes with a primary particle size of 31 nm can achieve a better fluidity of the final mixture. In the mixtures with 8 nm, the adsorbates sizes are quickly below a suitable size and the powders are "over mixed" then.

In the present study the different influences of an ideal and a non-ideal bulk material on the flow regulating process were shown with nanostructured silicas. Accordingly, a non-ideal bulk material is restricted in terms of fragmentation of adsorbates during the mixing process in comparison to an ideal bulk material and may store on the basis of its morphology flow regulating particles "unused" in its surface cavities.

Other results of this study show the great relevance of primary particle size of a flow regulating agent to its potency. The selection of a flow regulating agent must be in compliance with its primary particle size in adjustment to the bulk material. Thus, the flow regulating process became more systematic.

In future investigations a hydrophobization of the synthesized silica nanoparticles and the resulting impact would be of interest for the flow regulating process.

8 Anhang

8.1 Berechnung des Haftkraftminimums

Ausgehend vom Sandwich-Modell mit zentral gelagerter Rauheit soll die optimale Größe einer Rauheit für eine minimale van-der-Waals-Kraft mit berechnet werden.

Ausgehend von Gl. 2.19

$$F_{\text{vdW}} = \frac{A_{\text{H}}}{6} \cdot \left[\frac{R \cdot r}{H^2 \cdot (R + r)} + \frac{R}{2 \cdot (2H + 2r)^2} \right]$$

wird für die van-der-Waals-Kraft mit der ersten Ableitung

$$F'_{\text{vdW}} = \frac{A_{\text{H}} \cdot R}{6} \cdot \left[-\frac{1}{4 \cdot (H + r)^3} + \frac{R}{H^2 \cdot (r + R)^2} \right]$$

erhalten. Wird die erste Ableitung gleich Null gesetzt, kann mit Einsetzen von $R = 7,1 \mu\text{m}$ (Maisstärke), $H = 0,4 \text{ nm}$ und $A_{\text{H}} = 8 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, ein

$$r_{\text{min}} = 6,2 \text{ nm}$$

errechnet werden.

Für die zweite Ableitung gilt:

$$F''_{\text{vdW}} = \frac{A_{\text{H}} \cdot R}{6} \cdot \left[\frac{3}{4 \cdot (H + r)^4} - \frac{2 \cdot R}{H^2 \cdot (r + R)^3} \right]$$

Da sie > 0 ist, handelt es sich um ein lokales Minimum.

8.2 Rohdaten

8.2.1 Reine Schüttgüter

R-Tab. 1: Zugspannungsmessungen; Maisstärke und Lactose, n = 10

Schüttgut	Maisstärke Cerestar®	GranuLac® 200
Zugspannung [Pa]	71,8	32,5
sdv [Pa]	4,3	1,8
rel. sdv [%]	5,9	5,7

R-Tab. 2: Zugspannungsmessungen; modifizierte Lactosen, n = 10

Modifizierte Lactosen	GranuLac 0 min	GranuLac 10 min	GranuLac 20 min	GranuLac 30 min	GranuLac 45 min	GranuLac 60 min
Zugspannung [Pa]	17,1	11,8	10,9	12,5	17,0	20,0
sdv [Pa]	2,4	2,5	1,7	3,1	2,6	3,2
rel. sdv [%]	14,0	20,7	15,4	24,9	15,4	15,8

R-Tab. 3: Hausner-Faktor-Bestimmungen; modifizierte Lactosen, n = 3

Modifizierte Lactosen	GranuLac 0 min	GranuLac 10 min	GranuLac 20 min	GranuLac 30 min	GranuLac 45 min	GranuLac 60 min
Hausner-Faktor [-]	1,67	1,66	1,66	1,69	1,70	1,74
sdv [-]	0,05	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03
rel. sdv [%]	2,99	0,60	1,20	0,59	1,18	1,72

R-Tab. 4: Bestimmung der Oberflächenunebenheit; modifizierte Lactosen, n = 45

Modifizierte Lactosen	GranuLac 0 min	GranuLac 10 min	GranuLac 20 min	GranuLac 30 min	GranuLac 45 min	GranuLac 60 min
R _a [µm]	1,188	0,899	0,731	0,641	0,453	0,339
sdv [µm]	0,287	0,241	0,196	0,230	0,183	0,122
rel. sdv [%]	24,158	26,808	26,813	35,881	40,397	35,988

8.2.2 Binäre Mischungen aus modifizierten Lactosen mit AEROSIL[®] 200

R-Tab. 5: Zugspannungsmessungen zur Konzentrationsfindung des AEROSIL[®] 200-Zusatzes; Schüttgut GranuLac 20 min, Mischzeit 30 min, n = 10, in Abhängigkeit von dem AEROSIL[®] 200-Zusatz

AEROSIL [®] 200 Zusatz [%]	0	0,01	0,075	0,1
Zugspannung [Pa]	17,1	4,9	3,3	1,0
sdv [Pa]	2,4	1,6	1,4	0,4
rel. sdv [%]	14,0	33,7	41,4	39,5

8.2.3 Zugspannungsmessungen in Abhängigkeit von der Mischzeit

R-Tab. 6.1: GranuLac 0 min mit 0,01 % AEROSIL[®] 200, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	15,3	14,1	12,7	12,7	12,4	12,3	12,5	12,5	12,1	12,6	12,4	12,2	13,5
sdv [Pa]	1,1	3,4	2,3	2,8	3,2	2,7	2,1	3,0	2,2	2,2	2,6	2,9	3,3
rel. sdv [%]	7,4	23,9	18,0	21,8	25,5	22,2	17,1	24,1	17,8	17,7	21,0	23,8	24,2

R-Tab. 6.2: GranuLac 10 min mit 0,01 % AEROSIL[®] 200, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	11,2	9,7	8,5	8,3	7,6	6,1	6,5	7,8	8,1	8,6	8,3	8,3	8,5
sdv [Pa]	1,6	2,3	2,5	2,6	1,6	3,4	1,6	2,3	2,5	2,7	1,7	2,3	2,3
rel. sdv [%]	14,7	23,4	29,4	31,8	20,8	54,8	24,9	29,8	30,6	31,9	21,1	27,2	27,1

R-Tab. 6.3: GranuLac 20 min mit 0,01 % AEROSIL[®] 200, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	9,6	7,6	6,8	6,5	5,6	5,1	4,9	5,0	5,7	6,2	6,5	6,2	6,9
sdv [Pa]	2,2	2,6	3,0	1,5	2,0	1,4	1,6	1,9	1,6	2,8	3,0	1,8	2,3
rel. sdv [%]	22,4	34,6	43,8	23,3	35,3	26,7	33,7	38,8	28,0	45,6	46,7	29,0	33,3

R-Tab. 6.4: GranuLac 30 min mit 0,01 % AEROSIL® 200, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	9,3	7,8	7,3	6,2	5,9	5,6	5,1	6,5	6,6	6,1	6,3	5,9	6,6
sdv [Pa]	2,2	2,0	3,1	1,2	2,2	2,0	1,7	1,7	2,7	2,5	2,5	2,4	2,0
rel. sdv [%]	23,4	26,2	42,3	19,3	36,4	36,0	33,0	26,2	41,3	40,9	39,2	40,7	30,5

R-Tab. 6.5: GranuLac 45 min mit 0,01 % AEROSIL® 200, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	14,1	11,9	9,5	8,2	7,1	7,4	7,7	8,0	7,4	7,1	8,3	8,4	9,5
sdv [Pa]	2,3	2,6	2,2	2,5	1,7	2,4	2,3	2,1	2,0	2,1	2,0	2,8	3,0
rel. sdv [%]	16,5	21,8	23,1	30,8	23,4	32,7	29,3	26,6	26,8	29,4	24,2	33,9	31,6

R-Tab. 6.6: GranuLac 60 min mit 0,01 % AEROSIL® 200, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	16,3	12,4	10,7	9,0	7,9	8,4	8,2	9,4	9,6	10,5	10,6	11,0	11,9
sdv [Pa]	2,2	2,6	2,3	2,1	1,9	2,6	1,8	1,8	1,9	3,8	2,3	3,2	2,3
rel. sdv [%]	13,3	21,3	21,9	23,1	23,8	30,7	21,9	19,7	19,8	36,3	22,1	29,0	19,6

8.2.4 Kompartimentierte Synthese von Nanopartikeln mit Bestimmung der Größe der Primärpartikel

R-Tab. 7.1: Quaternäre Mikroemulsion, n = 50

Wasserzusatz [µl]	2000	3000	4000	5000	6000	7000
<i>R</i> = Molverhältnis Wasser zu Tensid	2,0	2,9	3,9	4,9	5,9	6,9
Primärpartikel-durchmesser [nm]	100	60	47	40	34	30
sdv [nm]	4,2	2,7	2,8	3,2	3,1	2,6
rel. sdv [%]	4,2	4,5	6,0	8,0	9,1	8,7

R-Tab. 7.2.1: Ternäre Mikroemulsion, n = 50

Wasserzusatz [μ l]	500	750	1000	1250	1500	1750	2250
R = Molverhältnis Wasser zu Tensid	1,1	1,6	2,2	2,7	3,3	3,8	4,9
Primärpartikel- durchmesser [nm]	35	34	32	31	30	26	19
sdv [Pa]	1,1	1,3	1,4	1,4	1,8	1,7	2,3
rel. sdv [%]	3,1	3,8	4,4	4,5	6,0	6,5	12,1

R-Tab. 7.2.2: Ternäre Mikroemulsion, n = 50

Wasserzusatz [μ l]	2750	3250	3750	4500	5000	6000
R = Molverhältnis Wasser zu Tensid	6,0	7,0	8,1	9,8	10,8	13,0
Primärpartikel- durchmesser [nm]	16	15	12	11	9	8
sdv [Pa]	2,5	2,5	2,1	2,4	1,4	1,9
rel. sdv [%]	15,6	16,7	17,5	21,8	15,6	23,8

8.2.5 Vermahlung der synthetisierten Nanopartikel

R-Tab. 8.1: Zugspannungsmessungen, 0,5 % Kieselsäure (26 nm) mit Maisstärke, Mischzeit 30 min, n = 10, WC = Wolframcarbid, GT = Gefriertrocknung, per Hand = Handvermahlung im Porzellanmörser

Mahlkörper	WC	WC	Achat	Achat	Achat	Achat	GT	per Hand
Mahlzeit [s]	15	30	15	30	45	60	-	-
Zugspannung [Pa]	24,9	55,4	20,6	14,6	15,9	19,8	15,1	53,2
sdv [Pa]	0,8	6,5	1,5	2,7	2,1	1,3	1,2	5,5
rel. sdv [%]	3,2	11,7	7,3	18,5	13,2	6,6	7,9	10,3

R-Tab. 8.2: Adsorbatanzahl und -durchmesser, n = 8

Vermahlung	Adsorbat- anzahl [-]	sdv [-]	rel. sdv [%]	Adsorbatdurch- messer [nm]	sdv [nm]	rel. sdv [%]
Achat 30 s	342	88	25,7	41	5	12,2
Achat 45 s	283	129	45,6	47	4	8,5
GT	282	46	16,3	44	4	9,1

8.2.6 Binäre Maisstärke-Kieselsäuren-Mischungen (0,5 %)

8.2.6.1 Zugspannungsmessungen in Abhängigkeit vom Primärpartikeldurchmesser

R-Tab. 9.1: Kieselsäuren aus Synthese im Reaktionsmedium **quaternäre Mikroemulsion**, n = 10

Primärpartikel- durchmesser [nm]	100	60	47	40	34	30
Zugspannung [Pa]	39,1	24,9	21,7	15,1	13,7	11,9
sdv [Pa]	1,8	3,4	1,2	1,5	1,3	1,5
rel. sdv [%]	4,6	13,7	5,5	9,9	9,5	12,6

R-Tab. 9.2: Kieselsäuren aus Synthese im Reaktionsmedium **ternäre Mikroemulsion**, n = 10

Primärpartikel- durchmesser [nm]	35	34	32	31	30	26	19	16	15	12	11	9	8
Zugspannung [Pa]	24,1	18,8	17,6	15,2	17,8	14,6	21,1	21,6	20,0	24,1	25,8	33,9	37,4
sdv [Pa]	3,0	2,8	1,0	3,2	3,4	2,7	1,8	1,3	2,1	2,4	1,8	2,0	3,8
rel. sdv [%]	12,4	14,9	5,7	21,1	19,1	18,5	8,5	6,0	10,5	10,0	14,3	5,9	10,2

8.2.6.2 Adsorbatanzahl, -durchmesser und Oberflächenbelegung in Abhängigkeit vom Primärpartikeldurchmesser

R-Tab. 9.3: Kieselsäuren aus Synthese im Reaktionsmedium **quaternäre Mikroemulsion**, n = 8

Primärpartikel- durchmesser [nm]	100	60	47	40	34	30
Adsorbatanzahl [-]	18	44	91	105	140	205
sdv [-]	4	14	18	13	30	41
rel. sdv [%]	22,2	31,8	19,8	12,4	21,4	20,0
Adsorbatdurch- messer [nm]	123	72	68	60	54	51
sdv [nm]	15	7	6	7	2	3
rel. sdv [%]	12,2	9,7	8,8	11,7	3,7	5,9
Oberflächen- belegung [%]	1,45	1,19	2,17	1,96	2,09	2,84
sdv [%]	0,38	0,39	0,27	0,29	0,40	0,58
rel. sdv [%]	26,2	32,8	12,4	14,8	19,1	20,4

R-Tab. 9.4: Kieselsäuren aus Synthese im Reaktionsmedium **ternäre Mikroemulsion**, n = 8

Primärpartikel- durchmesser [nm]	35	34	32	31	30	26	19	16	15	12	11	9	8
Adsorbatanzahl [-]	82	126	155	183	131	269	388	397	477	511	469	447	265
sdv [-]	15	30	27	32	27	82	65	91	82	85	161	155	152
rel. sdv [%]	18,3	23,8	17,4	17,5	20,6	30,5	16,8	22,9	17,2	16,6	34,3	34,7	57,4
Adsorbatdurch- messer [nm]	55	52	50	43	46	39	37	34	33	28	23	27	27
sdv [nm]	4	5	4	3	3	4	3	3	2	2	2	2	1
rel. sdv [%]	7,3	9,6	8,0	7,0	6,5	10,3	8,1	8,8	6,1	7,1	8,7	7,4	3,7
Oberflächen- belegung [%]	1,43	1,82	2,04	1,79	1,55	2,16	3,15	2,65	3,26	2,56	1,59	2,04	1,26
sdv [%]	0,29	0,30	0,45	0,34	0,26	0,49	0,67	0,37	1,00	0,43	0,53	0,99	0,68
rel. sdv [%]	20,2	16,5	22,1	19,0	16,8	22,7	21,3	14,0	30,7	16,8	33,3	48,5	54,0

8.2.7 Binäre Lactose-Kieselsäure-Mischungen (0,5 %)

8.2.7.1 Zugspannungsmessungen in Abhängigkeit vom Primärpartikeldurchmesser

R-Tab. 10.1: Kieselsäuren aus Synthese im Reaktionsmedium **quaternäre Mikroemulsion**, n = 10

Primärpartikel- durchmesser [nm]	100	60	47	40	34	30
Zugspannung [Pa]	28,9	25,8	25,7	25,3	22,5	20,2
sdv [Pa]	2,7	2,4	3,0	2,6	3,6	3,4
rel. sdv [%]	9,3	9,3	11,7	10,3	16,0	16,8

R-Tab. 10.2: Kieselsäuren aus Synthese im Reaktionsmedium **ternäre Mikroemulsion**, n = 10

Primärpartikel- durchmesser [nm]	35	34	32	31	30	26	19	16	15	12	11	9	8
Zugspannung [Pa]	26,4	25,3	23,5	22,6	22,1	23,0	24,9	22,7	19,7	18,9	18,8	19,1	16,4
sdv [Pa]	2,3	2,5	3,1	1,9	2,7	3,0	3,0	3,7	2,2	3,4	3,1	2,8	2,7
rel. sdv [%]	8,7	9,9	13,2	8,4	12,2	13,0	12,0	16,3	11,2	18,0	16,5	14,7	16,5

8.2.8 Binäre Maisstärke-Kieselsäuren-Mischungen (0,75 %)

8.2.8.1 Zugspannungsmessungen in Abhängigkeit von der Mischzeit

R-Tab. 11.1: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **34 nm**, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	39,6	28,1	21,9	19,8	18,5	15,6	13,9	15,0	17,8	16,1	19,7	17,9	17,7
sdv [Pa]	4,4	1,7	2,6	1,5	2,2	2,1	3,2	2,1	2,4	2,5	1,8	1,5	2,3
rel. sdv [%]	11,1	6,0	11,9	7,6	11,9	13,5	23,0	14,0	13,5	15,5	9,1	8,3	13,0

R-Tab. 11.2: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **31 nm**, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	30,7	27,9	23,1	16,5	14,9	9,1	8,9	11,8	10,6	8,7	10,1	14,6	15,2
sdv [Pa]	3,7	1,8	2,0	1,8	1,7	2,7	1,6	1,6	2,4	2,5	2,3	2,3	2,9
rel. sdv [%]	12,1	6,5	8,7	10,9	11,4	29,7	18,0	13,6	22,6	28,7	22,8	15,8	19,1

R-Tab. 11.3: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **26 nm**, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	34,7	24,9	21,5	16,7	14,9	13,2	10,4	14,0	12,7	15,0	13,8	16,0	18,4
sdv [Pa]	1,6	2,5	2,0	2,9	2,4	2,1	2,9	1,6	2,8	2,5	2,3	2,2	2,9
rel. sdv [%]	4,6	10,0	9,3	17,4	16,1	15,9	27,9	11,4	22,0	16,7	16,7	13,8	15,8

R-Tab. 11.4: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **19 nm**, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	34,9	28,8	23,3	19,2	15,9	16,4	11,7	18,0	16,0	18,2	21,1	22,0	26,4
sdv [Pa]	3,2	2,7	2,2	1,4	2,1	2,0	2,1	2,2	2,9	2,7	2,2	2,0	2,7
rel. sdv [%]	9,2	9,4	9,4	7,3	13,2	12,2	17,9	12,2	18,1	14,8	10,4	9,1	10,2

R-Tab. 11.5: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **15 nm**, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	37,3	27,9	22,5	21,1	16,2	16,9	14,3	15,3	20,7	21,9	27,4	25,9	27,5
sdv [Pa]	3,9	3,1	2,5	2,2	2,3	1,0	2,3	2,0	1,7	1,4	2,4	4,7	3,7
rel. sdv [%]	10,5	11,1	11,1	10,4	14,2	5,9	16,1	13,1	8,2	6,4	8,8	18,1	13,5

R-Tab. 11.6: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **11 nm**, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	37,7	32,8	22,5	20,5	13,5	14,9	14,0	17,2	19,7	22,1	27,8	28,3	27,8
sdv [Pa]	2,1	2,2	2,2	1,8	1,5	1,0	2,0	2,5	2,0	1,7	3,2	2,6	3,6
rel. sdv [%]	5,6	6,7	9,8	8,8	11,1	6,7	14,3	14,5	10,2	7,7	11,5	9,2	12,9

R-Tab. 11.7: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **8 nm**, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880
Zugspannung [Pa]	40,2	29,2	22,2	17,8	15,4	14,4	17,6	17,6	15,8	21,3	27,1	26,3	24,6	31,2
sdv [Pa]	3,7	2,3	1,2	1,9	1,5	1,4	2,2	1,0	1,1	3,4	2,0	3,4	2,2	6,0
rel. sdv [%]	9,2	7,9	5,4	10,7	9,7	9,7	12,5	5,7	7,0	16,0	7,4	12,9	8,9	19,2

8.2.8.2 Porositätsmessungen in Abhängigkeit von der Mischzeit

R-Tab. 12.1: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **34 nm**, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Porosität [-]	0,742	0,723	0,700	0,693	0,684	0,680	0,680	0,680	0,678	0,674	0,674	0,680	0,682
sdv [-]	0,004	0,003	0,006	0,004	0,001	0,004	0,004	0,001	0,002	0,002	0,003	0,005	0,005
rel. sdv [%]	0,539	0,415	0,857	0,577	0,146	0,588	0,588	0,147	0,295	0,297	0,445	0,735	0,733

R-Tab. 12.2: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **31 nm**, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Porosität [-]	0,701	0,699	0,700	0,700	0,691	0,683	0,660	0,668	0,670	0,671	0,672	0,678	0,678
sdv [-]	0,020	0,017	0,014	0,007	0,006	0,001	0,006	0,019	0,004	0,004	0,016	0,004	0,004
rel. sdv [%]	2,853	2,432	2,000	1,000	0,868	0,146	0,909	2,844	0,597	0,596	2,381	0,590	0,590

R-Tab. 12.3: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **26 nm**, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Porosität [-]	0,715	0,712	0,701	0,690	0,686	0,680	0,671	0,677	0,677	0,678	0,676	0,679	0,687
sdv [-]	0,004	0,001	0,005	0,007	0,002	0,004	0,005	0,003	0,005	0,005	0,006	0,002	0,002
rel. sdv [%]	0,559	0,140	0,713	1,014	0,292	0,588	0,745	0,443	0,739	0,737	0,888	0,295	0,291

R-Tab. 12.4: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **19 nm**, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Porosität [-]	0,713	0,712	0,706	0,698	0,689	0,686	0,678	0,679	0,677	0,680	0,683	0,685	0,687
sdv [-]	0,001	0,001	0,001	0,008	0,001	0,001	0,005	0,001	0,001	0,001	0,002	0,004	0,004
rel. sdv [%]	0,140	0,140	0,142	1,146	0,145	0,146	0,737	0,147	0,148	0,147	0,293	0,584	0,582

R-Tab. 12.5: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **15 nm**, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Porosität [-]	0,727	0,710	0,700	0,691	0,687	0,687	0,680	0,675	0,675	0,681	0,680	0,683	0,685
sdv [-]	0,006	0,005	0,004	0,003	0,004	0,002	0,007	0,006	0,001	0,001	0,004	0,007	0,007
rel. sdv [%]	0,825	0,704	0,571	0,434	0,582	0,291	1,029	0,889	0,148	0,147	0,588	1,024	1,022

R-Tab. 12.6: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **11 nm**, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Porosität [-]	0,716	0,712	0,700	0,697	0,682	0,682	0,671	0,668	0,668	0,674	0,681	0,688	0,702
sdv [-]	0,002	0,004	0,004	0,005	0,006	0,001	0,014	0,011	0,006	0,006	0,005	0,007	0,007
rel. sdv [%]	0,279	0,562	0,571	0,717	0,880	0,147	2,086	1,647	0,898	0,890	0,734	1,017	0,997

R-Tab. 12.7: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **8 nm**, n = 10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880
Porosität [-]	0,740	0,717	0,706	0,688	0,679	0,676	0,674	0,671	0,668	0,679	0,686	0,701	0,702	0,717
sdv [-]	0,006	0,007	0,003	0,005	0,004	0,001	0,005	0,003	0,008	0,008	0,004	0,010	0,010	0,015
rel. sdv [%]	0,811	0,976	0,425	0,727	0,589	0,148	0,742	0,447	1,198	1,178	0,583	1,427	1,425	2,092

8.2.8.3 Adsorbatanzahl in Abhängigkeit von der Mischzeit

R-Tab. 13.1: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **34 nm**, n = 8

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbatanzahl [-]	46	106	111	156	191	200	196	314	316	296	373	569	440
sdv [-]	14	29	25	39	33	36	63	176	83	107	81	305	154
rel. sdv [%]	30,4	27,4	22,5	25,0	17,3	18,0	32,1	56,1	26,3	36,1	21,7	53,6	35,0

R-Tab. 13.2: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **31 nm**, n = 8

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbatanzahl [-]	71	118	134	160	190	234	244	275	472	536	579	725	438
sdv [-]	17	22	34	34	24	71	58	51	274	140	147	776	360
rel. sdv [%]	23,9	18,6	25,4	21,3	12,6	30,3	23,8	18,5	58,1	26,1	25,4	107	82,2

R-Tab. 13.3: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **26 nm**, n = 8

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbatanzahl [-]	116	174	228	257	321	403	412	508	599	464	529	348	520
sdv [-]	32	44	59	49	62	127	34	127	203	193	99	106	301
rel. sdv [%]	27,6	25,3	25,9	19,1	19,3	31,5	8,3	25,0	33,9	41,6	18,7	30,5	57,9

R-Tab. 13.4: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **19 nm**, n = 8

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbatanzahl [-]	130	161	242	309	379	376	498	384	683	687	790	733	1385
sdv [-]	64	46	97	77	43	90	91	103	101	104	238	431	332
rel. sdv [%]	49,2	28,6	40,1	24,9	11,3	23,9	18,3	26,8	14,8	15,1	30,1	58,8	24,0

R-Tab. 13.5: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **15 nm**, n = 8

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbatanzahl [-]	127	174	232	311	447	421	735	1417	1154	1401	375	498	438
sdv [-]	33	31	20	77	96	73	135	131	337	335	87	58	199
rel. sdv [%]	26,0	17,8	8,6	24,8	21,5	17,3	18,4	9,2	29,2	23,9	23,2	11,6	45,4

R-Tab. 13.6: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **11 nm**, n = 8

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbatanzahl [-]	114	159	246	430	503	658	798	787	535	862	616	646	755
sdv [-]	25	39	66	103	76	129	95	207	48	184	210	256	288
rel. sdv [%]	21,9	24,5	26,8	24,0	15,1	19,6	11,9	26,3	9,0	21,3	34,1	39,6	38,1

R-Tab. 13.7: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **8 nm**, n = 8

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbatanzahl [-]	95	146	228	353	726	932	855	773	446	429	274	257	181
sdv [-]	19	47	64	67	176	160	215	421	92	92	112	108	135
rel. sdv [%]	20,0	32,2	28,1	19,0	24,2	17,2	25,1	54,5	20,6	21,4	40,9	42,0	74,6

8.2.8.4 Adsorbatdurchmesser in Abhängigkeit von der Mischzeit

R-Tab. 14.1: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **34 nm**, n = 8

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbat-durchmesser [nm]	67	56	48	46	49	47	46	49	46	47	42	44	48
sdv [nm]	21	5	5	5	5	4	7	6	4	7	4	1	3
rel. sdv [%]	31,3	8,9	10,4	10,9	10,2	8,5	15,2	12,2	8,7	14,9	9,5	2,3	6,3

R-Tab. 14.2: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **31 nm**, n = 8

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbat-durchmesser [nm]	59	58	49	56	51	44	42	41	38	40	42	37	40
sdv [nm]	7	7	4	8	4	5	4	5	4	4	3	5	3
rel. sdv [%]	11,9	12,1	8,2	14,3	7,8	11,4	9,5	12,2	10,5	10,0	7,1	13,5	7,5

R-Tab. 14.3: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **26 nm**, n = 8

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbat-durchmesser [nm]	45	44	40	42	40	36	36	35	38	39	39	39	34
sdv [nm]	5	7	4	3	2	3	2	4	3	3	3	2	2
rel. sdv [%]	11,1	15,9	10,0	7,1	5,0	8,3	5,6	11,4	7,9	7,7	7,7	5,1	5,9

R-Tab. 14.4: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **19 nm**, n = 8

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbat-durchmesser [nm]	49	41	43	38	40	38	37	37	37	37	39	35	34
sdv [nm]	6	6	6	4	3	2	5	4	2	2	3	3	5
rel. sdv [%]	12,2	14,6	14,0	10,5	7,5	5,3	13,5	10,8	5,4	5,4	7,7	8,6	14,7

R-Tab. 14.5: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **15 nm**, n = 8

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbat-durchmesser [nm]	43	37	35	32	35	34	30	28	27	28	28	29	28
sdv [nm]	5	3	3	2	2	2	1	3	3	2	2	1	2
rel. sdv [%]	11,6	8,1	8,6	6,3	5,7	5,9	3,3	10,7	11,1	7,1	7,1	3,4	7,1

R-Tab. 14.6: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **11 nm**, n = 8

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbat-durchmesser [nm]	38	37	33	32	32	29	31	30	30	29	28	25	28
sdv [nm]	4	4	2	2	1	1	3	1	2	2	4	1	25
rel. sdv [%]	10,5	10,8	6,1	6,3	3,1	3,4	9,7	3,3	6,7	6,9	14,3	4,0	89,3

R-Tab. 14.7: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **8 nm**, n = 8

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbat-durchmesser [nm]	41	40	39	36	32	30	29	29	27	27	24	25	26
sdv [nm]	7	7	4	2	2	1	2	1	2	2	1	2	2
rel. sdv [%]	17,1	17,5	10,3	5,6	6,3	3,3	6,9	3,4	7,4	7,4	4,2	8,0	7,7

8.2.9 Reine synthetisierte Kieselsäuren

R-Tab. 15.1: Zugspannungsmessungen in Abhängigkeit von ihrer Primärpartikelgröße, n = 6

Primärpartikel- durchmesser [nm]	34	31	26	19	15	11	8
Zugspannung [Pa]	14	14,2	16,3	15,3	16,9	13,2	12,4
sdv [Pa]	1,8	1,1	1,2	1,5	1,1	1,8	0,8
rel. sdv [%]	12,9	7,7	7,4	9,8	6,5	13,6	6,5

8.2.10 Binäre Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,5 % - 4,0 %)

8.2.10.1 Zugspannungsmessungen in Abhängigkeit von der Kieselsäurekonzentration, Mischzeit 30 min

R-Tab. 16.1: Primärpartikelgröße der Kieselsäure 34 nm, n = 10

Kieselsäurekon- zentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Zugspannung [Pa]	18,8	13,9	6,7	7,4	10,3	8,5
sdv [Pa]	2,8	3,2	1,4	1,3	2,1	2,5
rel. sdv [%]	14,9	23,0	20,9	17,6	20,4	29,4

R-Tab. 16.2: Primärpartikelgröße der Kieselsäure 31 nm, n = 10

Kieselsäurekon- zentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Zugspannung [Pa]	15,2	8,9	6,7	0,1	3,8	6,8
sdv [Pa]	3,2	1,6	1,9	0,5	1,3	3,2
rel. sdv [%]	21,1	18,0	28,4	500,0	34,2	47,1

R-Tab. 16.3: Primärpartikelgröße der Kieselsäure 26 nm, n = 10

Kieselsäurekon- zentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Zugspannung [Pa]	16,5	10,4	8,6	3,9	6,5	6,7
sdv [Pa]	1,9	2,9	1,4	2,0	3,4	2,9
rel. sdv [%]	11,5	27,9	16,3	51,3	52,3	43,3

R-Tab. 16.4: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **19 nm**, n = 10

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Zugspannung [Pa]	21,1	11,7	12,6	6,0	6,5	9,1
sdv [Pa]	1,8	2,1	3,1	1,6	2,2	1,7
rel. sdv [%]	8,5	17,9	24,6	26,7	33,8	18,7

R-Tab. 16.5: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **15 nm**, n = 10

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Zugspannung [Pa]	20,0	14,3	6,5	5,0	5,4	6,7
sdv [Pa]	2,1	2,3	2,4	1,6	2,1	2,5
rel. sdv [%]	10,5	16,1	36,9	32,0	38,9	37,3

R-Tab. 16.6: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **11 nm**, n = 10

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Zugspannung [Pa]	25,8	14,0	10,4	5,4	3,1	3,1
sdv [Pa]	1,8	2,0	2,3	2,3	2,0	1,1
rel. sdv [%]	7,0	14,3	22,1	42,6	64,5	35,5

R-Tab. 16.7: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **8 nm**, n = 10

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Zugspannung [Pa]	37,4	17,6	12,9	4,1	4,3	3,8
sdv [Pa]	3,8	2,2	2,0	1,3	1,3	0,6
rel. sdv [%]	10,2	12,5	15,5	31,7	30,2	15,8

8.2.10.2 Porositätsmessungen in Abhängigkeit von der Konzentration der Kieselsäure, Mischzeit 30 min

R-Tab. 17.1: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **34 nm**, n = 10

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Porosität [-]	0,683	0,678	0,662	0,642	0,638	0,632
sdv [-]	0,011	0,004	0,006	0,008	0,002	0,020
rel. sdv [%]	1,611	0,590	0,906	1,246	0,313	3,165

R-Tab. 17.2: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **31 nm**, n = 10

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Porosität [-]	0,661	0,660	0,659	0,652	0,648	0,649
sdv [-]	0,002	0,006	0,007	0,013	0,004	0,002
rel. sdv [%]	0,303	0,909	1,062	1,994	0,617	0,308

R-Tab. 17.3: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **26 nm**, n = 10

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Porosität [-]	0,688	0,671	0,654	0,645	0,648	0,649
sdv [-]	0,008	0,005	0,001	0,002	0,006	0,003
rel. sdv [%]	1,163	0,745	0,153	0,310	0,926	0,462

R-Tab. 17.4: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **19 nm**, n = 10

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Porosität [-]	0,685	0,672	0,668	0,644	0,649	0,651
sdv [-]	0,002	0,002	0,008	0,002	0,005	0,003
rel. sdv [%]	0,304	0,298	1,198	0,311	0,770	0,461

R-Tab. 17.5: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **15 nm**, n = 10

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Porosität [-]	0,666	0,663	0,649	0,649	0,643	0,651
sdv [-]	0,003	0,001	0,002	0,001	0,009	0,002
rel. sdv [%]	0,450	0,151	0,308	0,154	1,400	0,307

R-Tab. 17.6: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **11 nm**, n = 10

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Porosität [-]	0,683	0,671	0,656	0,655	0,654	0,654
sdv [-]	0,007	0,014	0,001	0,003	0,002	0,006
rel. sdv [%]	1,025	2,086	0,152	0,458	0,306	0,917

R-Tab. 17.7: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **8 nm**, n = 10

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Porosität [-]	0,693	0,674	0,663	0,645	0,646	0,652
sdv [-]	0,002	0,005	0,003	0,003	0,002	0,009
rel. sdv [%]	0,289	0,742	0,452	0,465	0,310	1,380

8.2.10.3 Adsorbatanzahl in Abhängigkeit von der Konzentration der Kieselsäure, Mischzeit 30 min

R-Tab. 18.1: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **34 nm**, n = 8

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Adsorbatanzahl [-]	126	196	264	350	659	672
sdv [-]	30	63	78	83	95	170
rel. sdv [%]	23,8	32,1	29,5	23,7	14,4	25,3

R-Tab. 18.2: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **31 nm**, n = 8

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Adsorbatanzahl [-]	183	244	304	498	572	837
sdv [-]	32	58	51	228	91	111
rel. sdv [%]	17,5	23,8	16,8	45,8	15,9	13,3

R-Tab. 18.3: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **26 nm**, n = 8

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Adsorbatanzahl [-]	269	412	538	756	647	750
sdv [-]	82	34	49	124	41	113
rel. sdv [%]	30,5	8,3	9,1	16,4	6,3	15,1

R-Tab. 18.4: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **19 nm**, n = 8

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Adsorbatanzahl [-]	388	498	553	636	495	697
sdv [-]	65	91	263	115	83	120
rel. sdv [%]	16,8	18,3	47,6	18,1	16,8	17,2

R-Tab. 18.5: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **15 nm**, n = 8

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Adsorbatanzahl [-]	477	735	867	746	1020	687
sdv [-]	82	135	196	186	133	90
rel. sdv [%]	17,2	18,4	22,6	24,9	13,0	13,1

R-Tab. 18.6: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **11 nm**, n = 8

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Adsorbatanzahl [-]	469	798	902	476	425	227
sdv [-]	161	95	184	139	131	73
rel. sdv [%]	34,3	11,9	20,4	29,2	30,8	32,2

R-Tab. 18.7: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **8 nm**, n = 8

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Adsorbatanzahl [-]	265	855	625	543	578	350
sdv [-]	152	215	246	158	98	81
rel. sdv [%]	57,4	25,1	39,4	29,1	17,0	23,1

8.2.10.4 Adsorbatdurchmesser in Abhängigkeit von der Konzentration der Kieselsäure, Mischzeit 30 min

R-Tab. 19.1: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **34 nm**, n = 8

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Adsorbatdurchmesser [nm]	52	46	47	52	50	51
sdv [nm]	5	7	7	5	4	4
rel. sdv [%]	9,6	15,2	14,9	9,6	8,0	7,8

R-Tab. 19.2: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **31 nm**, n = 8

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Adsorbatdurchmesser [nm]	44	42	51	53	59	55
sdv [nm]	3	4	2	5	5	4
rel. sdv [%]	6,8	9,5	3,9	9,4	8,5	7,3

R-Tab. 19.3: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **26 nm**, n = 8

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Adsorbatdurchmesser [nm]	39	36	46	47	53	57
sdv [nm]	4	2	4	3	4	6
rel. sdv [%]	10,3	5,6	8,7	6,4	7,5	10,5

R-Tab. 19.4: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **19 nm**, n = 8

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Adsorbatdurchmesser [nm]	37	37	40	44	43	47
sdv [nm]	3	5	5	3	3	4
rel. sdv [%]	8,1	13,5	12,5	6,8	7,0	8,5

R-Tab. 19.5: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **15 nm**, n = 8

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Adsorbatdurchmesser [nm]	33	30	33	36	36	39
sdv [nm]	2	1	1	2	2	2
rel. sdv [%]	6,1	3,3	3,0	5,6	5,6	5,1

R-Tab. 19.6: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **11 nm**, n = 8

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Adsorbatdurchmesser [nm]	23	31	29	33	36	40
sdv [nm]	3	3	1	2	3	5
rel. sdv [%]	13,0	9,7	3,4	6,1	8,3	12,5

R-Tab. 19.7: Primärpartikelgröße der Kieselsäure **8 nm**, n = 8

Kieselsäurekonzentration [%]	0,5	0,75	1,0	2,0	3,0	4,0
Adsorbatdurchmesser [nm]	27	29	33	35	37	42
sdv [nm]	1	2	2	2	3	2
rel. sdv [%]	3,7	6,9	6,1	5,7	8,1	4,8

8.3 Prämix-Versuche

R-Tab. 20.1: Prämix-Versuche mit 31 nm großen Primärpartikeln, n = 10

	75 % Prämix 1 + 25 % Maisstärke			50 % Prämix 2 + 50 % Maisstärke			25 % Prämix 3 + 75 % Maisstärke		
	1 min	6 min	10 min	1 min	6 min	10 min	1 min	6 min	10 min
Zugspannung [Pa]	11,2	13,1	14,6	11,6	14,5	13,4	18,6	15,4	17,1
sdv [Pa]	3,0	3,4	2,8	2,7	3,0	2,4	3,4	1,8	3,0
rel. sdv [%]	25,8	26,0	19,2	23,3	20,7	17,9	18,3	11,7	17,5

R-Tab. 20.2: Prämix-Versuche mit 8 nm großen Primärpartikeln, n = 10

	75 % Prämix 1 + 25 % Maisstärke			50 % Prämix 2 + 50 % Maisstärke			25 % Prämix 3 + 75 % Maisstärke		
	1 min	6 min	10 min	1 min	6 min	10 min	1 min	6 min	10 min
Zugspannung [Pa]	20,5	26,5	27,0	22,2	26,6	26,9	24,4	25,8	26,1
sdv [Pa]	3,9	1,9	3,4	3,6	1,8	3,0	2,3	1,5	2,2
rel. sdv [%]	19,0	7,2	13,1	16,2	6,8	11,2	9,4	5,8	8,4

8.4 Statistische Auswertung

8.4.1 Doppelter t-Test zwischen zwei unabhängigen Stichproben, $\alpha = 0,05$

R-Tab. 21.1: Vergleich der Zugspannungswerte der modifizierten Lactosen, $n = 10$

Vergleich zwischen:		$ \hat{t} $	t	Signifikanter Unterschied
GranuLac 0 min	GranuLac 10 min	1,941	2,101	nein
GranuLac 0 min	GranuLac 20 min	2,277	2,101	ja
GranuLac 0 min	GranuLac 30 min	1,636	2,101	nein
GranuLac 0 min	GranuLac 45 min	0,036	2,101	nein
GranuLac 0 min	GranuLac 60 min	1,025	2,101	nein
GranuLac 10 min	GranuLac 20 min	0,329	2,101	nein
GranuLac 10 min	GranuLac 30 min	0,249	2,101	nein
GranuLac 10 min	GranuLac 45 min	1,892	2,101	nein
GranuLac 10 min	GranuLac 60 min	2,895	2,101	ja
GranuLac 20 min	GranuLac 30 min	0,564	2,101	nein
GranuLac 20 min	GranuLac 45 min	2,220	2,101	ja
GranuLac 20 min	GranuLac 60 min	3,188	2,101	ja
GranuLac 30 min	GranuLac 45 min	1,595	2,101	nein
GranuLac 30 min	GranuLac 60 min	2,602	2,101	ja
GranuLac 45 min	GranuLac 60 min	1,057	2,101	nein

R-Tab. 21.2: Vergleich der Mediane der Partikelgrößenverteilung der modifizierten Lactosen, $n = 3$

Vergleich zwischen:		$ \hat{t} $	t	Signifikanter Unterschied
GranuLac 0 min	GranuLac 10 min	5,345	2,776	ja
GranuLac 0 min	GranuLac 20 min	6,344	2,776	ja
GranuLac 0 min	GranuLac 30 min	5,236	2,776	ja
GranuLac 0 min	GranuLac 45 min	7,088	2,776	ja
GranuLac 0 min	GranuLac 60 min	5,011	2,776	ja
GranuLac 10 min	GranuLac 20 min	0,728	2,776	nein

GranuLac 10 min	GranuLac 30 min	0,639	2,776	nein
GranuLac 10 min	GranuLac 45 min	10,663	2,776	ja
GranuLac 10 min	GranuLac 60 min	8,286	2,776	ja
GranuLac 20 min	GranuLac 30 min	1,456	2,776	nein
GranuLac 20 min	GranuLac 45 min	11,659	2,776	ja
GranuLac 20 min	GranuLac 60 min	9,058	2,776	ja
GranuLac 30 min	GranuLac 45 min	11,147	2,776	ja
GranuLac 30 min	GranuLac 60 min	8,433	2,776	ja
GranuLac 45 min	GranuLac 60 min	0,532	2,776	nein

R-Tab. 21.3: Vergleich binärer Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,5 %) mit Kieselsäuren aus Vermahlung im Achatmahlkörper bzw. Gefriertrocknung

Kriterium	Vergleich zwischen		$ \hat{t} $	t	Signifikanter Unterschied
Zugspannung, n = 10	Achatmahlkörper 30 s	Achatmahlkörper 45 s	0,474	2,101	nein
Zugspannung, n = 10	Achatmahlkörper 30 s	Gefriertrocknung	0,174	2,101	nein
Zugspannung, n = 10	Achatmahlkörper 45 s	Gefriertrocknung	0,281	2,101	nein
Adsorbatanzahl / 16 $\mu^2\text{m}$, n = 8	Achatmahlkörper 30 s	Achatmahlkörper 45 s	4,188	2,145	ja
Adsorbatanzahl / 16 $\mu^2\text{m}$, n = 8	Achatmahlkörper 30 s	Gefriertrocknung	5,248	2,145	ja
Adsorbatanzahl / 16 $\mu^2\text{m}$, n = 8	Achatmahlkörper 45 s	Gefriertrocknung	0,073	2,145	nein
Adsorbatdurchmesser, n = 8	Achatmahlkörper 30 s	Achatmahlkörper 45 s	1,874	2,145	nein
Adsorbatdurchmesser, n = 8	Achatmahlkörper 30 s	Gefriertrocknung	0,937	2,145	nein
Adsorbatdurchmesser, n = 8	Achatmahlkörper 45 s	Gefriertrocknung	0,982	2,145	nein

R-Tab. 21.4: Vergleich binärer Maisstärke-Kieselsäure-Mischungen (0,5 %) mit gleichen Primärpartikelgrößen aus ternärer und quaternärer Mikroemulsion

Kriterium	Primärpartikelgröße aus ternärer und quaternärer Mikroemulsion	$ \hat{t} $	t	Signifikanter Unterschied
Zugspannung, n = 10	30 nm	2,015	2,101	nein
Zugspannung, n = 10	34 nm	1,784	2,101	nein
Adsorbatanzahl / 16 μ^2m , n = 8	30 nm	9,257	2,145	ja
Adsorbatanzahl / 16 μ^2m , n = 8	34 nm	1,900	2,145	nein
Adsorbatdurchmesser, n = 8	30 nm	1,782	2,145	nein
Adsorbatdurchmesser, n = 8	34 nm	0,314	2,145	nein
Oberflächenbelegung, n = 8	30 nm	0,465	2,145	nein
Oberflächenbelegung, n = 8	34 nm	1,652	2,145	nein

R-Tab. 21.5: Vergleich binärer Lactose-Kieselsäure-Mischungen (0,5 %) mit gleichen Primärpartikelgrößen aus ternärer und quaternärer Mikroemulsion

Kriterium	Primärpartikelgröße aus ternärer und quaternärer Mikroemulsion	$ \hat{t} $	t	Signifikanter Unterschied
Zugspannung, n = 10	30 nm	0,660	2,101	nein
Zugspannung, n = 10	34 nm	0,964	2,101	nein

R-Tab. 21.6: Vergleich der Zugspannungsmessungen der Prämix-Versuche mit 31 nm großen Primärpartikeln, n = 10

Vergleich zwischen:		$ \hat{t} $	t	Signifikanter Unterschied
Mischzeit 1 min				
75 % Prämix 1 + 25 % Maisstärke	50 % Prämix 2 + 50 % Maisstärke	0,142	2,101	nein
75 % Prämix 1 + 25 % Maisstärke	25 % Prämix 3 + 75 % Maisstärke	2,552	2,101	ja
50 % Prämix 2 + 50 % Maisstärke	25 % Prämix 3 + 75 % Maisstärke	2,433	2,101	ja
Mischzeit 6 min				
75 % Prämix 1 + 25 % Maisstärke	50 % Prämix 2 + 50 % Maisstärke	0,483	2,101	nein
75 % Prämix 1 + 25 % Maisstärke	25 % Prämix 3 + 75 % Maisstärke	0,797	2,101	nein
50 % Prämix 2 + 50 % Maisstärke	25 % Prämix 3 + 75 % Maisstärke	0,321	2,101	nein

Mischzeit 10 min				
75 % Prämix 1 + 25 % Maisstärke	50 % Prämix 2 + 50 % Maisstärke	0,434	2,101	nein
75 % Prämix 1 + 25 % Maisstärke	25 % Prämix 3 + 75 % Maisstärke	0,885	2,101	nein
50 % Prämix 2 + 50 % Maisstärke	25 % Prämix 3 + 75 % Maisstärke	1,324	2,101	nein

R-Tab. 21.7: Vergleich der Zugspannungsmessungen der Prämix-Versuche mit 8 nm großen Primärpartikeln, n = 10

Vergleich zwischen:		$ \hat{t} $	t	Signifikanter Unterschied
Mischzeit 1 min				
75 % Prämix 4 + 25 % Maisstärke	50 % Prämix 5 + 50 % Maisstärke	0,560	2,101	nein
75 % Prämix 4 + 25 % Maisstärke	25 % Prämix 6 + 75 % Maisstärke	1,316	2,101	nein
50 % Prämix 5 + 50 % Maisstärke	25 % Prämix 6 + 75 % Maisstärke	0,758	2,101	nein
Mischzeit 6 min				
75 % Prämix 4 + 25 % Maisstärke	50 % Prämix 5 + 50 % Maisstärke	0,037	2,101	nein
75 % Prämix 4 + 25 % Maisstärke	25 % Prämix 6 + 75 % Maisstärke	0,255	2,101	nein
50 % Prämix 5 + 50 % Maisstärke	25 % Prämix 6 + 75 % Maisstärke	0,290	2,101	nein
Mischzeit 10 min				
75 % Prämix 4 + 25 % Maisstärke	50 % Prämix 5 + 50 % Maisstärke	0,034	2,101	nein
75 % Prämix 4 + 25 % Maisstärke	25 % Prämix 6 + 75 % Maisstärke	0,314	2,101	nein
50 % Prämix 5 + 50 % Maisstärke	25 % Prämix 6 + 75 % Maisstärke	0,287	2,101	nein

9 Literaturverzeichnis

- [1] HÖPKER K.-A., WURSTER U., KUNIGKEIT G., OTT G.; Anwendung von Nanopartikeln, LUBW Landesanstalt für Umwelt, *Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg*, **2007**.
- [2] HOFFBAUER J.; Verwendung von Nanopartikeln in Lebensmitteln und Kosmetika – Statusbericht, *JVL*, 3 (3), 290 - 293, **2008**.
- [3] Diskussionspapier zum Einsatz von Nanotechnologien in der Bioproduktion, Forschungsinstitut für biologischen Landbau (FiBL), Frick, **2009**.
- [4] ROWE R., COLBOURN E.; Formulating Knowledge, *Innovations in Pharmaceutical Technology*, 20, 70 - 74, **2006**.
- [5] MEYER K.; Nanomaterialien als Fließregulierungsmittel, Dissertation, Universität Würzburg, **2003**.
- [6] SCHULZE D.; Pulver und Schüttgüter, Springer-Verlag, Berlin, **2006**.
- [7] HERRMANN H. J.; Die wunderbare Welt der Schüttgüter, *Phys. Blätt.*, 51 (11), 1083 - 1086, **1995**.
- [8] ZIMMERMANN I.; Pharmazeutische Technologie: Industrielle Herstellung und Entwicklung von Arzneimitteln, Springer-Verlag, Berlin, **1998**.
- [9] TOMAS J.; Zur Produktgestaltung kohäsiver Pulver – Mechanische Eigenschaften, Kompressions- und Fließverhalten, *Chem. Ing. Tech.*, 75 (6), 651 - 661, **2003**.
- [10] JANSSEN H. A.; Versuche über Getreidedruck in Silozellen, *Z. Ver. Dt. Ing.*, 39 (35), 1045 - 1049, **1895**.
- [11] MOLERUS O.; Schüttgutmechanik – Grundlagen und Anwendungen in der Verfahrenstechnik, Springer-Verlag, Berlin, **1985**.
- [12] <http://www.shear-test.de/de/lit-grundlagen.php>, Stand Juli **2010**.
- [13] STIEB M.; Mechanische Verfahrenstechnik, Bd.1, Springer-Verlag, Berlin, **1995**.
- [14] SCHUBERT H.; Food Particle Technology. Part I: Properties of Particles and Particulate Food Systems, *J. Food Eng.*, 6 (1), 1 - 32, **1987**.
- [15] JENIKE, A. W.; Gravity flow of bulk solids, *Bull. Utah Eng. Exp. Stat.*, 108, 307 - 309, **1961**.
- [16] JENIKE, A. W.; Storage and flow of solids, *Bull. Utah Eng. Exp. Stat.*, 123, 194 - 198, **1964**.
- [17] SCHULZE D.; Zur Fließfähigkeit von Schüttgütern – Definition und Meßverfahren, *Chem. Ing. Tech.*, 67 (1), 60 - 68, **1995**.
- [18] RUMPF H.; Grundlagen und Methoden des Granulierens, *Chem. Ing. Tech.*, 30 (3), 144 - 158, **1958**.

- [19] SCHUBERT H.; Grundlagen des Agglomerierens, *Chem. Ing. Tech.*, 51 (4), 266 - 277, **1979**.
- [20] KRUPP H., SPERLING G.; Theory of Adhesion of Small Particles, *J. Appl. Phys.*, 37 (11), 4176 - 4180, **1966**.
- [21] RUMPF H.; Die Wissenschaft des Agglomerierens, *Chem. Ing. Tech.*, 46 (1), 1 - 11, **1974**.
- [22] SCHUBERT H.; Kapillardruck und Zugfestigkeit von feuchten Haufwerken aus körnigen Stoffen, *Chem. Ing. Tech.*, 45 (6), 396 - 401, **1973**.
- [23] PIETSCH W., RUMPF H.; Haftkraft, Kapillardruck, Flüssigkeitsvolumen und Grenzwinkel einer Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei Kugeln, *Chem. Ing. Tech.*, 39 (15), 885 - 893, **1967**.
- [24] LÖFFLER F., RAASCH J.; Grundlagen der mechanischen Verfahrenstechnik, Vieweg-Verlag, Braunschweig, **1992**.
- [25] SCHUBERT H.; Kapillarität in porösen Feststoffsystemen, Springer-Verlag, Berlin, **1982**.
- [26] ISRAELACHVILI J.; Intermolecular and surface forces, Academic Press, San Diego, **1991**.
- [27] HOLSTEIN B. R.; The van der Waals interaction, *Am. J. Phys.*, 69 (4), 441 - 449, **2001**.
- [28] LONDON F.; Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte, *Z. Phys.*, 63 (3), 245 - 279, **1930**.
- [29] TOMAS J.; Vorlesung: Grundlagen und Prozesse der Verfahrenstechnik, Seminar – Partikelwechselwirkungen, Universität Magdeburg, Stand: August **2010**.
- [30] LONDON F.; The general theory of molecular forces, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 8 - 26, **1937**.
- [31] HAMAKER H. C.; The London – van der Waals attraction between spherical particles, *Physica*, 4 (10), 1058 - 1072, **1937**.
- [32] LIFSHITZ E. M.; The theory of molecular attractive forces between solids, *Soviet Physics*, 2 (1), 73 - 83, **1956**.
- [33] KRUPP H.; Haftung zwischen Festkörpern, *Chem. Ing. Tech.*, 41 (3), 135 - 136, **1969**.
- [34] LANGBEIN D.; Van der Waals attraction between macroscopic bodies, *J. Adhes.*, 1, 237 - 245, **1969**.
- [35] KRUPP H.; Particle adhesion – theory and experiment, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1, 111 - 239, **1967**.
- [36] VISSER J.; On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 3 (4), 331 - 363, **1972**.
- [37] SCHWEDES J.; Review on testers for measuring flow properties of bulk solids, *Granul. Matter*, 5, 1 - 43, **2003**.
- [38] Europäisches Arzneibuch, 2.9.36 Fließverhalten von Pulvern, 6. Ausgabe, Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart, **2008**.

- [39] KURZ H. P.; Messung von Schüttguteigenschaften am Schergerät nach Jenike, *Verfahrenstechnik*, 10 (2), 68 - 72, **1976**.
- [40] CARR R. L.; Evaluating flow properties of solids, *Chem. Eng.*, 72, 163 - 168, **1965**.
- [41] Synthetische Kieselsäuren als Fließhilfsmittel und Trägersubstanz, *Schriftenreihe Pigmente*, Nr. 31, Degussa, Hanau.
- [42] CARSON J. W., WILMS H.; Development of an international standard for shear testing, *Powder Technol.*, 167 (1), 1 - 9, **2006**.
- [43] SCHULZE D.; Entwicklung und Anwendung eines neuartigen Ringschergerätes, *Aufbereitungstechnik*, 35 (10), 523 - 535, **1994**.
- [44] BROWN R. L., RICHARDS J. C.; Principles of powder mechanics, Pergamon Press, Oxford, **1970**.
- [45] LIU X. Y., SPECHT E., MELLMANN J.; Experimental study of the lower and upper angles of response of granular materials in rotating drums, *Powder Technol.*, 154 (2 - 3), 125 - 131, **2005**.
- [46] ABDULLAH E. C., GELDART D.; The use of bulk density measurements as flowability indicators, *Powder Technol.*, 102 (2), 151 - 165, **1999**.
- [47] WEIGAND J.; Einfluss der Partikelgröße auf das Fließverhalten von pharmazeutischen Schüttgütern, Dissertation, Universität Würzburg, **1998**.
- [48] KRETZLER K.; Eine neue Methode zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Schüttgütern, Dissertation, Universität Würzburg, **2002**.
- [49] ALTHAUS G.; Der modifizierte Auslauftrichter – Eine neue Methode zur Beurteilung der Potenz nanoskaliger Fließregulierungsmittel, Dissertation, Universität Würzburg, **2006**.
- [50] CARR R. L.; Classifying flow properties of solids, *Chem. Eng.* 1, 69 - 74, **1965**.
- [51] <http://www.hmicronpowder.com/literature/PTRTESTER.PDF>, Stand Juni **2010**.
- [52] SCHWEIGER A.; Untersuchungen zum Fließverhalten feinkörniger Schüttgüter, Dissertation, Universität Würzburg, **1998**.
- [53] ANSTETT I.; Untersuchungen zur Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln auf partikulärer Ebene, Dissertation, Universität Würzburg, **2001**.
- [54] DÜNISCH S.; Untersuchungen der Wirkungsweise von Nanomaterialien, Dissertation, Universität Würzburg, **2005**.
- [55] LECOMTE DU NOÛY P.; A new apparatus for measuring surface tension, *J. Gen. Physiol.*, 1 (5), 521 - 524, **1919**.

- [56] FUKUOKA E., KIMURA S., YAMAZAKI M., TANAKA T.; Cohesion of particulate solids. VI. Improvement of apparatus and application to measurement of cohesiveness at various levels of humidity, *Chem. Pharm. Bull.*, 31 (1), 221 - 229, **1983**.
- [57] FUKUZAWA H., KIMURA S.; Cohesion of particulate solids. I. Measuring method for cohesive force, *Yakugaku Zasshi*, 92 (1), 42 - 50, **1972**.
- [58] FUKUZAWA H., KIMURA S.; Cohesion of particulate solids. II. Influence of particle size, *Yakugaku Zasshi*, 92 (11), 1415 - 1422, **1972**.
- [59] FUKUZAWA H., KIMURA S.; Cohesion of particulate solids. III. Influence of particle shape, *Yakugaku Zasshi*, 94 (1), 69 - 74, **1974**.
- [60] FUKUZAWA H., FUKUOKA E., KIMURA S.; Cohesion of particulate solids. IV. Flow property and cohesion, *Yakugaku Zasshi*, 95 (7), 859 - 864, **1975**.
- [61] SCHMIDT P. C., WALTER R.; Investigation of the cohesion behavior of powders and their adhesion to a carrier by an electronic tensiometer, *Pharmazie*, 49 (2-3), 183 - 187, **1994**.
- [62] LOHRMANN M., KAPPL M., BUTT H.-J., URBANETZ N. A., LIPPOLD B. C.; Adhesion forces in interactive mixtures for dry powder inhalers – Evaluation of a new measuring method, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 67, 579 - 586, **2007**.
- [63] BINNIG G., ROHRER H.; Scanning tunneling microscopy - from birth to adolescence, *Rev. Mod. Phys.*, 59 (3), 615 - 625, **1987**.
- [64] BINNIG G., QUATE C. F., GERBER CH.; Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.*, 56 (9), 930 - 933, **1986**.
- [65] <http://www.weltderphysik.de/de/279.php>, Stand Juni **2010**.
- [66] HÖLSCHER H., ALLERS W., SCHWARZ U. D.; Atomen auf den Zahn gefühlt: Dynamische Rasterkraftmikroskopie, *Phys. unserer Zeit*, 33 (4), 178 - 182, **2002**.
- [67] SUGAWARA Y., OHTA M., UEYAMA H., MORITA S.; Defect motion on an InP(110) surface observed with noncontact atomic force microscopy, *Science*, 270 (5242), 1646 - 1648, **1995**.
- [68] SINDEL U.; Messung interpartikulärer Haftkräfte mittels Rasterkraftmikroskopie, Dissertation, Universität Würzburg, **1999**.
- [69] EBER M.; Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit von nanoskaligen Fließregulierungsmitteln, Dissertation, Universität Würzburg, **2004**.
- [70] RABINOVICH Y. I., ADLER J. J., ATA A., SINGH R. K., MOUDGIL B. M.; Adhesion between nanoscale rough surfaces, I. Role of asperity geometry, *J. Colloid Interface Sci.*, 232 (1), 10 - 16, **2000**.

- [71] RABINOVICH Y. I., ADLER J. J., ATA A., SINGH R. K., MOUDGIL B. M.; Adhesion between nanoscale rough surfaces, II. Measurement and comparison with theory, *J. Colloid Interface Sci.*, 232 (1), 17 - 24, **2000**.
- [72] KATAINEN J., PAAJANEN M., AHTOLA E., PORE V., LAHTINEN J.; Adhesion as an interplay between particle size and surface roughness, *J. Colloid Interface Sci.*, 304 (2), 524 - 529, **2006**.
- [73] XIE H.-Y.; The role of interparticle forces in the fluidization of fine particles, *Powder Technol.*, 94 (2), 99 - 108, **1997**.
- [74] KURFEB D., HINRICHSSEN H., ZIMMERMANN I.; Statistical model of the powder flow regulation by nanomaterials, *Powder Technol.*, 159 (2), 63 - 70, **2005**.
- [75] FULLER K. N. G., TABOR D.; The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 345 (1642), 327 - 342, **1975**.
- [76] TABOR D.; Surface Forces and Surface Interactions, *J. Colloid Interface Sci.*, 58 (1), 2 - 13, **1977**.
- [77] ZIMMERMANN I., EBER M., MEYER K.; Nanomaterials as flow regulator in dry powders, *Z. Phys. Chem.*, 218 (1), 51 - 102, **2004**.
- [78] DERJAGUIN D. V.; Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV Theorie des Anhaftens kleiner Teilchen, *Colloid. Polym. Sci.*, 69 (2), 155 - 164, **1934**.
- [79] PAHL M., WICKE R.; Haftkräfte in kompaktierten Schüttgütern, *Aufbereitungs Technik*, 29 (7), 371 - 380, **1988**.
- [80] BHUSHAN B.; Modern tribology handbook. Vol. 1 - Principles of tribology, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, **2001**.
- [81] http://www.zeiss.de/lsm700_mat; Broschüre „LSM 700 Konfokales Laser Scanning Mikroskop zur 3D-Topografie in der Materialanalyse und Werkstoffprüfung“, Stand März **2008**.
- [82] MINSKY M.; Memoir on inventing the confocal scanning microscope, *Scanning*, 10, 128 - 138, **1988**.
- [83] DAVIDOVITS P., M. D. EGGER; Scanning laser microscope, *Nature*, 233, 831, **1969**.
- [84] PAWLEY J. B.; Handbook of biological confocal microscopy, Springer-Verlag, New York, **2006**.
- [85] HIBBS A. R.; Confocal microscopy for biologists, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, **2004**.
- [86] PADDOCK S. W.; Confocal Microscopy methods and protocols, Humana Press, Totowa, New Jersey, **1999**.
- [87] CLAXTON N. S., FELLERS T. J., DAVIDSON M. W.; Laser scanning confocal microscopy, Department of Optical Microscopy and Digital Imaging, National High Magnetic Field Laboratory, The Florida State University, Tallahassee, Florida, USA, **2005**.
- [88] PADDOCK S. W.; Basics of confocal reflection microscopy, *Bio Techniques*, 32 (2), 274 - 277, **2002**.

- [89] POHL M., STELLA J.; Quantitative CLSM roughness study on early cavitation-erosion damage, *Wear*, 252 (5 - 6), 501 - 511, **2002**.
- [90] RAAB C., SIMKÓ M., FIEDELER U., NENTWICH M., GAZSÓ A.; Herstellungsverfahren von Nanopartikeln und Nanomaterialien, *Nano Trust-Dossiers*, Nr. 006, 1 - 4, **2008**.
- [91] HINTZ W.; Einführung in die Nanotechnologie, Vorlesungsskript der Universität Magdeburg, **2009**.
- [92] KOTH D., FERCH H.; Eigenschaften hochtemperaturhydrolytisch hergestellter Kieselsäuren und Metalloide für Katalysatoren, *Chem. Ing. Tech.*, 52 (8), 628 - 634, **1980**.
- [93] CAB-O-SIL® Pyrogene Kieselsäure – Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen, Firmenschrift Cabot GmbH, Hanau.
- [94] NOWAK, R., SCHACHTELY, U.; Synthetic silicas for sealants, *Technical Bulletin Pigments*, No. 63, Firmenschrift Degussa AG, Hanau.
- [95] MÜLLER A.-K.; Untersuchungen zur fließregulierenden Eigenschaft hochdisperser Fällungskieselsäuren, Dissertation, Universität Würzburg, **2008**.
- [96] HOAR T. P., SCHULMAN J. H.; Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle, *Nature*, 152, 102 - 103, **1943**.
- [97] MOLLET H., GRUBENMANN A.; Formulierungstechnik – Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **1999**.
- [98] SCHULMAN J.H., STOECKENIUS W., PRINCE L.M.; Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy. *J. Phys. Chem.*, 63, 1677 - 1680, **1959**.
- [99] SHINODA K., OGAWA T.; The solubilization of water in nonaqueous solutions of nonionic surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, 24 (1), 56 - 60, **1967**.
- [100] DANIELSSON I., LINDMAN B.; The definition of microemulsions, *Colloids Surf.*, 3 (4), 391 - 392, **1981**.
- [101] SHINODA K., SHIBATA Y.; Principles for the attainment of minimum oil - water interfacial tension by surfactants: The characteristics of organized surfactant phase, *Colloids Surf.*, 19 (2 - 3), 185 - 196, **1986**.
- [102] KUMAR, P., MITTAL K. L.; Handbook of microemulsion science and technology, Marcel Dekker Inc., New York, **1999**.
- [103] MONNOYER PH., FONSECA A., NAGY J. B.; Preparation of colloidal AgBr particles from microemulsions, *Colloids Surf., A*, 100, 233 - 243, **1995**.
- [104] VOIGT A., SUNDMACHER K.; Herstellung maßgeschneiderter Nanopartikel durch Fällung in Mikroemulsionen, *Chem. Ing. Tech.*, 79 (3), 229 - 232, **2007**.

- [105] LÓPEZ-QUINTELA M. A., RIVAS J.; Chemical reactions in microemulsions: a powerful method to obtain ultrafine particles, *J. Colloid Interface Sci.*, 158 (2), 446 - 451, **1993**.
- [106] FRIBERG S. E., YANG C.-C., SJØBLOM J.; Amphiphilic association structures and the microemulsion/gel method for ceramics: influence on original phase regions by hydrolysis and condensation of silicon tetraethoxide, *Langmuir*, 8 (2), 372 - 376, **1992**.
- [107] OSSEO-ASARE K., ARRIAGADA F. J.; Preparation of SiO₂ nanoparticles in a non-ionic reverse micellar system, *Colloids Surf.*, 50, 321 - 339, **1990**.
- [108] YANAGI M., ASANO Y., KANDORI K., KON-NO K.; Abs. 39th Symp. Div. Colloid Interface Chem. Chemical Society of Japan, Tokyo, 386, **1986**.
- [109] SOLANS C., KUNIEDA H.; Industrial applications of microemulsions, Marcel Dekker Inc., New York, **1997**.
- [110] LÓPEZ-QUINTELA M. A.; Synthesis of nanomaterials in microemulsion: formation mechanisms and growth control, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 8 (2), 137 - 144, **2003**.
- [111] CHANG C.-H., FOGLER H. S.; Controlled formation of silica particles from tetraethyl orthosilicate in nonionic water-in-oil microemulsion, *Langmuir*, 13 (13), 3295 - 3307, **1997**.
- [112] BRU R., SÁNCHEZ-FERRER A., GARCIA-CARMONA F.; Kinetic models in reverse micelles, *Biochem. J.*, 310, 721 - 739, **1995**.
- [113] SCHOMÄCKER R., SCHMIDT J., SCHINCKEL G., RODRIGUEZ-HERNANDEZ L.; Herstellung von Nanopartikeln mit Hilfe von Mikroemulsionen und inversen Mizellen, *Chem. Ing. Tech.*, 70 (9), 1114, **1998**.
- [114] WEBER S.; Untersuchungen zum Einfluss der Mischintensität auf die Potenz nanostrukturierte Fließregulierungsmittel, Dissertation, Universität Würzburg, **2009**.
- [115] NAITO M., KONDO A., YOKOYAMA T.; Applications of comminution techniques for the surface modification of powder materials, *ISIJ Int.*, 33 (9), 915 - 924, **1993**.
- [116] SIPERNAT[®] and AEROSIL[®] as flow aid and anticaking agent, Technical Information TI 1351, Firmenschrift Evonik Degussa GmbH, Hanau, **2008**.
- [117] RUPPEL J.; Vergleich unterschiedlicher Messmethoden zur Beurteilung der Potenz nanostrukturierter Fließregulierungsmittel, Dissertation, Universität Würzburg, **2007**.
- [118] BAUER K., FRÖMMING K.-H., FÜHRER C.; Lehrbuch der Pharmazeutischen Technologie, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, **1999**.
- [119] HOHMANN B., GASSNER G.; Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Lebensmittel und Futtermittel, Behr's Verlag, Hamburg, **2007**.

- [120] WADE A., WELLER P. J.; Handbook of pharmaceutical excipients. Second Edition, The Pharmaceutical Press, London, **1994**.
- [121] ROWE R. C., SHESKEY P. J., OWEN S. C.; Handbook of pharmaceutical excipients, Third Edition, APhA Publications, London, 523 - 527, **2000**.
- [122] GESTIS-Stoffdatenbank der IFA, Eintrag zu Lactose, Stand: Januar **2010**.
- [123] Produktinformation GranuLac[®] 200, Meggle Pharma, Wasserburg, Stand: Februar **2008**.
- [124] Spezifikation GranuLac[®] 200, Meggle Pharma, Wasserburg, Stand: Februar **2008**.
- [125] IIDA K., HAYAKAWA Y., OKAMOTO H., DANJO K., LEUENBERGER H.; Preparation of dry powder inhalation by surface treatment of lactose carrier particles, *Chem. Pharm. Bull.*, *51 (1)*, 1 - 5, **2003**.
- [126] IIDA K., HAYAKAWA Y., OKAMOTO H., DANJO K., LEUENBERGER H.; Evaluation of flow properties of dry powder inhalation of salbutamol sulfate with lactose carrier, *Chem. Pharm. Bull.*, *49 (10)*, 1326 - 1330, **2001**.
- [127] FERCH H., AEROSIL[®] in Pharmazie und Kosmetik, *Schriftenreihe Pigmente Nr. 49*, Firmenschrift Degussa AG, Hanau, **1992**.
- [128] Igepal[®] CO 520 Sicherheitsdatenblatt, Sigma-Aldrich, **2010**.
- [129] Triton[®] 100 Sicherheitsdatenblatt, Merck KGaA, **2003**.
- [130] Tetraethylorthosilikat Sicherheitsdatenblatt, Sigma-Aldrich, **2010**.
- [131] Cyclohexan EG-Sicherheitsdatenblatt, **2001**.
- [132] *n*-Hexan Sicherheitsdatenblatt, Merck KGaA, **2006**.
- [133] Ammoniaklösung Sicherheitsdatenblatt, Sigma-Aldrich, **2009**.
- [134] BRUNAUER S., EMMETT P. H., TELLER E.; Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, *60*, 309 - 319, **1938**.
- [135] DIN ISO 9277, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren, **2003**.
- [136] Bedienungsanleitung COULTER[®] LS-Serie, COULTER Electronics GmbH, Krefeld, **1993**.
- [137] IIDA K., INAGAKI Y., TODO H., OKAMOTO H., DANJO K., LEUENBERGER H.; Effects of surface processing of lactose carrier particles on dry powder inhalation properties of salbutamol sulfate, *Chem. Pharm. Bull.*, *52 (8)*, 938 - 942, **2004**.
- [138] ROSEN M. J.; Relationship of structure to properties in surfactants: II. Efficiency in surface or interfacial tension reduction, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, *51 (10)*, 461 - 465, **1974**.

- [139] SEIPENBUSCH M., ROTHENBACHER S., KIRCHHOFF M., SCHMID H.-J., WEBER A. P., KASPER G.; Interparticle forces in silica nanoparticle agglomerates, *J. Nanopart. Res.*, 12, 2037 - 2044, **2010**.
- [140] BAGWE R. P., YANG C., HILLIARD L. R., TAN W.; Optimization of dye-doped silica nanoparticles prepared using a reverse microemulsion method, *Langmuir*, 20 (19), 8336 - 8342, **2004**.
- [141] ARRIAGADA F. J., OSSEO-ASARE K.; Controlled hydrolysis of tetraethoxysilane in a nonionic water-in-oil microemulsion: a statistical model of silica nucleation, *Colloids Surf., A*, 154 (3), 311 - 326, **1999**.
- [142] LIU L. X., MARZIANO I., BENTHAM A. C., LITSTER J. D., WHITE E. T., HOWES T.; Effect of particle properties on the flow of ibuprofen powders, *Int. J. Pharm.*, 362, 109 - 117, **2008**.
- [143] LEUTNER D.; Untersuchungen zur Wirkungsweise und über den Nutzen von Prämixen beim Einsatz von Fließregulierungsmitteln, Dissertation, Universität Würzburg, **2010**.
- [144] ARRIAGADA F. J., OSSEO-ASARE K.; Synthesis of nanosize silica in a nonionic water-in-oil microemulsion: effects of the water/surfactant molar ratio and ammonia concentration, *J. Colloid Interface Sci.*, 211 (2), 210 - 220, **1999**.
- [145] VOIGT R.; Pharmazeutische Technologie – Für Studium und Beruf, 10. Auflage, Deutscher Apotheker Verlag, Stuttgart, **2006**.
- [146] Performance Silica – Füllstoffsysteme und Pigmente, Firmenschrift Degussa AG, Hanau.