

Untersuchungen zur fließregulierenden Eigenschaft hochdisperser Fällungskieselsäuren

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



vorgelegt von
Anne-Kathrin Müller
(geb. Peter)
aus Fulda

Würzburg 2008

Eingereicht bei der Fakultät
für Chemie und Pharmazie am:

1. Gutachter der Dissertation:

2. Gutachter der Dissertation:

1. Prüfer des Promotionskolloquiums:

2. Prüfer des Promotionskolloquiums:

3. Prüfer des Promotionskolloquiums:

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums:

Datum der Aushändigung der Doktorurkunde:

*„Wenn ich manchmal bedenke,
welch riesige Konsequenzen
kleine Dinge haben...,
bin ich versucht zu glauben,
dass es gar keine kleinen Dinge gibt.“*

Bruce Barton
(1886-1967)

Meiner Familie

Danksagung

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

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

Besonderer Dank gilt vor allem

- meinem Doktorvater, Herrn Professor Dr. Ingfried Zimmermann, für seine Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit, die hilfreichen Gespräche und Diskussionen sowie für die sehr guten Arbeitsbedingungen.
- meinen Kollegen am Lehrstuhl, Frau Silke Heydt, Frau Wehad Ibrahim, Herrn Dirk Leutner, Herrn Christian Pabel, Frau Claudia Raffauf, Frau Joanna Ruppel und Frau Stefanie Weber, für das angenehme Arbeitsklima und den überaus freundschaftlichen Umgang miteinander.
- dem Praktikumsleiter und Akademischen Rat, Herrn Dr. Sascha Zügner, sowie Frau Doris Moret und Frau Christine Schneider für die hervorragende Organisation des Praktikums und das stets offene Ohr für Fragen und Probleme.
- der Firma Evonik-Degussa GmbH, Deutschland, für die freundlicher Weise zur Verfügung gestellten Kieselsäuren und insbesondere Herrn Dr. Drexel für die gute Zusammenarbeit, wodurch der direkte Praxisbezug während der gesamten Arbeit immer präsent war.
- Der Abteilung für Elektronenmikroskopie am Theodor-Boveri-Institut für Biowissenschaften, vor allem Herrn Prof. Dr. Georg Krohne und Frau Elisabeth Meyer-Natus für die freundliche Unterweisung und Hilfestellung am Rasterelektronenmikroskop.
- meinen Eltern, Geschwistern und Freunden und in besonderer Weise meinem Mann Sebastian, der es stets verstanden hat, mir die Arbeit und die verbliebene freie Zeit durch seine liebevolle Art so angenehm wie möglich zu machen.

Publikationen

- I. Peter, A.-K.; Zimmermann, I.; Fragmentation of nanoscaled flow regulators as a criterion for their potency I; 5th International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids; August 27 – 31, 2006; Sorrento (Italy)

- II. Peter, A.-K.; Drexel, C.-P.; Zimmermann, I.; Fragmentation of nanoscaled flow regulators as a criterion for their potency II; International Congress on Particle Technology, PARTEC 2007; March 27 – 29, 2007; Nuremberg (Germany)

Zur Veröffentlichung eingereicht am 20.11.2007 beim European Journal of Pharmaceutical Science:

Müller, A.-K.; Ruppel, J.; Drexel, C.-P.; Zimmermann, I.; Precipitated silica as flow regulator

Zur Veröffentlichung eingereicht am 07.12.2007 bei Powder Technology:

Ruppel, J.; Müller, A.-K.; Drexel, C.-P.; Zimmermann, I.; The modified outflow funnel – A new device to assess the flow characteristics of powders

1	EINLEITUNG.....	1
2	THEORIE – STAND DER FORSCHUNG.....	3
2.1	Kohäsivität und mangelndes Fließverhalten von Schüttgütern	5
2.2	Interpartikuläre Haftkräfte	8
2.2.1	VAN-DER-WAALS-Kräfte	9
2.2.2	Elektrostatische Kräfte	13
2.2.3	Flüssigkeitsbrücken	14
2.2.4	Vergleich der interpartikulären Haftkräfte	17
2.3	Definition der Fließfähigkeit nach JENIKE	19
2.4	Methoden zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Schüttgütern... 20	
2.5	Einfluss der Oberflächenrauigkeiten auf die interpartikulären Haftkräfte.....	25
2.5.1	Rauigkeitsmodelle	26
2.6	Fließregulierungsmittel.....	33
2.7	Herstellung der amorphen Kieselsäuren	34
2.7.1	Pyrogene Kieselsäuren	34
2.7.2	Fällungskieselsäuren	35
2.7.3	Unterschiede zwischen pyrogenen Kieselsäuren und Fällungskieselsäuren.....	36
2.8	Aufbringen der Fließregulierungsmitteladsorbate auf die Schüttgutpartikel.....	37
3	ARBEITSHYPOTHESE UND ZIELSETZUNG	39
4	MATERIAL UND METHODEN	41
4.1	Material	41
4.1.1	Schüttgüter.....	41
4.1.2	Kieselsäuren	45
4.2	Methoden.....	50
4.2.1	Lichtstreuanalyse.....	50
4.2.2	Transmissionselektronenmikroskopie	52
4.2.3	Rasterelektronenmikroskopie	53
4.2.4	Feuchtebestimmung.....	53
4.2.5	Herstellung der Pulvermischungen	54

4.2.6	Bestimmung der Schüttgutporosität	55
4.2.7	Zugspannungstester	56
4.2.8	Bildanalyzesystem KS 300 [®]	60
4.2.9	Siebanalyse mittels Retsch AS 200 Control [®]	60
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	63
5.1	Charakterisierung der Trägermaterialien	63
5.1.1	Maisstärke Cerestar [®] GL 03406	63
5.1.2	Kartoffelstärke Superior [®]	66
5.1.3	Hoechst Wachs C Micropulver [®]	67
5.2	Charakterisierung der Kieselsäuren	68
5.2.1	Agglomeratgrößenbestimmung mittels Lichtstreuanalyse	68
5.2.2	Feuchtebestimmung der Kieselsäuren	70
5.3	Zugspannungsmessungen	72
5.3.1	Einfluss der Schüttguteigenschaften auf die Zugspannung	73
5.3.2	Einfluss der Kieselsäurekonzentration auf die Zugspannung	76
5.3.3	Wirkung von Fällungskieselsäuren im Vergleich zu pyrogenen Kieselsäuren ...	78
5.3.4	Einfluss der jeweiligen Fällungskieselsäureeigenschaften auf die Zugspannung	80
5.3.5	Einfluss des Vermahlungsgrades der Fällungskieselsäure auf die Zugspannung	83
5.3.6	Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit der Fließregulierungsmittel	85
5.3.7	Einfluss der SIPERNAT [®] -Agglomeratgröße auf die Zugspannung	88
5.3.8	Zugspannungsergebnisse mit Hoechst Wachs C Micropulver [®]	94
5.4	Oberflächenbelegung und Zugspannung	98
5.4.1	Einteilung der Kieselsäuren nach Adsorbatanzahl und -größe	102
5.4.2	Vergleich der Zugspannung und Oberflächenbelegung in Bezug auf die Leistungsfähigkeit der Kieselsäuren	107
5.4.3	Bedeutung des Vermahlungsgrades der Kieselsäure für die Belegung	109
5.4.4	Oberflächenbelegungsmodell in Abhängigkeit von der Trägerpartikelgröße ...	114
5.4.5	Oberflächenbelegung der Versuche mit fraktionierter Kieselsäure	124
5.4.6	Oberflächenbelegung des Hoechst Wachs C Micropulvers [®]	126
5.5	Schüttgutporosität und Zugspannung	128
5.5.1	Maisstärke als Trägermaterial	128
5.5.2	Kartoffelstärke als Trägermaterial	130

5.5.3	Vergleich der Zugspannung, Oberflächenbelegung und Schüttgutporosität in Bezug auf die Leistungsfähigkeit der Kieselsäuren	132
5.5.4	Versuche mit fraktionierter Kieselsäure	133
5.5.5	Hoechst Wachs C Micropulver®	135
5.6	Agglomeratstabilität.....	136
6	ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION	144
7	SUMMARY	150
8	ANHANG	154
8.1	Gleitmittel.....	154
8.1.1	Zugspannungsergebnisse binärer Maisstärke-Gleitmittel-Mischungen	154
8.1.2	REM-Aufnahmen der binären Maisstärke-Gleitmittel-Mischungen.....	154
8.2	Berechnungen	155
8.2.1	Haftkraftminimum.....	155
8.2.2	Oberfläche der Trägermaterialien	156
8.2.3	Anzahl der Primärpartikel in der Fließregulierungsmittelzugabe	158
8.2.4	Maximale monopartikuläre Belegung der Oberfläche	158
8.2.5	Adsorbierter Anteil der Fließregulierungsmittelzugabe.....	161
8.2.6	Anzahl der Auszählfelder pro Korn	164
8.2.7	Abstand zwischen den Adsorbaten in Abhängigkeit von der Adsorbatanzahl...	165
8.2.8	Abhängigkeit von Trägerpartikelabstand, Adsorbatradius und -anzahl.....	166
8.3	Rohdaten	167
8.3.1	Zugspannungsmessungen.....	167
8.3.2	Oberflächenbelegung.....	174
8.3.3	Schüttgutporositäten	181
8.3.4	Agglomeratstabilität	187
8.4	Statistische Auswertung.....	191
8.4.1	Partikelgrößenverteilung	191
8.4.2	Feuchtebestimmung.....	192
8.4.3	Zugspannung	194
8.4.4	Oberflächenbelegung.....	203
8.4.5	Schüttgutporosität.....	204
9	LITERATURVERZEICHNIS	207

Formelverzeichnis

A	Fläche [m ²]
A _H	Hamakerkonstante [J]
D	Durchmesser der Auslauföffnung [m]
F _{E,F}	Kräfte am Punkt E und F [N]
F _{el}	elektrostatische Anziehungskraft [N]
F _{vdW}	VAN-DER-WAALS-Kraft [N]
G	Gewichtskraft [N]
H	Abstand zwischen zwei Kontaktpartnern [m]
H ₀	Haftabstand zwischen zwei Kontaktpartnern 0,4 [nm]
HF	Hausner-Faktor [-]
K _I	Kompressibilitätsindex [-]
N	Anzahl [-]
R	Radius einer Kugel [m]
SW	Spannweite [-]
U	Kontaktpotential [V]
V _H	Hohlraumvolumen [m ³]
V _{Zylinder}	Volumen des Zylinders [m ³]
dx	Höhe des Schüttgutelements [m]
ff _c	Fließfähigkeit nach JENIKE [-]
g	Gravitationskonstante 9,81 [m/s ²]
h	halber Abstand zwischen zwei Kugeln [nm]
h _K	Höhe des Schüttkegels [m]
ħω	Lifshitz-Konstante [J]
m _{Träger}	Masse des Trägermaterials (rund 100 g) [g]
p _K	Kapillardruck [Pa]
r	Radius der Rauigkeit [m]
r _{1,2}	Hauptkrümmungsradien der freien Flüssigkeitsoberfläche der Brücke [m]
r _K	Radius des Schüttkegels [m]
x	Abstand zwischen zwei Rauigkeiten [μm]
x _{10, 50, 90}	Werte der Verteilungsdichte bei prozentualen Anteilen von 10, 50, 90% [%]
y	Kontakt-Abstand zwischen den großen Kugeln [μm]

Φ	Wechselwirkungspotential [J]
Φ_A	Wechselwirkungspotential [J]
α	Brückenwinkel [°]
α_B	Böschungswinkel [°]
β	Konstante [$J \cdot m^6$]
ε	Porosität [-]
ε_0	Influenzkonstante [As/Vm]
ε_r	relative Dielektrizitätskonstante [As/Vm]
γ_g	Oberflächenspannung [N/m]
θ	Winkel [°]
λ_p	Horizontallastverhältnis [-]
κ	Koordinationszahl [-]
θ	Randwinkel [°]
ρ_{b0}	Schüttdichte [kg/m^3]
ρ_{FRM}	Dichte des Fließregulierungsmittels [kg/m^3]
ρ_s	Feststoffdichte [kg/m^3]
ρ_t	Stampfdichte [kg/m^3]
$\rho_{Träger}$	Feststoffdichte des Trägermaterials [kg/m^3]
σ	Zugspannung [Pa]
σ_1	Verfestigungsspannung [Pa]
$\sigma_{1,2}$	Flächenladungsdichte [$e/\mu m^2$]
σ_c	Druckfestigkeit [Pa]
σ_h	Horizontalspannung [Pa]
σ_v	Verfestigungsspannung [Pa]
ξ	Konstante [$J \cdot m^{12}$]
τ_w	Wandschubspannung [Pa]

1 Einleitung

Im Mai 2006 wurde die fünfte deutschsprachige Ausgabe des Europäischen Arzneibuchs im dritten Nachtrag durch eine weitere allgemeine Monographie mit dem Titel „Fließverhalten von Pulvern“ ergänzt [1]. Zuvor enthielt das Grundwerk aus dem Jahre 2005 nur eine sehr kurze Monographie „Fließverhalten“, in der eine einzige Methode zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Schüttgütern mittels eines Auslauftrichters beschrieben wurde [2]. Dieser speziellen Vorgehensweise zur Charakterisierung des Fließverhaltens von Pulvern wurden nun einige Verfahren hinzugefügt, die bereits seit längerer Zeit für das experimentelle Arbeiten eine Rolle spielen. So wurde die Methode zur Ermittlung des *Schüttwinkels* (Böschungswinkels) eines Pulverkegels, des *Kompressibilitätsindex* oder *Hausner-Faktors*, der *Durchflussrate durch eine Düse*, sowie die Methode zur Messung der Fließfähigkeit mit Hilfe einer *Scherzelle* in die Monographie mit aufgenommen. Dieser Nachtrag bestätigt, wie aktuell die Problematik der Einordnung eines pharmazeutischen Pulvers hinsichtlich seines Fließverhaltens nach wie vor ist. Und trotzdem betont das Arzneibuch die Unzulänglichkeit der angeführten Methoden, da mit keiner eine umfassende Beschreibung des „Pulverflusses“ möglich sei [3].

In der pharmazeutischen Industrie kommt immer dann, wenn die Rieselfähigkeit eines Schüttguts Einfluss auf den jeweiligen Produktionsprozess und die Dosiergenauigkeit eines Produkts nimmt, dem Fließverhalten der Pulvermischung eine wichtige Bedeutung zu. Dies trifft in besonderem Maße auf die Herstellung fester einzeldosierter Arzneiformen wie Sachets, Kapseln und Tabletten zu. Mittlerweile stellen Tablettenformulierungen mehr als 80% der pharmazeutischen Zubereitungen dar [4]. Die zur Verfügung stehenden Hochleistungstablettenpressen werden meist aus höher gelegenen Vorratsbehältnissen mit dem Schüttgut beschickt. Dabei darf es nicht zum Erliegen des Pulverflusses kommen, denn die Tablettenmasse wird ausschließlich durch das in die Matrize einfließende Pulvervolumen bestimmt. Die Fließeigenschaften der aus Wirk- und Hilfsstoffen zusammengesetzten Mischungen müssen einwandfrei auf die bereits installierte Dosiervorrichtung angepasst werden. Es ist nicht möglich, die Dimensionen der Apparatur individuell auf das Schüttgut anzupassen, wie es beispielsweise bei der Dimensionierung eines Silos zur Pulverlagerung und -entleerung im Bereich der Schüttgutmechanik üblich ist.

Im Laufe der Arzneimittelentwicklung wird im Allgemeinen durch den Zusatz geeigneter Fließregulierungsmittel ein ausreichend gutes Fließverhalten erreicht. Doch die Auswahl an solchen Konditionierern ist begrenzt. Sie erstreckt sich hauptsächlich auf den Einsatz hoch-

dispenser Kieselsäuren, die den mengenmäßig bedeutendsten Teil der Fließverbesserer ausmachen. Doch auch Talkum und verschiedene Metallstearate werden daneben fälschlicher Weise als Fließregulierungsmittel genannt, obwohl sich deren Wirkmechanismus zum Teil erheblich von dem der hochdispersen Materialien unterscheidet [5,6,7].

Nur eine kleine Anzahl an Silicas aus dem Bereich der hochdispersen Kieselsäuren hat bisher dem Anspruch auf pharmakologische Wirkungslosigkeit und darüber hinaus auf Reinheit und Unbedenklichkeit genügt und somit die Zulassung für den Einsatz in der Pharmazeutischen Industrie erhalten. In dieser Arbeit sollen so genannte Fällungskieselsäuren, die bisher als Fließverbesserer hauptsächlich in der Nahrungs- und Futtermittelindustrie Einzug gefunden haben, auf ihre Vergleichbarkeit und Einsatzmöglichkeit überprüft werden. Sie stellen hinsichtlich ihrer kostengünstigeren Produktion und vergleichsweise einfachen Handhabung durch verminderte Staubentwicklung eine interessante Alternative dar. Außerdem soll anhand der experimentell ermittelten Daten eine Aussage über die Potenz der jeweiligen Fällungskieselsäure getroffen werden, um die Prozessparameter während der Silica-Herstellung zu optimieren oder eventuell sogar neue Fließregulierungsmittel zu entwickeln. In den meisten Fällen wird empirisch eine Fließregulierungsmittelkonzentration von rund 2% gewählt, ohne deren genaue Auswirkung auf die Pulvermischung zu kennen. Im Rahmen dieser Arbeit soll ebenfalls die Frage geklärt werden, ob ein ökonomischerer Einsatz der hochdispersen Kieselsäuren sinnvoll ist.

2 Theorie – Stand der Forschung

Schüttgüter nehmen im Vergleich zu weiteren Kontinua wie NEWTONSchen Flüssigkeiten, HOOKESchen Festkörpern und Gasen eine Sonderstellung ein. Unter bestimmten Bedingungen verhalten sie sich wie ein unvollkommener Feststoff, sie können aber auch fließen wie eine Flüssigkeit oder verdichtet werden wie ein Gas [8,9,10].

Ein HOOKEScher Feststoff ist inkompressibel. Er ist in der Lage, Zug-, Druck- und Schubspannungen zu übertragen. Durch die Einwirkung von Schubspannungen kann er nicht in einen fließenden Zustand versetzt werden. Unter Zug-, Druck- oder Schubspannungen deformiert er sich reversibel.

Eine NEWTONSche Flüssigkeit überträgt dagegen keine Zugspannung und in ruhendem Zustand nur Druckspannungen. Sie fließt unter Einwirkung von Schubspannungen und ist in der Lage, sich jeder angebotenen Form anzupassen. Auch sie ist inkompressibel.

Ähnlich wie die Flüssigkeit verhält sich auch ein Gas, allerdings mit dem Unterschied, dass es sich komprimieren lässt.

Ein Schüttgut überträgt ruhend Druck- und Schubspannungen, allerdings nur geringe Zugspannungen. Unter Schubspannungen kann es in einen fließenden Zustand versetzt werden. Dabei bildet es einen stumpfen Schüttkegel aus [11]. Ein Schüttgut ändert seine Dichte in Abhängigkeit von Belastung und Bewegung. In dieser Eigenschaft ähnelt es einem durch Druckspannung komprimierbaren Gas.

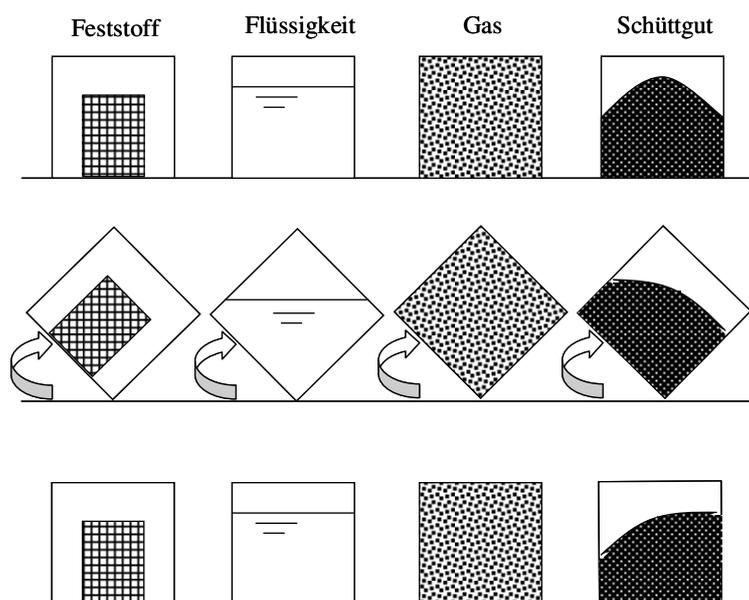


Abb. 2.1: Vergleich des mechanischen Verhaltens eines Feststoffs, einer Flüssigkeit, eines Gases und eines Schüttgutes in einem Behälter; nach [12]

In Abb. 2.1 ist dargestellt, wie sich ein Feststoff, eine Flüssigkeit, ein Gas und ein Schüttgut unter Bewegung eines äußeren Behältnisses unterscheiden. Das Schüttgut zeigt insofern ein besonderes Verhalten, da sich durch das Kippen des Gefäßes die ehemals glatte Schüttgutoberfläche verändert. Es bildet sich ein bleibender Schüttkegel aus, wogegen die drei weiteren Stoffsysteme nach der Bewegung wieder ihre Ausgangslage einnehmen. Die strukturellen Veränderungen, die ein Pulver während Transport und Lagerung erfährt, bleiben wie in einem Gedächtnis als Information gespeichert und beeinflussen dessen Eigenschaften.

Betrachtet man das Verhalten einer Flüssigkeit und eines Schüttgutes in einem Rohr mit Ausflussöffnung, so stellt man fest, dass die Flüssigkeit, ungeachtet der Menge, ungehindert das Rohr verlässt. Ein Schüttgut dagegen wird üblicherweise bei einem bestimmten Verhältnis von Schüttgutsäulenhöhe und Rohrdurchmesser im Hohlzylinder stecken bleiben. Die maximale Säulenhöhe, bei der das Pulver ungehindert ausfließt, ist von dessen Tendenz abhängig, Schüttgutbrücken auszubilden. Typischerweise wird für gängige Schüttgüter der Pulverfluss unterbrochen, wenn die Schüttguthöhe ungefähr viermal so lang ist wie die Breite des Rohres [8]. Dieser Sachverhalt beruht darauf, dass ein Bruchteil der Vertikalspannung σ_v , die auf eine ruhende Schüttgutsäule wirkt, auf die Wände des Hohlzylinders übertragen wird (Horizontalspannung σ_h). Dieser Bruchteil wird durch das so genannte Horizontallastverhältnis λ_p nach Gleichung (2.1) beschrieben.

$$\sigma_h = \lambda_p \sigma_v \quad (2.1)$$

Ein weiterer bedeutender Unterschied zwischen Flüssigkeiten und Schüttgütern ist demnach, dass die Vertikalspannung in einer Schüttgutsäule nicht wie bei Flüssigkeiten linear mit der Höhe zunimmt, sondern gegen einen Grenzwert strebt.

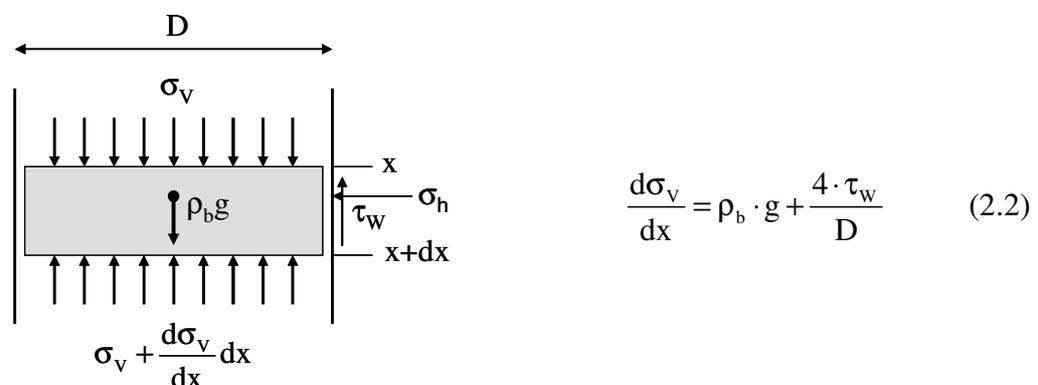


Abb. 2.2: Gleichgewichtszustand bei einem scheibenförmigen Schüttgutelement; aus [8]

Diese Gesetzmäßigkeit wird durch die JANSSEN-Gleichung (2.2) beschrieben und durch Abb. 2.2 verdeutlicht [13]. Doch nicht nur das durch Kohäsivität bedingte, mangelnde Ausflussverhalten eines Pulvers bereitet bei der industriellen Handhabung Schwierigkeiten, sondern auch die Schüttgutverfestigung, das so genannte „Caking“, während des Transportes und der Lagerung [14,15,23].

2.1 Kohäsivität und mangelndes Fließverhalten von Schüttgütern

Kohäsives Verhalten und schlechte Fließeigenschaften stellen besonders bei feinkörnigen Schüttgütern ein häufiges Problem dar. Ob sich ein Haufwerk kohäsiv verhält oder gut fließt, hängt vor allem vom Verhältnis der Haftkräfte zwischen den Partikeln zu der von der Masse der Partikel bestimmten Gravitationskraft ab. Gleichung (2.3) gibt die Gewichtskraft G eines ideal kugelförmigen Teilchens mit dem Radius R und der Feststoffdichte ρ_s wieder. Das Formelzeichen g steht für die so genannte Gravitationskonstante.

$$G = \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) \rho_s g \quad (2.3)$$

Vor allem die **Partikelgröße** beeinflusst den Quotienten aus Haftkraft und Gewichtskraft erheblich. Zunächst nehmen die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen bei geringen Abständen mit steigendem Partikeldurchmesser linear zu. Jedoch dominiert bei Partikeldurchmessern größer als 100 μm der Einfluss der Gewichtskraft über die Haftkräfte, was zu weitgehend ungehindertem Pulverfluss führt [18]. Dies ist dadurch begründet, dass die Gewichtskraft mit der dritten Potenz des Partikeldurchmessers zunimmt, während die Haftkraft sich proportional zum Durchmesser verhält (vgl. Abschnitt 2.2). Beispielsweise ist das Verhältnis Haftkraft zu Gewichtskraft für Teilchen mit einem Durchmesser von 1 μm um den Faktor 10^6 höher als für 1 mm große Teilchen [16].

SCHUBERT stellt die Abhängigkeit der Schüttguteigenschaften vom Partikeldurchmesser in Abb. 2.3 und Abb. 2.4 dar.

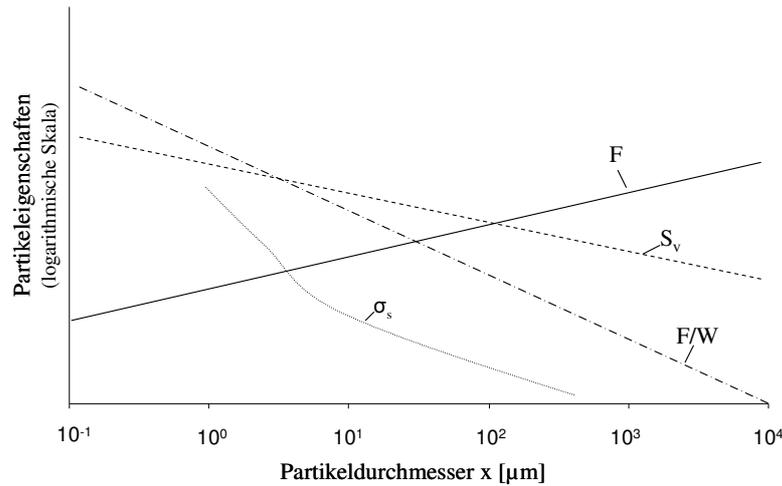


Abb. 2.3: Abhängigkeit ausgewählter Teilcheneigenschaften von der Partikelgröße; F stellt die VAN-DER-WAALS-Kraft dar, S_v die Oberfläche pro Volumenelement, W die Masse eines Teilchens und σ_s die Resistenz des Partikels gegen Zerstörung; nach [16]

Wie bereits erwähnt, verhält sich der Quotient aus Haftkraft und Gewichtskraft (in der Abb. 2.3 mit F/W bezeichnet) umgekehrt zur Zunahme des Partikeldurchmessers. Die Volumenbezogene Oberfläche S_v nimmt ebenfalls mit zunehmender Partikelgröße ab. Zum einen wird dies ausgenutzt, wenn eine Festsubstanz durch Zerkleinerung schneller in Lösung gebracht werden soll. Zum anderen birgt die Vermahlung die Gefahr, dass sich zerkleinerte Partikel aufgrund ihrer großen Oberfläche sehr leicht tribochemisch aufladen. Im Extremfall kann dies zu gefährlichen Staubexplosionen führen. Doch nicht nur Ladungen konzentrieren sich im Bereich der neu erzeugten Oberfläche. Ebenso kann auch Luft und die in der Luft befindliche Feuchte an die Grenzfläche adsorbieren. Durch erstere werden die Partikel zunehmend hydrophobisiert und deren Lösungsverhalten beeinflusst, durch zweitere kann es zum Anlösen und dadurch zum unerwünschten Partikelwachstum kommen. Der Verlauf der Kenngröße σ_s beschreibt, dass sich feinere Partikel stabiler gegenüber Zerkleinerungsprozessen verhalten. Es befinden sich hier pro Teilchen weniger Fehlstellen, die zu einem Bruch führen könnten. Außerdem wird die zur Zerkleinerung aufgebrauchte Energie in kleinen Zonen des Partikels als elastische Energie gespeichert. Reicht diese gespeicherte Energie aus (differentielle Bruchenergiebedingung), um einen Bruch zu induzieren, wird sie wieder freigesetzt. Ist das Teilchen allerdings bereits zu klein, um die Energie speichern zu können, kann es nicht weiter zerkleinert werden. In diesem Fall kann die integrale Bruchenergiebedingung nicht erfüllt werden. Um einen immer feineren Vermahlungsgrad zu erzielen, ist also zunehmend mehr Energie notwendig. Doch wird mit der Zeit ein Mahllimit erreicht, unter welches die Partikelgröße nicht mehr zu reduzieren ist.

Partikel mit sehr kleiner Teilchengröße neigen in besonderem Maße zur Eigenagglomeration. Dies kann von Nutzen sein, da somit die Staubentwicklung beim Verarbeiten dieser Stoffe vermindert wird. Sind jedoch die für den Agglomerataufbau verantwortlichen Primärteilchen von Interesse, so müssen die Gefüge durch eine meist sehr aufwendige Prozedur aufgetrennt werden.

Mit zunehmender Teilchengröße verändern sich jedoch nicht nur die Eigenschaften der **Einzelpartikel**. Sie hat auch einen entscheidenden Einfluss auf das Gesamtverhalten des **Partikelhaufwerks**. So verbessert sich das Fließverhalten des Teilchenkollektivs mit steigendem Partikeldurchmesser, wie in Abb. 2.4 dargestellt.

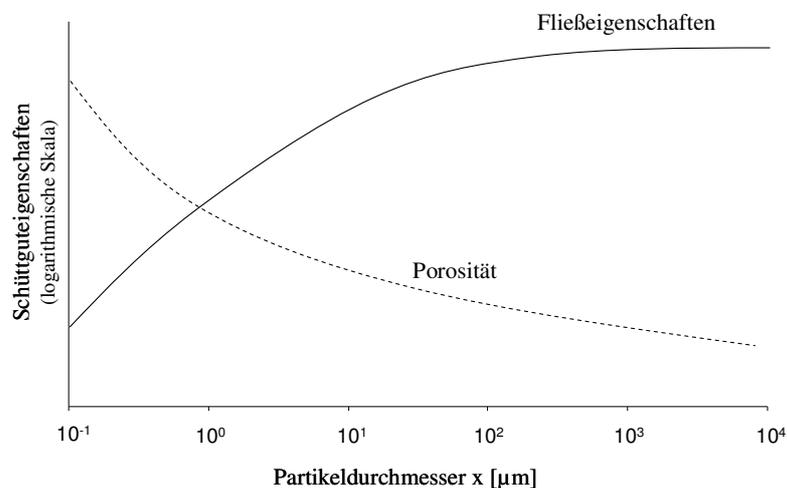


Abb. 2.4: Abhängigkeit ausgewählter Schüttguteigenschaften von der Partikelgröße; nach [16]

Die Schüttgutporosität nimmt mit abnehmendem Teilchendurchmesser zu, da in diesem Fall der Quotient aus Haftkraft und Gewichtskraft größer ist als bei größeren Partikeln. Die stärkeren Anziehungskräfte zwischen den einzelnen winzigen Schüttgutkörnern bewirken, dass die Packungsstruktur starrer ist und sich somit größere Hohlräume zwischen den Teilchen ausbilden können. Ultrafeine Schüttgüter mit Korngrößen kleiner als $1 \mu\text{m}$ können Porositäten von mehr als 95% erreichen [16]. SCHWEIGER untersuchte den Einfluss der Porosität und Packungsstruktur von Maisstärke und Laktose auf deren Fließeigenschaften [133]. Ebenso beschäftigten sich einige Autoren mit dem Zusammenhang zwischen der Koordinationszahl, der Schüttgutporosität und den zwischen den Einzelpartikeln wirksamen Kräften [17].

Neben der Partikelgröße nehmen weitere Faktoren Einfluss auf das Kohäsionsverhalten eines Schüttgutes [18]. Zu diesen sind vor allem die

- Partikelgrößenverteilung [19,20] sowie das Verhältnis von Grob- zu Feingut [19],
- Partikelform [21],
- Oberflächenenergie [41],
- chemische Zusammensetzung der Partikel,
- Feuchtigkeit [22,23,24] und
- Temperatur [22]

zu zählen.

2.2 Interpartikuläre Haftkräfte

SCHUBERT teilt die möglichen Bindungsmechanismen zwischen Partikeln eines Haufwerks in solche mit und ohne Materialbrücke ein (vgl. Abb. 2.5) [25].

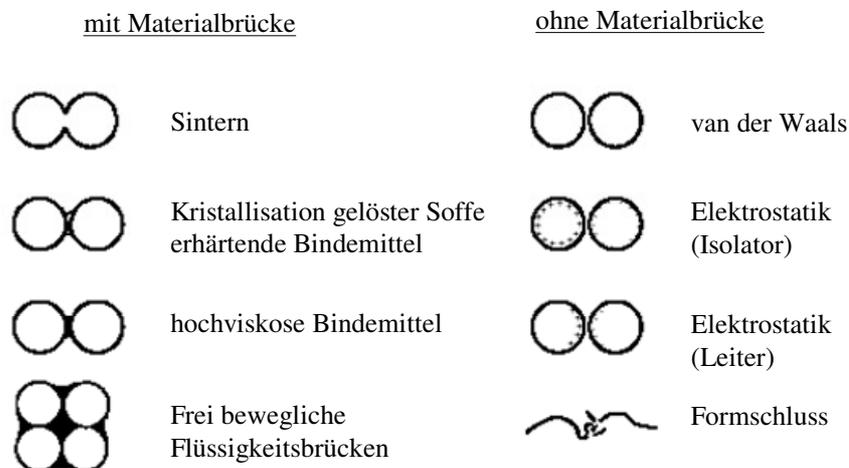


Abb. 2.5: Bindemechanismen zwischen Stoffen mit und ohne Materialbrücke in gasförmiger Umgebung; aus [25]

In trockenen Haufwerken werden die interpartikulären Haftkräfte besonders durch VAN-DER-WAALS-Kräfte und elektrostatische Kräfte bestimmt. Weist ein Schüttgut jedoch einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt auf, so wirken sich aber auch Flüssigkeitsbrücken negativ auf das Fließverhalten aus. Die Haftkräfte zwischen zwei Körpern sind umso höher, je größer die Kontaktfläche zwischen den Haftpartnern ist. Unter Berücksichtigung von ebenen und kugel-

förmig gewölbten Oberflächen sind drei verschiedene Haftsyste­me denkbar (vgl. Abb. 2.6). Das System Platte-Platte mit der höchsten Kontaktfläche, das System Kugel-Platte und das System Kugel-Kugel, bei dem der Kontakt nur punktförmig auftritt.

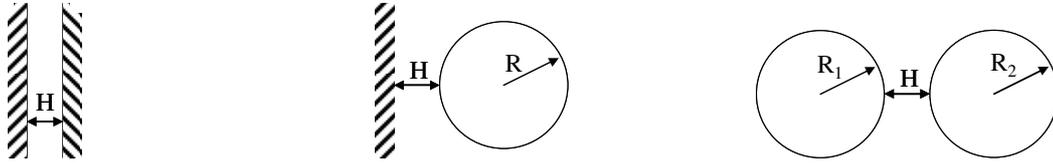


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Modell-Systeme Platte-Platte, Kugel-Platte und Kugel-Kugel mit den Radien R bzw. R_1 und R_2 sowie dem Haftabstand H

Zur Vereinfachung wird meist davon ausgegangen, dass es sich um starre, völlig unelastische Kugeln handelt. Unter Belastung können aber auch Verformungen an den Kontaktstellen auftreten, wodurch sich aus den punktförmigen Anfangskontakten nach und nach größere Kontaktflächen ausbilden können. Dies führt zu einer Haftkraftverstärkung [26].

Für die vorliegende Arbeit ist das Modell Kugel-Kugel von besonderem Interesse, da die Kohäsion in einem Partikelkollektiv beurteilt werden soll. Glatte Flächen spielen hierbei ausschließlich beim Kontakt mit einer Gefäß- oder Gerätewand eine Rolle.

Im Folgenden sollen die wichtigsten interpartikulären Kräfte zwischen zwei Haftpartnern (VAN-DER-WAALS-Kräfte, elektrostatische Kräfte und Kräfte durch Flüssigkeitsbrückenbildung) ausführlicher besprochen werden.

2.2.1 VAN-DER-WAALS-Kräfte

Wenn Atome bzw. Moleküle aufeinander wirken, sind immer VAN-DER-WAALS-Haftkräfte vorhanden [27]. VAN-DER-WAALS-Kräfte besitzen nur eine kurze Reichweite von etwa 100 nm. Sie sind immer anziehend und werden definitionsgemäß mit einem negativen Vorzeichen versehen. Sie sind auf die Existenz von elektrischen Dipolmomenten (permanent oder induziert) der Atome oder Moleküle zurückzuführen. VAN-DER-WAALS-Kräfte setzen sich aus LONDON-, KEESOM- und DEBYE-Kräften zusammen. Gesetzt den Fall, dass beide Bindungspartner induzierte Dipole darstellen, spricht man von LONDON-Kräften. Sie tragen den größten Anteil zur VAN-DER-WAALS-Kraft bei, da sie in jedem Fall vorhanden sind. KEESOM-Kräfte treten zwischen permanenten Dipolen und DEBYE-Kräfte zwischen einem permanenten und einem induzierten Dipol auf. Das sich in allen drei Fällen entwickelnde Wechselwirkungs-

potential Φ lässt sich mit der LONDON-Formel (Gleichung (2.4)) beschreiben [28]. Für Teilchenabstände unter 100 nm nimmt es mit der sechsten Potenz des Abstandes H ab.

$$\Phi = -\beta H^{-6} \quad (2.4)$$

Der Faktor β beschreibt den unterschiedlichen konstanten Potentialbeitrag der LONDON-, KEESOM-, und DEBYE-Anziehungskräfte. Eigenschaften der Haftpartner wie Materialspezifität, Partikeldurchmesser, Partikelabstand und Zwischenmedium bestimmen die Größe der VAN-DER-WAALS-Anziehungskräfte. Zur Berechnung der VAN-DER-WAALS-Haftkraft stehen zwei theoretische Ansätze zur Verfügung: die Mikroskopische Theorie nach HAMAKER und DE BOER und die Makroskopische Theorie nach LIFSHITZ [25,29].

Mikroskopische Theorie nach HAMAKER

Die Mikroskopische Theorie nach HAMAKER [30] beschreibt die Wechselwirkungen zwischen allen Atomen und Molekülen der Haftpartner. Dabei wird die Anziehungskraft durch Integration über alle Molekül-Wechselwirkungen erhalten (Additivität der paarweisen Wechselwirkungen). Es wird angenommen, dass sich die Wechselwirkungen nicht gegenseitig beeinflussen.

Für das anziehende Wechselwirkungspotential Φ_A zwischen einem ideal kugelförmigen, vollkommen unelastischen Teilchen mit dem Radius R und einer Platte unter Berücksichtigung der HAMAKER-Konstante A_H ergibt sich Gleichung (2.5):

$$\Phi_A = -\frac{A_H \cdot R}{6 \cdot H} \quad (2.5)$$

Für große Radien R wächst auch das Wechselwirkungspotential an. Dagegen verhält es sich aber umgekehrt proportional zum Abstand H zwischen den beiden Kontaktpartnern.

Die VAN-DER-WAALS-Kraft F_{vdw} für das Modell Kugel-Platte lässt sich schließlich aus der 1. Ableitung des Wechselwirkungspotentials Φ_A nach dem Haftabstand H ermitteln [31].

$$F_{vdw} = -\frac{\partial \Phi_A}{\partial H} = -\frac{A_H \cdot R}{6 \cdot H^2} \quad (2.6)$$

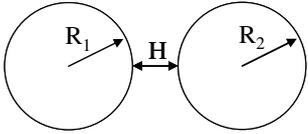
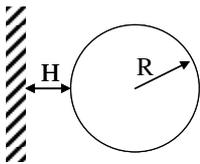
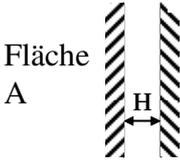
Die analoge Gleichung für die VAN-DER-WAALS-Kraft zwischen zwei Partikeln mit den Radien R_1 und R_2 stellt Gleichung (2.7) dar:

$$F_{\text{vdw}} = -\frac{A_H}{6 \cdot H^2} \cdot \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} \quad (2.7)$$

Die HAMAKER-Konstante A_H ist materialspezifisch, nimmt aber im Allgemeinen Werte zwischen 10^{-20} und 10^{-18} J an [16,32]. Sie kann über das Ionisierungspotential und die Dielektrizitätskonstante des Materials ermittelt werden [33].

Die VAN-DER-WAALS-Kraft F_{vdw} für die drei Modell-Systeme Kugel-Kugel, Kugel-Platte und Platte-Platte sind in Tab. 2.1 zusammengefasst.

Tab. 2.1: VAN-DER-WAALS-Kraft für die Systeme Kugel-Kugel, Kugel-Platte und Platte-Platte; nach [25]

System	VAN-DER-WAALS-Kraft F_{vdw} nach der Mikroskopischen Theorie nach HAMAKER
 <p>Kugel/Kugel</p>	$F_{\text{vdw}} = -\frac{A_H}{6H^2} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.8)$
 <p>Kugel/Platte</p>	$F_{\text{vdw}} = -\frac{A_H \cdot R}{6H^2} \quad (2.9)$
 <p>Platte/Platte</p>	$F_{\text{vdw}} = -\frac{A_H \cdot A}{6\pi H^3} \quad (2.10)$

Gleichung (2.4) berücksichtigt ausschließlich die anziehenden VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen. Nähern sich jedoch zwei Teilchen an, so kommt es ebenso zur Ausbildung abstoßender Kräfte. Diese sind auf Wechselwirkungen zwischen den Elektronenorbitalen der

Moleküle zurückzuführen. Das LENNARD-JONES-Potential (auch 12-6-Potential genannt) beschreibt sowohl anziehende als auch abstoßende Potentiale [8].

$$\Phi = -\beta H^{-6} + \xi H^{-12} \quad (2.11)$$

Aus Gleichung (2.11) geht hervor, dass das abstoßende Potential ξH^{-12} in stärkerem Maße vom Haftabstand H beeinflusst wird als das anziehende Potential βH^{-6} . Beim Partikelkontakt nimmt H den kleinstmöglichen Wert H_0 an, der von KRUPP für kolloidale Partikel im Vakuum mit $H_0 = 0,4 \text{ nm}$ angegeben wird [26]. In diesem Fall besteht ein Gleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften (vgl. Abb. 2.7). Die Notwendigkeit eines Haftabstandes beruht auf der BORNschen Abstoßung [34]. Sie verhindert, dass die Elektronenwolken der beiden Moleküle sich gegenseitig durchdringen. Würde der Haftabstand H den Wert Null anstreben, so würde, als Konsequenz daraus, die VAN-DER-WAALS-Kraft ins Unendliche ansteigen. Dies würde ein Lösen zweier Haftpartner unmöglich machen.

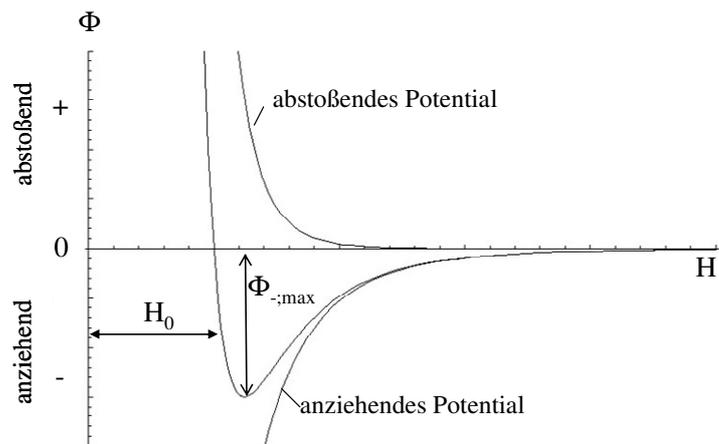


Abb. 2.7: Verlauf des LENNARD-JONES-Wechselwirkungspotentials in Abhängigkeit vom Haftabstand H

Makroskopische Theorie nach Lifshitz

Die Makroskopische Theorie nach LIFSHITZ [35] konzentriert sich nicht auf die atomare Struktur der Haftpartner. Unter Berücksichtigung der optischen Eigenschaften der wechselwirkenden Körper wie der frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten berechnet sich die LIFSHITZ-Anziehungskraft F_{Lifshitz} zwischen zwei Kugeln mit den Radien R_1 und R_2 sowie dem Haftabstand H nach Gleichung (2.12):

$$F_{\text{Lifshitz}} = -\frac{\hbar\omega}{8 \cdot \pi \cdot H^2} \cdot \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.12)$$

Die HAMAKER-Konstante A_H und die LIFSHITZ-Konstante $\hbar\omega$ sind über Gleichung (2.13) direkt ineinander umrechenbar.

$$\hbar\omega = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot A_H \quad (2.13)$$

Die Makroskopische Theorie nach LIFSHITZ ist zwar physikalisch sinnvoller, aber auf reale Systeme nur schwer anwendbar. Deshalb wird im Allgemeinen der Mikroskopischen Theorie nach HAMAKER der Vorzug gegeben [32].

2.2.2 Elektrostatische Kräfte

Elektrostatische Kräfte können sowohl anziehend als auch abstoßend sein, je nachdem, ob die Kontaktpartner gleiche oder entgegengesetzte Ladungen aufweisen. Tragen zwei Kontaktpartner elektrische Potentiale, so wirken zwischen ihnen so genannte COULOMB-Kräfte. Ladungsunterschiede können beim Kontakt durch Übertritt von Elektronen entstehen (Kontaktpotential) [26]. Ursache für die Kontaktpotentiale sind die unterschiedlichen Elektronenaustrittsarbeiten der Festkörper. Die Elektronen wandern vom Haftpartner mit der niedrigeren Austrittsarbeit in den mit der höheren. Die elektrostatische Anziehung ist bei elektrischen Leitern wie z.B. Metallen größer als bei elektrischen Isolatoren (Nichtleitern), da hier die Oberflächenschicht, in der die Ladungen konzentriert sind, sehr dünn ist. Dagegen ragt diese Schicht bei Halb- oder Nichtleitern stärker in das Material hinein, wodurch die Anziehungskräfte nicht so stark ausgeprägt sind.

Während die elektrostatischen Kräfte bei Leitern hauptsächlich durch Kontaktpotentiale zustande kommen, laden sich elektrische Isolatoren beispielsweise durch Reibung oder Zerkleinerung tribochemisch auf und tragen Überschussladungen [36].

Für das Modell Kugel-Kugel kann die elektrostatische Anziehungskraft F_{el} näherungsweise nach Gleichung (2.14) und (2.15) berechnet werden, wobei ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante des Mediums zwischen den Haftpartnern, ϵ_0 die Influenzkonstante ($\epsilon_0 =$

$8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$) und U das Kontaktpotential ($U = (0,1-0,7) \text{ V}$) darstellen mit $\sigma_{1,2}$ als Flächenladungsdichte ($\sigma_{\text{max}} \approx 100 \text{ e}/\mu\text{m}^2$; $1\text{e} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ As}$) der beiden Materialien.

Elektrischer Leiter:

$$F_{\text{el}} = \frac{1}{2} \pi \epsilon_r \epsilon_0 U^2 \frac{R}{H} \quad (2.14)[37]$$

Elektrischer Isolator:

$$F_{\text{el}} = \frac{\pi}{4 \epsilon_r \epsilon_0} \cdot \frac{\sigma_1 \sigma_2 R^2}{\left(1 + \frac{H}{R_1 + R_2}\right)^2} \quad (2.15)[37]$$

mit $R = \frac{2R_1 R_2}{R_1 + R_2}$.

2.2.3 Flüssigkeitsbrücken

In feuchten Schüttgütern können zusätzlich zu VAN-DER-WAALS- und elektrostatischen Kräften Adhäsionskräfte durch Flüssigkeitsbrücken (Zwickelkapillaren) auftreten.

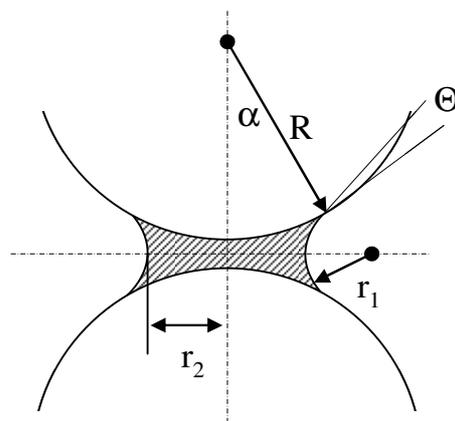


Abb. 2.8: Kapillarkräfte in einer Flüssigkeitsbrücke, α Brückenwinkel, θ Randwinkel, R Radius der Kugeln, $r_{1,2}$ Hauptkrümmungsradien der freien Flüssigkeitsoberfläche der Brücke

Durch den Kapillardruck p_K entsteht eine Druckabsenkung in der Brücke gegenüber dem Außendruck in der Gasphase. Für diesen Kapillardruck gilt mit γ_{lg} als Oberflächenspannung der Flüssigkeit und r_1, r_2 als Hauptkrümmungsradien der freien Flüssigkeitsoberfläche der Brücke (vgl. Abb. 2.8) die Gleichung (2.16) nach LAPLACE:

$$p_K = \gamma_{lg} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.16)$$

Konkave Krümmungen bewirken einen kapillaren Unterdruck, konvexe einen Überdruck. Nimmt man zur Vereinfachung an, der Haftabstand H sei gleich Null, so ergibt sich für die Anziehungskraft zwischen zwei glatten Kugeln nach Gleichung (2.17):

$$F_H = - \frac{4\pi \cdot R_1 R_2 \gamma_{lg} \cos \Theta}{R_1 + R_2} \quad (2.17)[38]$$

wobei Θ für den Randwinkel und α für den Brückenwinkel steht.

Für die Berechnung der Anziehungskraft durch Flüssigkeitsbrücken sind sehr viele Annahmen zu treffen, so dass eine Vielzahl an unterschiedlichen Lösungsansätzen besteht. SCHUBERT [37] stellt für die durch Flüssigkeit zwischen zwei Partikeln verursachte Haftkraft F_H eine Beziehung auf, die sich aus der Summe der Kräfte $F_{i,v}$ und F_p zusammensetzt. Diese beinhalten die Beiträge aus der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und dem Kapillardruck.

$$F_{i,v} = 4\pi R \gamma_{lg} \sin \alpha \cdot \sin(\Theta + \alpha) \quad (2.18)$$

$$F_p = 4\pi R \gamma_{lg} \cos \Theta \quad (2.19)$$

Für F_H ergibt sich folglich:

$$F_H = F_{i,v} + F_p = 4\pi R \gamma_{lg} (\sin \alpha)^2 + 4\pi R \gamma_{lg} \quad (2.20)$$

SCHUBERT stellt in Abb. 2.9 den Quotienten aus der Haftkraft F_H zwischen zwei gleich großen Kugeln und dem Ausdruck $\gamma_{lg} 2R$ in Abhängigkeit vom Abstandsverhältnis $H/2R$ mit dem feststoffbezogenen Flüssigkeitsvolumenanteil V_l/V_s als Parameter und dem Randwinkel $\Theta = 0$ (vollständige Benetzung) dar. Für größere Flüssigkeitsbrücken spielt das Abstandsverhältnis

eine relativ geringe Rolle, während es für kleiner werdende Brückenvolumina zunehmend bedeutsamer wird. Wird der Abstand H vergrößert, die Kugeln also auseinander gezogen, so reißt die Flüssigkeitsbrücke bei kleinen Flüssigkeitsvolumina bedeutend schneller ab (vgl. Abb. 2.9).

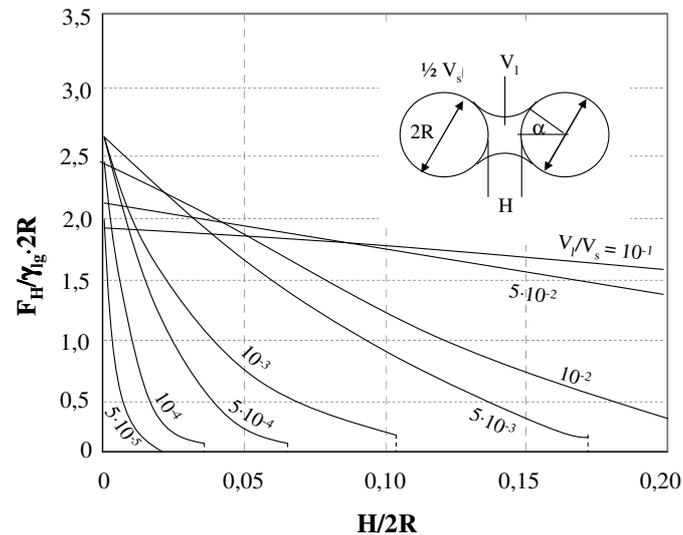


Abb. 2.9: Bezogene Haftkraft $F_H/(\gamma_{lg}2R)$ zwischen gleich großen Kugeln in Abhängigkeit vom Abstandsverhältnis $H/2R$ mit dem feststoffbezogenen Flüssigkeitsvolumenanteil V_l/V_s und dem Benetzungswinkel Null (nach RUMPF [39])

EBER [147] untersuchte den Einfluss der Umgebungsfeuchte auf die Haftkräfte in einem Schüttgut. Für binäre Mischungen aus 0,2% (m/m) AEROSIL[®] 200 und Maisstärke ermittelte er eine kritische relative Luftfeuchte von rund 40%. Über dieser Marke stieg die Haftkraft zwischen den Pulverpartikeln stark an. Andere Autoren berichten ebenfalls von einem Zusammenhang zwischen der Feuchte eines Schüttguts und dessen Fließverhalten [23,24].

2.2.4 Vergleich der interpartikulären Haftkräfte

Die Bedeutung der verschiedenen interpartikulären Kräfte in einem Schüttgut hängt vor allem von deren **Art**, **Stärke** und der **Reichweite** ab. Nach RUMPF sind in Abb. 2.10 die verschiedenen Haftkräfte für das Modellsystem Kugel-Platte mit dem Haftabstand $H = H_0 = 0,4 \text{ nm}$ dargestellt. Der Einfachheit halber wird auf das Modell Kugel-Kugel verzichtet.

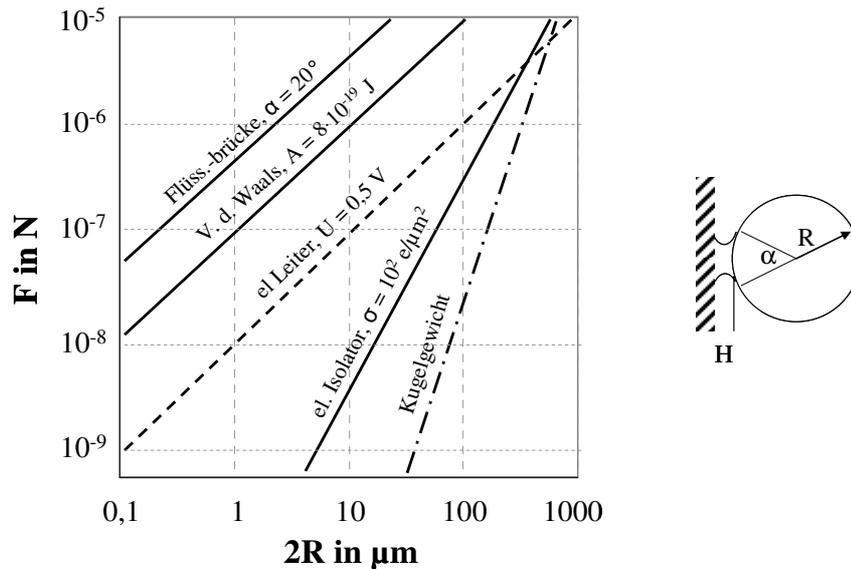


Abb. 2.10: Haftkräfte (Adhäsionskräfte und Kapillarkräfte von Flüssigkeitsbrücken) und Gewichtskraft an dem Modell Kugel-Platte für den Kontaktabstand $H_0 = 0,4 \text{ nm}$, Dichte der Kugel $\rho_K = 3000 \text{ kg/m}^3$, Oberflächenspannung $\gamma_{\text{lg}} = 0,72 \times 10^{-3} \text{ N/cm}$, Randwinkel $\Theta = 0^\circ$; (nach RUMPF [39])

Die anziehenden Kräfte, resultierend aus elektrischen Ladungsunterschieden, der Ausbildung von Flüssigkeitsbrücken sowie von VAN-DER-WAALS-Kräften, werden der Gewichtskraft des Partikels gegenübergestellt. Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, nimmt das Kugelgewicht mit der dritten Potenz des Teilchenradius zu. Die elektrostatische Aufladung eines Isolators steigt mit der zweiten Potenz und die drei weiteren Krafttypen nehmen linear zu. Der Einfluss des Kugelgewichts und der elektrostatischen Kräfte spielt für kleine Partikel unter $50 \mu\text{m}$, wie sie für die vorliegende Arbeit von Interesse sind, nur eine untergeordnete Rolle. Dagegen dominieren hier die Haftkräfte durch Flüssigkeitsbrücken und VAN-DER-WAALS-Kräfte. Da für trockene Haufwerke die Flüssigkeitsbrückenbildung jedoch vernachlässigt werden kann, sind in erster Linie die VAN-DER-WAALS-Kräfte für die Kohäsivität des Pulvers verantwortlich.

Aber nicht allein die Größe der Schüttgutpartikel bedingt das Ausmaß der interpartikulären Haftkräfte. In bedeutendem Maße spielt auch der **Abstand** der Partner zueinander eine große Rolle. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 2.11 dargestellt.

Die VAN-DER-WAALS-Kräfte haben nur eine geringe Reichweite von etwa 100 nm. Sie steigen sehr rasch an, wenn die Haftpartner enger in Kontakt treten. Dabei übertreffen sie sogar die

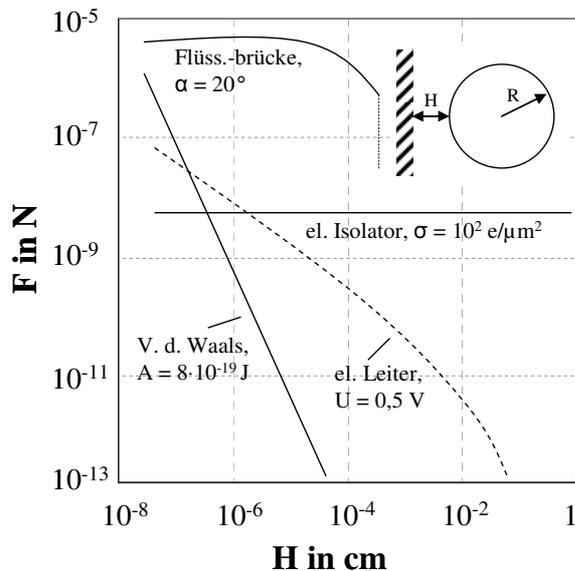


Abb. 2.11: Haftkräfte (Adhäsionskräfte und Kapillarkräfte von Flüssigkeitsbrücken) am Modell Kugel/Platte für eine Kugel mit dem Radius $R = 5 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit vom Abstand H (nach RUMPF [39])

elektrostatischen Kräfte. Die Haftbeiträge durch die Flüssigkeitsbrücken sind nur für feuchte Schüttgüter von Bedeutung. Dann sind auch diese, sofern sie bei kurzen Haftabständen gebildet wurden, sehr groß. Zieht man die beiden Kontaktpartner auseinander, so bleibt ihre Stärke erhalten, bis es zu einem plötzlichen Abreißen der Brücke bei einem bestimmten Verhältnis von Abstand zu Partikelgröße kommt. Im dargestellten Beispiel reißt die Flüssigkeitsbrücke (Brückenwinkel $\alpha = 20^\circ$, $\gamma_g = 72 \text{ dyn/cm}$) bei einem Radius-Abstands-Verhältnis von ungefähr 1 ab. Dies ist jedoch von den Eigenschaften der Flüssigkeit wie der Oberflächenspannung

und der ausgebildeten Brücke abhängig. Befinden sich Kugel und Platte mehr als $1 \mu\text{m}$ auseinander, so spielen nur noch elektrostatische Kräfte eine Rolle. Sie besitzen die größte Reichweite.

Bisher wurde davon ausgegangen, dass der Kontakt zwischen zwei völlig starren Körpern stattfindet. HERTZ [40] stellte bereits 1881 Überlegungen über die Berührung fester, aber elastischer Kugeln an. Wirkt auf den Kugelkontakt eine äußere Anpresskraft, so kommt es zur elastischen Deformation an der Kontaktstelle und somit zur Haftkraftverstärkung. Fällt diese Kraft weg, so trennen sich die beiden Körper wieder voneinander. Basierend auf der HERTZschen Theorie leiteten JOHNSON, KENDALL und ROBERTS das nach ihnen benannte JKR-Modell her [41]. Sie berücksichtigten dabei die Oberflächenenergien der Feststoffe als Materialkonstanten. Ebenfalls auf die Oberflächenenergie stützt sich das DMT-Modell nach DERJAGUIN, MULLER und TOPOROV [42]. Die Autoren gehen dabei aber im Unterschied zur JKR-Theorie davon aus, dass die Adhäsionskräfte eine endliche Reichweite besitzen und

somit auch außerhalb der Kontaktfläche wirken können. Eine Erweiterung dieser Theorien bildet das Modell nach MAUGIS [43]. Durch die Einführung eines dimensionslosen Parameters ist es auf die unterschiedlichsten Materialien anwendbar. Für große, elastische Körper geht dieses Modell in die JKR-Theorie über, für kleine, starre Haftpartner in die DMT-Theorie.

2.3 Definition der Fließfähigkeit nach JENIKE

Um durch die Einführung einer konkreten Definition nicht mehr nur qualitative Aussagen über das Fließverhalten eines Schüttguts treffen zu können, sondern eine messbare Kenngröße zu besitzen, führte JENIKE den Begriff der Fließfähigkeit ein [44].

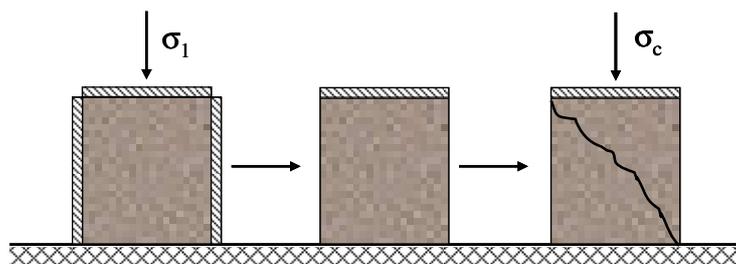


Abb. 2.12: Modellversuch zur Bestimmung der Druckfestigkeit σ_c ; nach [18]

Die Fließfähigkeit eines Schüttgutes wird durch die Druckfestigkeit σ_c , die von Außen auf das mit der Spannung σ_1 verfestigte Pulver ausgeübt wird, bestimmt (vgl. Abb. 2.12). Auch durch eine längere Lagerung beispielsweise in übereinander gestapelten Säcken kann eine solche Verfestigung des Schüttgutes auftreten. Als charakteristische Kennzahl der Fließfähigkeit wird üblicherweise das Verhältnis ff_c von Verfestigungsspannung σ_1 zu Druckfestigkeit σ_c verwendet:

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \quad (2.21)$$

Dadurch ist es JENIKE gelungen, den Pulverattributen *nicht fließend* über *kohäsiv* bis *frei fließend* messbare Größen zuzuordnen (vgl. Abb. 2.13). Je größer der Wert für ff_c , desto weniger Druck ist nötig, um das mit der Spannung σ_1 verfestigte Schüttgut in einen fließenden Zustand zu überführen.

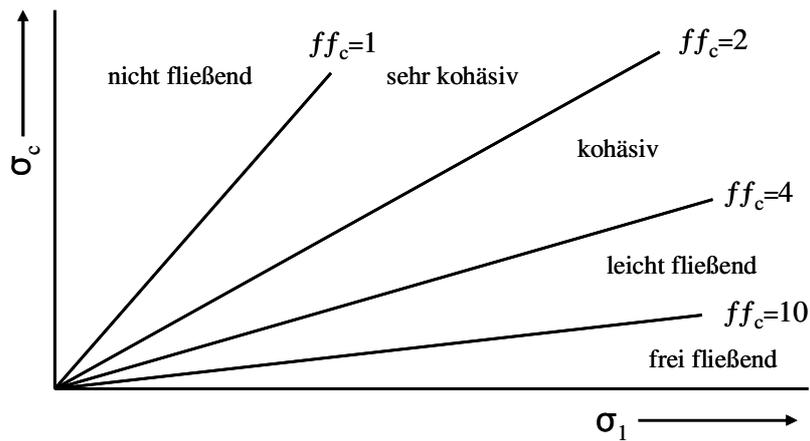


Abb. 2.13: Bereiche unterschiedlicher Fließfähigkeit nach JENIKE [44]

2.4 Methoden zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Schüttgütern

Zur Bestimmung der Fließeigenschaften trockener Schüttgüter werden mitunter sehr unterschiedliche Apparaturen und Prinzipien eingesetzt. SCHULZE [18] gibt eine umfangreiche Aufstellung und Bewertung über die verschiedenen Messverfahren. Hier soll nur ein kurzer Abriss der wichtigsten Methoden gegeben werden. Die Zusammenstellung ist bei weitem nicht vollständig und will auch keinen Anspruch auf Vollständigkeit stellen.

Nach SCHULZE stellt die Verwendung eines **Schergerätes** wie der JENIKE-Scherzelle [44], der Torsionsscherzelle [45] oder der Ringscherzelle [46] immer noch die Standardmethode zur Bestimmung der Fließfähigkeit eines Schüttguts dar. Wobei jedoch gesagt werden muss, dass die JENIKE-Scherzelle wegen des hohen Zeitaufwands und der vergleichsweise schwierigen Handhabung für einfache Fließfähigkeitsmessungen mittlerweile eine eher untergeordnete Rolle spielt. Alle weiteren Methoden neben den Schermessungen beinhaltet, so SCHULZE, ein bestimmtes Maß an Konventionen, die meist nur eine vergleichende Aussage zwischen einer Anzahl an verschiedenen Pulvern, jedoch keine umfangreichen Aussagen über die Fließfähigkeit verschiedenartigster Schüttgüter nach obiger Definition zuließen [18]. MOLERUS [47] entwickelte eine Theorie, nach der die interpartikulären Kräfte mit Hilfe der Scherzellendaten berechnet werden können. Der Vorteil der Messungen mit der Ringscherzelle liegt vor allem darin, dass hier mit niedrigeren Verfestigungsspannungen deutlich unter 500 Pa gemessen werden kann.

Wird nicht die Scherzelle zur Bestimmung der Fließeigenschaften eingesetzt, so findet häufig ein **Trichter** Verwendung. Man unterscheidet grob zwischen drei verschiedenen Arten von Aufbauten:

- Trichter (1) mit verschiedenen Auslaufdurchmessern
- Trichter (2) zur Messung der Auslaufzeit
- Trichter (3) mit einem Rührer als Austragshilfe

Bei Trichter (1) ist das Maß für die Fließfähigkeit der minimale Auslaufdurchmesser, durch den das Schüttgut gerade noch ausfließt. Wie bereits in Abschnitt 2.0 beschrieben, wird die Tendenz der Pulvermischung, in einer Ausflussöffnung stecken zu bleiben, in besonderem Maße von den interpartikulären Wechselwirkungen im Haufwerk bestimmt (vgl. JANSSEN-Gleichung).

Das Europäische Arzneibuch (Ph. Eur. 5, Grundwerk, Abschnitt 2.9.16) verwendet einen normierten Trichter (2), bei dem die Ausflusszeit Rückschlüsse auf die Fließfähigkeit des Pulvers zulassen soll. Einen Fortschritt stellt der Pulvertrichter nach WEIGAND [48] dar, bei dem automatisch die Ausflussmasse als eine Funktion der Zeit registriert werden kann.

Weiterhin kann ein Trichter (3) mit einem speziellen Rührer als Austragshilfe verwendet werden. Der Modifizierte Auslauftrichter nach KRETZLER [49] mit Optimierungen durch ALTHAUS [50] stellt eine solche Apparatur vor, mit deren Hilfe die Schüttgutbrückenbildung und -festigkeit aufgrund des ermittelten Rührerdrehmoments analysiert werden kann. Diese Methode beinhaltet bisher die Festlegung einer definierten Trichtergeometrie, die fürs Erste die Anwendbarkeit auf eine kleinere Pulverauswahl beschränkt. Wird jedoch der Öffnungswinkel und die Ausflussöffnung des Trichters variiert, so können dadurch die Fließeigenschaften einer großen Bandbreite an Schüttgütern bestimmt werden. Ebenso finden sich auch im Pulverrheometer der Firma WINOPAL [51] oder im so genannten FREEMAN-Rheometer [52,53] spezielle Trichtervorrichtungen, die bisher eine festgelegte Trichter- und Flügelgeometrie besitzen.

Eine weitere, sehr häufig angewandte Methodik ist die Bestimmung des **Böschungswinkels** eines Schüttkegels [1,54]. Das Pulver fließt durch einen Trichter auf eine Platte. Durch die Bestimmung des Grundflächenradius und der Höhe des Schüttgutkegels wird der Böschungswinkel berechnet. Gleichung (2.22) verdeutlicht den Zusammenhang für den Böschungswinkel α_B , die Höhe des Schüttkegels h_K und den Radius des Schüttkegels r_K . Problematisch ist hier sicherlich das zum Teil lawinenartige Abrutschen des Haufwerks, was die Messung erschwert. Außerdem muss das Pulver bereits über ausreichend gute Fließeigenschaften ver-

fügen, um ohne mechanische Hilfe aus dem Trichter auszulaufen. Zu achten ist auch auf die Festlegung der Trichterauslaufhöhe. Eine Einteilung zur Bewertung der verschiedenen Winkelergebnisse liefert CARR [57].

$$\tan \alpha_B = \frac{h_K}{r_K} \quad (2.22)$$

Der dynamische Böschungswinkel stellt eine Variation dieser Methode dar, bei der das Schüttgut in einer rotierenden Trommel bewegt wird [1].

Ebenfalls bedient sich der so genannte Avalanching-Test [55] einer rotierenden Trommel, in der die Lawinenbildung des Pulvers beobachtet wird. Es wird die Zeit bestimmt, die benötigt wird, bis es zu einem lawinenartigen Zusammenbruch der Schüttgutstruktur kommt.

Einige Messtechniken verwenden zur Bestimmung ein Sieb. So z.B. der Imse-Test [56] und die Bestimmung des Fließfähigkeitsindex nach CARR [57,58]. Beide Methoden ziehen die nach der Versuchsprozedur auf dem Sieb zurückbleibende Pulvermasse als Kriterium für die Fließeigenschaft heran.

Über das unterschiedliche Verdichtungsverhalten eines Pulvers, beispielsweise ermittelt mit einem Stampfvolumeter (siehe auch Ph. Eur. 5, 2.9.15), lassen sich ebenfalls Aussagen über das Fließverhalten treffen, da sich gut fließfähige Pulver stärker verdichten lassen als kohäsive. So lässt sich z.B. der CARR-Index (auch Kompressibilitätsindex K_1 genannt) oder der HAUSNER-Faktor HF [59,60] eines Haufwerks nach Gleichungen (2.23) und (2.24) ermitteln. Das Symbol ρ_t steht dabei für die Stampfdichte des Pulvers, ρ_{b0} für dessen Schüttdichte.

$$K_1 = \frac{\rho_t - \rho_{b0}}{\rho_t} \cdot 100\% \quad (2.23)$$

$$HF = \frac{\rho_t}{\rho_{b0}} \quad (2.24)$$

Tabellen zur Bewertung der beiden Indizes finden sich wiederum bei CARR [57].

Des Weiteren werden mit Hilfe von Druckversuchen Aussagen über das Fließverhalten von Pulvern getroffen. Dies kann in einfachster Weise dadurch geschehen, dass ein zuvor verfestigtes Schüttgut mit einer Druckspannung belastet wird. Anhand der benötigten Zeit oder der erforderlichen schrittweise erhöhten Drucklast bis zum Erreichen eines Bruches wird auf

die Stärke der Schüttgutbrücken zurück geschlossen. Ein erweitertes Verfahren stellt der Penetrationstest dar, bei dem ein spitzer Kegel dazu dient, den Bruch auszulösen [61].

Es existieren weiterhin verschiedene Verfahren, welche Gasströmungen ausnutzen, um das unterschiedliche Fluidisierungsverhalten kohäsiver und frei fließender Pulver zu untersuchen [62,63,64,65]. Aufgrund von Parametern wie Strömungsgeschwindigkeit und Gasdruck werden Aussagen über die Fließeigenschaften getroffen. Ebenso teilte GELDART Schüttgüter nach ihrer Fluidisierbarkeit in die bekannte Klassifizierung A-, B-, C- und D-Pulver ein [64]. Feine, kohäsive Materialien, wie sie hier von Interesse sind, zählen üblicherweise zu den Pulvern des Typs C. Sie sind nicht unter den üblichen Bedingungen zu fluidisieren, da die Pulverkollktive aufgrund starker interpartikulärer Wechselwirkungen unter Gaseinströmung zur Blasen- und Tunnelbildung neigen.

Einen anderen Ansatz bietet die Zentrifugaltechnik [66,67,68], bei der das Ablöseverhalten der Partikel von einer Oberfläche beobachtet wird oder die Vibrationsmethode, bei der mit einem Mikroskop der Zeitpunkt des Ablöses eines Partikels von einer vibrierenden Rinne bestimmt wird [69].

Die meisten Methoden beurteilen ein Schüttgut aus der Betrachtungsweise eines Kontinuums. Es gibt allerdings auch Denkansätze, die die Kräfte direkt zwischen den einzelnen Pulverpartikeln bestimmen. So beispielsweise bei dem in dieser Arbeit verwendeten Zugspannungstester. Dabei wird die Kraft ermittelt, die notwendig ist, um zwei monopartikuläre Pulverschichten vertikal voneinander zu trennen. Die Apparatur wurde von SCHWEIGER [133] entwickelt und von ANSTETT [134] und DÜNISCH [136] hinsichtlich eines vereinfachten Messablaufs modifiziert. Ursprüngliche Überlegungen basieren auf der Methodik des Flüssigkeitstensiometers und den Apparaturen nach FUKUZAWA, KIMURA [70,71,72] und SCHMIDT [73]. Diese beziehen jedoch die ermittelte Kraft auf die an der Messvorrichtung anhaftende Pulvermasse, wogegen SCHWEIGER sie auf die Fläche der abgehobenen Pulverschicht bezieht.

Den Weg von der makroskopischen zur mikroskopischen Messmethode beschritten ISRAELACHVILLI und ADAMS [74] mit ihrem so genannten „surface force apparatus“, der es ihnen ermöglichte, Kräfte direkt zwischen zwei Oberflächen zu bestimmen. Die Kraftmessung erfolgt über die relative Ablenkung eines Federhebels, an dem eine der Schichten befestigt ist. Die Auswertung berücksichtigt das HOOKESche Gesetz. 1986 stellten BINNIG et al. [75] zum ersten Mal das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope, kurz AFM) vor. Es ähnelt in seinem Aufbau der obigen Apparatur. Aus der Ablenkung eines extrem feinen Federhebels bestimmt man die Kraft, die zwischen der Probe und der Spitze des

Federhebels auftritt. Ein Laserstrahl erfasst die Ablenkung des Federhebels, und die Kräfte können mit Hilfe der Federkonstanten berechnet werden. Die Probe kann durch einen Piezo-Scanner auf einer Strecke von einigen Nanometern abgefahren werden. Mit dieser Messtechnik ist es möglich, Kräfte bis in den Piconewton-Bereich zu bestimmen. SINDEL [76], ANSTETT [134], EBER [147] und DÜNISCH [136] untersuchten mit einem AFM die Haftkräfte zwischen zwei Partikeln.

Für die Auswahl einer geeigneten Messapparatur ist es in jedem Fall wichtig abzuwägen, ob Aussagen aus dem makroskopischen Verhalten des Pulvers getroffen werden können, oder ob vielmehr die Kräfte auf partikulärer Ebene von Interesse sind.

2.5 Einfluss der Oberflächenrauigkeiten auf die interpartikulären Haftkräfte

RUMPF [39] machte bei seinen Messungen zur Bestimmung der Festigkeit von Agglomeraten die Beobachtung, dass meist eine Diskrepanz zwischen theoretisch berechneten und experimentell ermittelten Werten besteht. Die berechneten Kräfte waren immer höher als die tatsächlich gemessenen. Diesen Unterschied führten RUMPF und später auch andere Autoren auf die Anwesenheit von Oberflächenrauigkeiten zurück, die dazu führen, dass der **Haftabstand zwischen den Pulverpartikeln erhöht und die Kontaktfläche verkleinert** wird [26,39,78,81]. Je nachdem, wie die Oberflächenrauigkeiten zueinander angeordnet sind, werden nicht die Haftkräfte zwischen zwei großen Partikeln erfasst, sondern nur die weitaus geringeren Kräfte zwischen zwei Oberflächenrauigkeiten oder zwischen einem großen Teilchen und einer Oberflächenerhebung [77,78]. RUMPF legt seinen Berechnungen das Modell einer einzigen, mittig im Kontaktbereich angeordneten Rauigkeit zugrunde. Auch XIE [85] beschreibt die Rauheit mit einem singulären kugelförmigen Partikel, der sich zwischen den beiden Haftpartnern befindet. Andere Autoren gehen in ihren Überlegungen von Oberflächenerhebungen aus, deren Eigenschaften statistischen Verteilungen folgen. So postuliert CZARNECKI [79,80] ein Polynom dritten Grades, um alle erdenklichen Rauigkeitsmöglichkeiten zu beschreiben. RABINOVICH [81,82] führt den Parameter rms (root mean square) ein, der einen quadratischen Mittelwert der Oberflächenprofilabweichung von der Mittellinie darstellt. Diese Größe wird häufig in Verbindung mit AFM-Auswertungen herangezogen. PAHL und WICKE [87] konzentrieren sich mehr auf die geometrische Anordnung der adsorbierten Halbkugeln. Während die meisten Autoren von Rauigkeiten auf der Partikeloberfläche ausgehen, berechnen FULLER und TABOR [77] die Haftkräfte zwischen einer Gummikugel und einer mit mehreren Rauigkeiten versehenen Platte. GREENWOOD [83] stellt ein Modell vor, bei dem zwei Platten aufeinander treffen. Die erste ist völlig glatt, die zweite mit Rauigkeiten belegt, die alle den gleichen Radius besitzen, deren Höhen aber einer GAUSS-Verteilung folgen.

Im Folgenden sollen verschiedene Rauigkeitsmodelle vorgestellt werden, die für die vorliegende Arbeit von Interesse sind. Diese orientieren sich im Großen und Ganzen an den Modell-Berechnungen nach RUMPF.

2.5.1 Rauigkeitsmodelle

2.5.1.1 Rauigkeitsmodell nach RUMPF

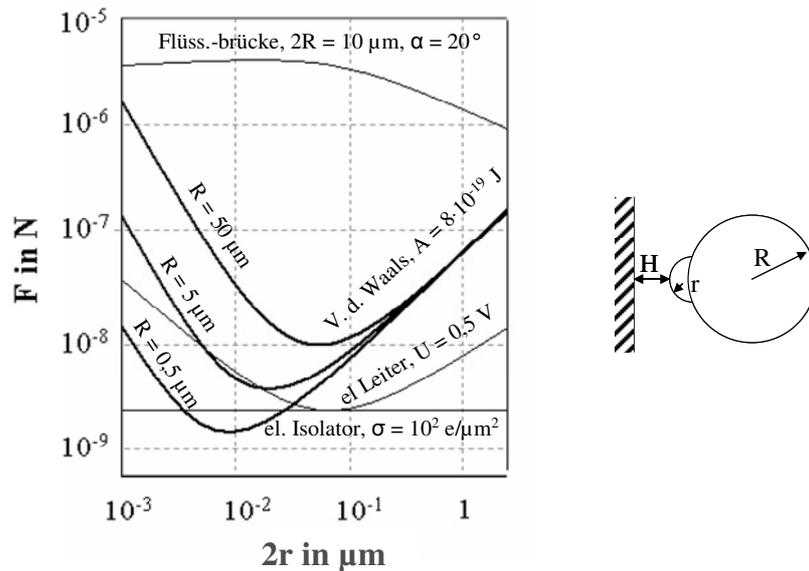


Abb. 2.14: Haftkräfte (Adhäsionskräfte und Kapillarkräfte von Flüssigkeitsbrücken) im Modell raue Kugel/glatte Platte für den Kontaktabstand $H_0 = 0,4 \text{ nm}$ (nach RUMPF [39])

RUMPF geht von einer halbkugelförmigen Rauigkeit zwischen einer Kugel und einer Platte aus (vgl. Abb. 2.14). Die Erhebung ist zentrisch zum Partikelkontakt angeordnet. Der Kontaktabstand H vergrößert sich nun um den Rauigkeitsradius r . Diese Haftabstandsvergrößerung wirkt sich zum Teil stark auf die interpartikulär wirksamen Kräfte aus. In Abb. 2.14 ist der Einfluss dieser Oberflächenrauigkeit auf die verschiedenen Haftkräfte gezeigt. Auf Flüssigkeitsbrücken haben Rauigkeiten nur einen geringen Einfluss [39]. Große Bedeutung erlangen Rauigkeiten dagegen für die VAN-DER-WAALS-Kräfte und elektrostatischen Wechselwirkungen. Im Falle der elektrostatischen Kräfte macht man sich diesen Zusammenhang bei der Entwicklung von Pulvern zur Inhalation zu Nutzen [111]. Im Allgemeinen spielen allerdings für trockene Schüttgüter nur die VAN-DER-WAALS-Kräfte eine Rolle. Es fällt besonders auf, dass deren Kraftverlauf in Abhängigkeit vom Rauigkeitsdurchmesser ein Minimum durchläuft. Der zugehörige Radius wird im Folgenden auch mit r_{\min} bezeichnet. Da kohäsive Schüttgüter sich zumeist aus Teilchen der Größe 5 bis 50 μm zusammensetzen, sind zur Veranschaulichung drei Kurvenverläufe unterschiedlich großer Kugeln mit den Radien 0,5; 5 und 50 μm dargestellt. Für jede Kugelgröße existiert ein Optimum an Rauigkeit r_{\min} , das zum stärksten Absinken der interpartikulären Kräfte führt. Für niedrige Partikelgrößen ist

r_{\min} deutlich kleiner als für große. In jedem Fall sollte die Größe der aufzubringenden Rauigkeit im **Nanometerbereich** liegen.

Den Berechnungen liegt Gleichung (2.25) zugrunde, welche die Näherung nach DERJAGUIN [84] berücksichtigt:

$$F_{\text{vdw}} = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{r}{H^2} + \frac{R}{(H+r)^2} \right] \quad (2.25)$$

Die Gleichung zeigt, dass die VAN-DER-WAALS-Haftkraft durch einen Term mit zwei Summanden bestimmt wird. Für sehr kleine Rauigkeiten kleiner r_{\min} spielt der Einfluss des ersten Summanden nur eine untergeordnete Rolle und die Haftkraft wird vom Betrag des zweiten Summanden dominiert (vgl. Abb. 2.15). Dieser beschreibt die Anziehungskraft zwischen der großen Kugel und der Platte. Für $r = r_{\min}$ ist das Minimum der Kraft erreicht. Dies ist dann der Fall, wenn die anziehende Wechselwirkung zwischen Rauigkeit und Platte genauso groß ist, wie die durch den Rauigkeitsradius bedingte Verringerung der Haftkraft zwischen der ursprünglichen Kugel und der Platte. Wird der Rauigkeitsradius größer als r_{\min} , so wird der Term aus Gleichung (2.25) zunehmend vom ersten Summanden, d.h. der Haftkraft zwischen der Rauigkeit und der Platte, dominiert. Die Haftkraft steigt insgesamt wieder an (vgl. Abb. 2.15).

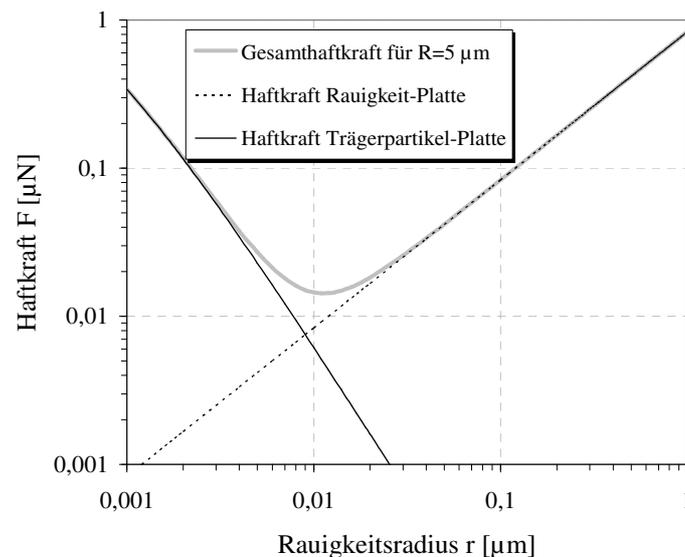


Abb. 2.15: VAN-DER-WAALS-Haftkraft unterteilt in Gesamthaftkraft zwischen einer Kugel mit $R = 5 \mu\text{m}$ und einer Platte sowie Haftkraft zwischen der Rauigkeit und der Platte und zwischen dem Trägerpartikel und der Platte

2.5.1.2 Sandwichmodell

ZIMMERMANN et al. [86] gehen ähnlich wie XIE [85] von einer kugelförmigen Rauigkeit aus, die an einem Pulverpartikel adsorbiert ist (Haftabstand $H = H_0 = 0,4 \text{ nm}$). Auch für dieses Modell lässt sich nach Gleichung (2.26) ein Diagramm darstellen, in dem die Kraft gegen den Rauigkeitsradius aufgetragen ist (vgl. Abb. 2.17).

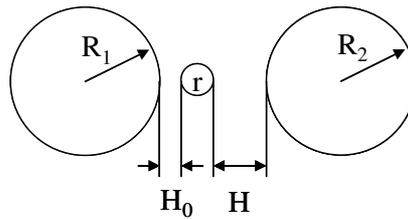


Abb. 2.16: Sandwichmodell einer kugelförmigen Rauigkeit zwischen zwei Pulverpartikeln mit $R_{1,2}$ als Radien der beiden Partikel, r als Rauigkeitsradius und H als Haftabstand

$$F_{\text{vdw}} = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{R_2 r}{H^2 (R_2 + r)} + \frac{R_1 R_2}{(H + H_0 + 2r)^2 (R_1 + R_2)} \right] \quad (2.26)[86]$$

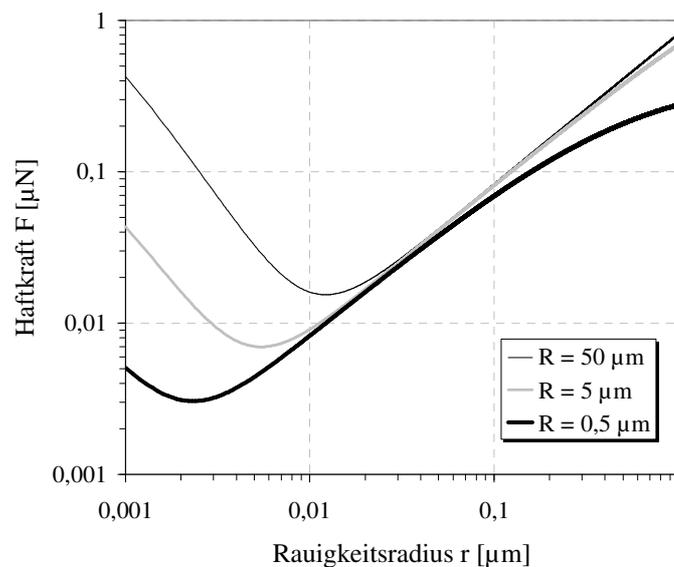


Abb. 2.17: VAN-DER-WAALS-Haftkraft zweier Kugeln mit $R = R_1 = R_2$ und $H = H_0 = 0,4 \text{ nm}$ in Abhängigkeit von dem Radius der Rauigkeit r

Der adsorbierten Rauigkeit kommt in diesem Fall eine größere Bedeutung zu als im Modell nach RUMPF, bei dem der Haftabstand nur durch ein halbkugelförmiges Adsorbat vergrößert wird. Deshalb sind hier die optimalen Adsorbatgrößen mehr zu kleineren nanoskaligen Radien verschoben.

Jedoch sind auch weitere geometrisch abweichende Anordnungen des Adsorbats auf der Trägerpartikeloberfläche denkbar. Die Möglichkeit einer nicht zentrischen Fließregulierungsmittelposition zeigt folgendes Schema. ZIMMERMANN et al. [86] stellen die Abhängigkeit der Haftkraft vom Winkel φ der Anordnung dar.

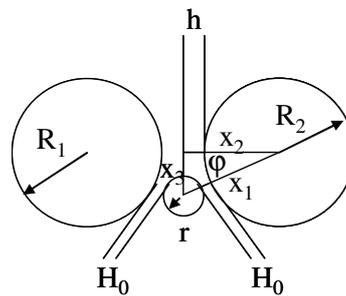


Abb. 2.18: Partikelkontakt mit exzentrisch gelegener Rauigkeit; aus [86]

Dabei gilt für den halben Abstand h zwischen zwei Trägerpartikeln:

$$h = (R_1 + H_0 + r) \cos \varphi - (R_1 + H_0) \quad (2.27)$$

Und für die resultierende VAN-DER-WAALS-Kraft F_{vdw} :

$$F_{\text{vdw}} = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{R_1 r}{H_0^2 (R_1 + r)} + \frac{R_1 R_2}{(2h)^2 (R_1 + R_2)} \right] \quad (2.28)$$

Der Rauigkeitsradius und die Anordnung der Rauigkeit bestimmen den Winkel φ . Dieser ist wiederum verantwortlich für die sich ergebende Haftkraft. Ist der Winkel φ gleich Null, so befindet sich das kugelförmige Adsorbat zentral zwischen den beiden Trägerpartikeln und die Haftkraftreduktion ist am höchsten. Der zweite Extremfall ist erfüllt, wenn der Winkel φ so groß wird, dass beide Trägerpartikel zueinander in direkten Kontakt treten. In diesem Fall steigt die Haftkraft rapide an.

2.5.1.3 Rauigkeitsmodell nach PAHL und WICKE

PAHL und WICKE [87] übertragen das Modell nach RUMPF auf Systeme, bei denen sich mehrere Rauigkeiten im Kontaktbereich befinden (vgl. Abb. 2.19). Sie stellen heraus, dass die Zahl der Berührungspunkte, die durch die Koordinationszahl charakterisiert wird, und die Anzahl der Rauigkeitserhebungen im Kontaktbereich die Haftkräfte wesentlich bestimmen.

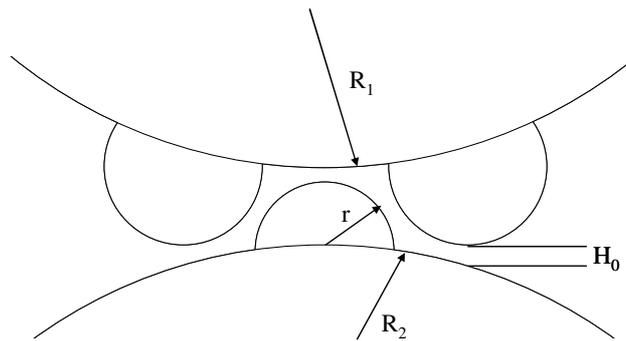


Abb. 2.19: Modell Kugel-Kugel zur Berechnung der VAN-DER-WAALS-Kräfte in rauigkeitsbehafteten Systemen; nach [87]

PAHL und WICKE modifizieren Gleichung (2.7) dahingehend, dass mehrere Rauigkeitserhebungen (Anzahl N) berücksichtigt werden. Wird der Fall angenommen, dass zwischen allen Kontaktpartnern der gleichmäßige Haftabstand H_0 vorherrscht, gelte Gleichung (2.29):

$$F_{\text{vdw}} = -\frac{1}{6} A_H \left[\frac{R_1 R_2}{(H_0 + r_{\text{max}})^2 (R_1 + R_2)} + \sum_{i=1}^N \frac{r_i \cdot R_i}{H_0^2 \cdot (r_i + R_i)} \right] \quad (2.29)$$

Nach PAHL und WICKE ist erst nach sechs Rauigkeitserhebungen im Kontaktbereich mit einer Haftkraftverstärkung zu rechnen. Für das Minimum der Haftkraft errechnen sie mit der Anzahl N an Rauigkeiten den Radius r_{min} nach Gleichung (2.30):

$$r_{\text{min}} \approx \sqrt[3]{\frac{R}{8} \cdot \frac{H^2}{N}} \quad (2.30)$$

2.5.1.4 3-Rauigkeiten-Modell nach MEYER

MEYER [135] geht davon aus, dass die Oberfläche des Trägermaterials dichter mit Fließregulierungsmittelpartikeln bedeckt ist. So seien für einen stabilen Partikel-Partikel-Kontakt drei Rauigkeiten erforderlich, wie in Abb. 2.20 dargestellt.

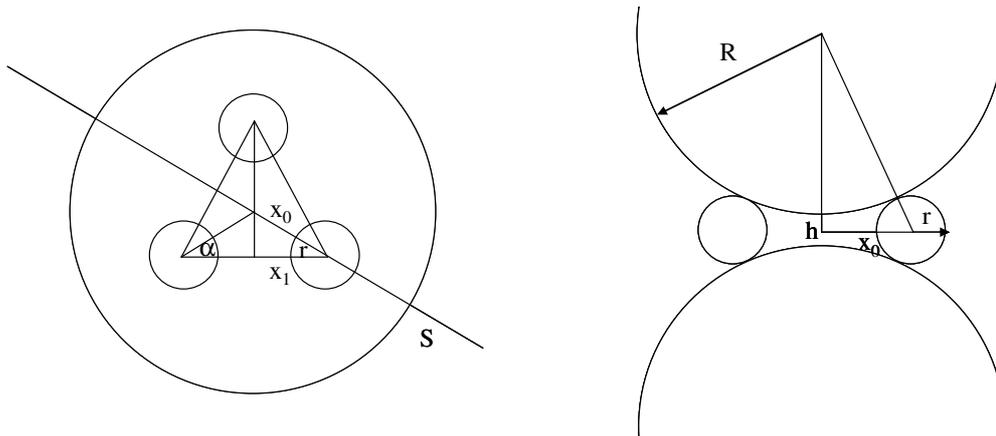


Abb. 2.20: Schematische Darstellung zum Kontakt-Abstand zweier großer Kugeln in Abhängigkeit vom Radius dreier Rauigkeiten (3-Rauigkeiten-Modell); nach MEYER [135]. Dabei stellt r den Radius einer Rauigkeit, R den Radius einer großen Kugel, S die Schnittebene, x_0+r die Strecke der Seitenhalbierenden von der Ecke des Dreiecks bis zum Schnittpunkt der drei Seitenhalbierenden, x_1 der halbe Abstand zwischen zwei Rauigkeiten und h der halbe Abstand zwischen zwei großen Kugeln dar.

Zwischen den Rauigkeiten befindet sich der Abstand $2x_1$. Der Abstand zwischen den beiden Schüttgutpartikeln kann mit $2h$ beschrieben werden. Die Strecke vom Eckpunkt des Dreiecks bis zum Schnittpunkt der drei Seitenhalbierenden wird durch $x_0 + r$ festgelegt. In Abb. 2.20 rechts wird das rechtwinklige Dreieck mit den Seiten $(R + r)$, $(r + x_0)$ und $(R + h)$ betrachtet. Aus diesen Beziehungen ergibt sich Gleichung (2.31):

$$h = \sqrt{(R + r)^2 - (r + x_0)^2} - R \quad (2.31)$$

mit

$$x_0 = \frac{x_1 + r}{\cos \alpha} - r \quad (2.32)$$

Für $\alpha = 30^\circ$ im gleichseitigen Dreieck folgt:

$$h = \sqrt{(R+r)^2 - \frac{4}{3}(x_1+r)^2} - R \quad (2.33)$$

Und für den halben Abstand x_1 zwischen zwei Rauigkeiten ergibt sich:

$$x_1 = \frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot \sqrt{(R+r)^2 - (R+h)^2} - r \quad (2.34)$$

Die VAN-DER-WAALS-Haftkraft F_{vdw} kann somit durch Gleichung (2.35) wie folgt beschrieben werden (vgl. Gleichung (2.28)):

$$F_{vdw} = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{R_1 r}{H^2 (R_1 + r)} + \frac{R_1 R_2}{(2h)^2 (R_1 + R_2)} \right] \quad (2.35)$$

Ist der Bedeckungsgrad des Trägermaterials höher, so wird sich für den Abstand $2x_1$ ein niedrigerer Wert ergeben, bis er den Wert des geringsten Haftabstands H_0 annimmt. Für niedrige Oberflächenbelegungen rücken die Rauigkeiten so weit auseinander, dass sich die Trägerpartikel wieder berühren können ($2h = H_0 = 0,4 \text{ nm}$). In diesem Fall ist nach MEYER keine Fließregulierung mehr möglich.

Das Ausmaß an verschiedenen vorstellbaren Kontaktmodellen ist noch lange nicht erschöpft. Ein umfassendes Modell sollte beinhalten, dass zu den möglichen Kontakten solche zwischen Schüttgutpartikel-Schüttgutpartikel, zwischen Schüttgutpartikel-Adsorbat-Schüttgutpartikel, aber auch zwischen Schüttgutpartikel-Adsorbat-Adsorbat-Schüttgutpartikel denkbar sind. In einer realen Mischung kommen sicherlich alle drei Eventualitäten vor. Darüber hinaus treffen die meisten Modelle die Vereinfachung, dass die Adsorbatradien alle gleich groß sind. Wie an der nachfolgenden rasterelektronenmikroskopischen Auswertung zu sehen ist, entspricht dies aber nicht der Realität. Vielmehr weist die Adsorbatgröße eine breite Verteilung auf.

2.6 Fließregulierungsmittel

Nach der Erläuterung des Einflusses von Oberflächenrauigkeiten auf die Haftkraft zwischen zwei Partikeln stellt sich nun die Frage, was ein Fließregulierungsmittel auszeichnet. Der entscheidende Punkt ist, dass ein fließverbessernder Stoff für kohäsive Schüttgüter (Durchmesser $< 50 \mu\text{m}$) Rauigkeiten im Nanometer- oder im unteren Mikrometerbereich ausbilden muss. Dies muss nicht unbedingt durch eine Fremdsubstanz geleistet werden. Auch ein Feinanteil des Schüttgutes, sofern vorhanden, kann diese Aufgabe übernehmen.

Viele Autoren unterscheiden leider nicht zwischen einem Fließregulierungsmittel und einem Schmiermittel [5,6,149]. So werden neben den hochdispersen Stoffen auch Tricalciumphosphat, Talkum oder Metallstearate unter dem Oberbegriff „Gleitmittel“ zusammengefasst. Eigene Untersuchungen konnten zeigen, dass der Wirkmechanismus des Tricalciumphosphats dem der Kieselsäuren entspricht, da es ebenfalls in der Lage ist, auf der Schüttgutoberfläche Adsorbate im Submikronbereich auszubilden (vgl. Abschnitt 8.1). Magnesiumstearat und Talkum sind im Gegensatz dazu nicht aus nanoskaligen Strukturen aufgebaut und können somit auch keine solche Rauigkeit erzeugen. Es finden sich ebenfalls Untersuchungen über die Eignung von Tricalciumphosphat als Fließregulierungsmittel bei RUPPEL [117]. Die Versuche konnten zeigen, dass die fließregulierende Potenz des Tricalciumphosphats aber hinter der der geeigneten hochdispersen Kieselsäuren anzusiedeln ist. Talkum und Magnesiumstearat sind dagegen ausschließlich als Schmier- und Formentrennmittel geeignet. Sie werden einer Tablettiermischung zugesetzt, um das Ausstoßen der fertigen Tablette aus der Matrize zu erleichtern und das Anhaften der Pulvermasse an den Stempelwerkzeugen zu verhindern. Jedoch besitzen sie so gut wie keine fließregulierende Potenz, wie Zugspannungsergebnisse binärer Mischungen mit Maisstärke zeigen konnten (vgl. Abschnitt 8.1.1). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen veranschaulichen den Wirkmechanismus auf mikroskopischer Ebene (vgl. Abschnitt 8.1.2). Dabei wird deutlich, dass die beiden Materialien aus sehr kompakten Strukturen zusammengesetzt sind, die während des Mischprozesses nicht zerstört werden.

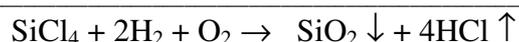
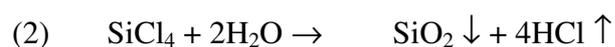
Auch wird die Funktion nicht mit der Haftkraftreduktion aufgrund von Oberflächenrauigkeiten, sondern fälschlicher Weise häufig als Kugellagereffekt beschrieben [150]. Diese Meinung ist sogar noch in aktuellen Lehrbüchern zu finden [88]. TAWASHI [150] spricht irrtümlicher Weise von einer Abnahme innerer Reibung, die durch einen Verlust der Rauigkeit aufgrund der Ausbildung eines monopartikulären Films bedingt sei.

Fließverbesserer müssen in erster Linie inert sein und dürfen, in Arzneimitteln und Nahrungsmitteln eingesetzt, keinerlei toxische Auswirkungen zeigen. MEYER konnte nachweisen, dass die Wirkung eines Fließregulierungsmittels nicht von seiner chemischen Natur dominiert, sondern vielmehr von seiner Eigenschaft als hochporöses, fein agglomeriertes Material bestimmt wird, welches während des Mischvorgangs in kleine adsorbierbare, nanoskalige Aggregate zerfällt. Aufgrund der nachgewiesenen Unbedenklichkeit bei der Einnahme (letale Dosis LD₅₀ Ratte > 10000 mg/kg) [89] und dem angesprochenen nanostrukturierten Agglomerataufbau eignen sich hochdisperse Kieselsäuren in besonderer Weise zum Einsatz als Fließregulierungsmittel. Bisher sind AEROSIL[®] 200 als hydrophile pyrogene Kieselsäure, AEROSIL[®] R 972 als hydrophobe Variante und die hydrophile Fällungskieselsäure SIPERNAT[®] 160 PQ für den Pharmabereich zugelassen. Fällungskieselsäuren weisen, durch ihren Herstellprozess bedingt, üblicherweise eine niedrigere chemische Reinheit auf als die pyrogen hergestellten Silicas (SiO₂-Gehalt von AEROSIL[®] 200 > 99,8%, SiO₂-Gehalt von SIPERNAT[®] 22S ca. 98%). Jedoch entspricht SIPERNAT[®] 160 PQ aufgrund seines hohen SiO₂-Gehalts von über 99,0% ebenfalls den Anforderungen der Ph. Eur. [90] sowie der USP [91].

2.7 Herstellung der amorphen Kieselsäuren

2.7.1 Pyrogene Kieselsäuren

Die so genannten pyrogenen Kieselsäuren werden durch ein spezielles Flammenhydrolyseverfahren [92] hergestellt. Dabei findet eine Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid in einer Knallgasflamme statt. Die Reaktion entspricht den folgenden Gleichungen:



Während des Verbrennungsprozesses bei ca. 1800 °C entstehen zuerst flüssige Primärkugeln. Diese stoßen miteinander zusammen und bilden somit irreversibel zusammenhängende Aggregate. Während der Abkühlphase unter den Schmelzpunkt von Siliciumdioxid

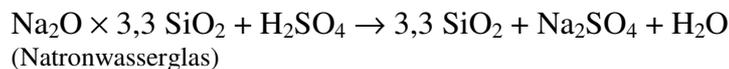
(ca. 1710 °C) entstehen zusätzlich Gefüge mit reversiblen Bindungen. Diese tragen dazu bei, dass der Agglomerataufbau später durch zugeführte Energie zerstört werden kann [93].

2.7.2 Fällungskieselsäuren

Amorphe Fällungskieselsäuren werden beim Einleiten von Säure (meist Schwefelsäure) in Natronwasserglas erhalten. Dabei können durch die Variation bestimmter Fällparameter wie

- Fälltemperatur
- pH-Wert
- Elektrolytkonzentration
- Fälldauer

Oberfläche und Eigenschaften der Kieselsäuren auf die bestimmten Anforderungen eingestellt werden. Somit ist es möglich, durch die Auswahl geeigneter Parameter Fällungskieselsäuren mit spezifischen Oberflächen im Bereich von 25 bis 700 m²/g herzustellen [94]. Der Vorgang während des Herstellprozesses kann vereinfacht wie folgt beschrieben werden [124]:



Nach der Fällung wird die Suspension durch spezielle Filterpressen filtriert. Anschließend wird der Filterkuchen gewaschen, um entstandene Salze abzutrennen. Nach dem Waschvorgang folgt das Trocknen, bei dem enorme Wassermengen entfernt werden müssen. Gewöhnlich geschieht dies mit Hilfe von Kontakt- oder Sprühtrocknung. Nach dem Trocknungsprozess besteht das gefällte Produkt aus 86-88% SiO₂ und 10-12% Wasser, das sowohl im Molekülverband, als auch an der Oberfläche physikalisch gebunden ist. Wird für die Trocknung eine Sprühtrocknungsanlage eingesetzt, so besteht das Produkt aus etwa 50 bis 150 µm großen Strukturen. Diese sind sehr porös und deshalb hervorragend zur Flüssigkeitsaufnahme geeignet. Für die Fließregulierung sind sie jedoch zu groß und müssen durch Vermahlung weiter zerkleinert werden [95]. Die Kürzel „S“ beziehungsweise „LS“ der Produktbezeichnungen weisen auf eine feine oder sehr feine Vermahlung hin. Wird die Fällungskieselsäure durch Kontakt Trocknung z.B. in einem Drehrohtrockner erhalten, so schließt sich in jedem Fall ein Vermahlungsschritt an. Der Namenszusatz „DS“ weist hier

ebenfalls auf einen besonderen Feinheitsgrad des Produkts hin. Die Eigenrieselfähigkeit dieser Kieselsäuren ist deutlich geringer als die der unvermahlenden, sprühgetrockneten Silica [94].

Als abschließende Produktionsschritte können sich neben der erwähnten Vermahlung individuell auch Sicht- und/oder Granulationsschritte anschließen. Dadurch ist es möglich, die Agglomeratgröße der Kieselsäuren nachträglich zu beeinflussen.

Zur Oberflächenmodifikation kann eine Kieselsäure zusätzlich hydrophobisiert werden. Dabei reagieren die Silanolgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Chlorsilanen. In den meisten Fällen wird der Reaktand so gewählt, dass sich Dimethylsilylgruppen ausbilden. Die so modifizierten Kieselsäuren nehmen auch bei hohen Luftfeuchtigkeiten praktisch kein Wasser auf.

2.7.3 Unterschiede zwischen pyrogenen Kieselsäuren und Fällungskieselsäuren

Die äußere Erscheinung pyrogener Kieselsäuren unterscheidet sich von der der Fällungskieselsäuren, da sie weder vermahlen noch gesichtet werden [96]. Sie besitzen ein helleres, feinteiligeres Aussehen im Gegensatz zu der nasschemisch gewonnenen Variante, die einen kompakteren Eindruck erweckt. Kieselsäuren aus dem Flammenhydrolyseverfahren weisen in der Regel eine Silanolgruppen-Dichte von 2 bis 3 SiOH/nm^2 auf [97], wohingegen der Wert der Fällungskieselsäuren bei etwa 5 SiOH/nm^2 liegt. Dies entspricht in etwa einer vollständigen Belegung der Kieselsäure-Oberfläche [98]. Durch die höhere Silanolgruppen-Dichte vermag die Fällungskieselsäure mehr Wasser zu binden, enthält allerdings auch nach dem Herstellprozess eine höhere Restfeuchte.

Die Primärteilchengröße der beiden Kieselsäuregruppen unterscheidet sich nicht wesentlich. Jedoch treten kleinere Unterschiede auf, da pyrogen erzeugte Produkte im Allgemeinen etwas breitere Teilchengrößenverteilungskurven aufweisen [99]. Meist zeigen Kieselsäuren nach dem Nassverfahren nicht so ausgeprägt die Kugelgestalt [100], allerdings weisen die Primärpartikel Poren auf, die bei pyrogenen Kieselsäuren fast vollständig fehlen.

2.8 Aufbringen der Fließregulierungsmitteladsorbate auf die Schüttgutpartikel

Es existieren zahlreiche verschiedene Möglichkeiten, wie die Nanorauigkeiten auf Schüttgutpartikel aufgebracht werden können. Alle Methoden weisen jedoch drei wesentliche Schritte auf. Im ersten Schritt muss das Fließregulierungsmittel zerkleinert werden. Sobald es eine bestimmte Größe unterschritten hat, kann es an das Trägermaterial binden. Der darauf folgende Schritt ist durch eine immer gleichmäßigere Verteilung der Nanoadsorbate auf der Oberfläche der Schüttgutpartikel gekennzeichnet. HERSEY spricht in diesem Zusammenhang von „ordered mixture“ [101].

Das Fließregulierungsmittel kann entweder vor dem Zumischen isoliert zerkleinert werden, oder man nutzt die Normal- und Scherkräfte während des eigentlichen Mischvorgangs. Diese reichen meist zur Zerkleinerung der Fließregulierungsmittelagglomerate aus. Im einfachsten Fall mischt man die beiden Komponenten, indem das Gefäß per Hand geschüttelt wird [102]. Andere Methoden, bei denen verschiedene Arten von industriellen Mixern zum Einsatz kommen, sind jedoch von Vorteil. Im Rahmen dieser Arbeit wird dazu ein Turbula[®]-Freifallmischer verwendet. Denkbar wäre aber auch der Einsatz eines LÖDIGE[®]-Pflugschar-Mischers [103], eines V-Mischers [102], eines SOMAKON[®]-Zwangsmischers oder anderer Gerätschaften, in welchen Normal- und Scherspannungen auf die Partikel einwirken. Dabei dürfen die zu beschichtenden Schüttgutpartikel aber keinesfalls Zerkleinerungsprozessen ausgesetzt sein, wie es beispielsweise in einer Mühle der Fall wäre.

DÜNISCH untersuchte die Auswirkungen unterschiedlicher Fallhöhen eines Turbula[®]-Mischgefäßes und damit unterschiedlich hoher kinetischer Energien auf die Adsorbatstruktur der Kieselsäuren [136]. WEBER beschäftigt sich mit dem differierenden Energieeintrag verschiedener Mixer [104]. In beiden Fällen konnte ein bedeutender Einfluss der Fließregulierungsmittelpotenz vom gewählten System gezeigt werden. Je stärker die Kieselsäureagglomerate beansprucht wurden, desto effektiver konnten sie zermahlen werden. In den letzten Jahren wurden weitere Methoden entwickelt, um die Fließregulierungsmittelagglomerate während des Aufbringens auf das Schüttgut zu zerkleinern. PFEFFER et al. [105] sowie NAITO et al. [106] geben einen groben Überblick über verschiedene Verfahren der Partikelbeschichtung in trockenem Medium („dry particle coating“). Genannt werden sollte hierbei die so genannte MAIC-Methode (magnetic assisted impaction coating) [102,107], bei der magnetische Kugeln aus Bariumferrit, überzogen mit einer Polyurethanschicht, verwendet werden. Diese werden durch ein oszillierendes, elektromagnetisches Feld in Bewegung

versetzt. Dabei kollidieren die einzelnen Mischungskomponenten ähnlich wie in einem fluidisierten Pulverbett, doch unter Ausschluss zugeführter Luftströmungen. Beim Hybridizer[®] [108] bewegen Rührblätter mit hoher Geschwindigkeit die Träger- und Fließregulierungsmittelagglomerate gegeneinander. Bei der Mechanofusion[®] [109] werden die Partikel ebenfalls hohen Scherkräften ausgesetzt, während sie zwischen einer äußeren rotierenden Trommel und einem festen Innenstück zermahlen werden. Im so genannten Theta-Composer[®] werden die Fließregulierungsmittelagglomerate mit einem elliptischen Rührwerk in Hochgeschwindigkeit versetzt und auf die Trägermaterialien aufgebracht. Bei der RFBC-Methode [110] (rotating fluidized bed coater) wird die Desagglomeration durch die Impaktion der Nanoagglomerate auf die Schüttgutpartikeloberfläche mit Hilfe sehr hoher Gasströmungen und gleichzeitiger entgegenwirkender Zentrifugalwirkung erreicht. WIRTH et al. [111,112,113,114] entwickelten eine Methode der Partikelbeschichtung in flüssigem Stickstoff, bei der sie die unterschiedliche elektrische Ladung von Träger- und Fließregulierungsmittelpartikeln ausnutzen. Für ihre Versuche verwendeten sie sprühgetrocknete Laktose und die hydrophobe Kieselsäure AEROSIL[®] R 972, welche sich durch Mixen mit einem Ultra-Turrax[®] triboelektrisch aufladen. Von besonderem Interesse ist diese Herstellungspraxis für die Entwicklung von interaktiven Pulvermischungen für Trockenpulverinhalatoren [115]. Ebenso nutzten DABKOWSKI et al. [116] die unterschiedliche Ladung zwischen Schüttgutpartikeln und nanostrukturiertem Material aus. Sie verwendeten eine spezielle Methode, das so genannte „electrospraying“ (Electrohydrodynamic atomization, EHDA), bei dem eine Suspension aus Nanopartikeln in einem Alkohol-Wasser-Gemisch durch Anlegen eines elektrischen Feldes negativ aufgeladen wird. Diese Suspension wird auf Schüttgutpartikel, die zuvor triboelektrisch aufgeladen wurden, aufgesprüht. Somit konnten sie beispielsweise Aluminiumpartikel mit nanoskaligen Polystyrenpartikeln beschichten.

RUPPEL [117] konnte durch einfache Versuche nachweisen, dass die Adsorption von Kieselsäureagglomeraten auf der Schüttgutoberfläche reversibel ist, d.h. umgeordnet werden kann. Bereits adsorbierte Fließregulierungsmittelagglomerate sortieren sich bei erneuter Zugabe von Trägerpartikeln um und verteilen sich gleichmäßig auf die zur Verfügung stehenden Teilchenoberflächen. Diese Erkenntnis lässt den Schluss zu, dass eine Mischung, als Prämix hergestellt, im Voraus zerkleinerte Adsorbate auf später zugefügte Schüttgutpartikel übertragen kann. Diesem Sachverhalt wird im Laufe der vorliegenden Arbeit nachgegangen.

3 Arbeitshypothese und Zielsetzung

In erster Linie soll gezeigt werden, ob sich Fällungskieselsäuren vom Typ SIPERNAT[®] ebenso wie pyrogene Kieselsäuren für den Einsatz als Fließverbesserer kohäsiver Schüttgüter eignen. Der Wirkmechanismus dieser Fließregulierungsmittel, wie ihn bereits ZIMMERMANN et al. [86] beschreiben, soll verifiziert werden. Demnach nehmen die Silicaagglomerate die Funktion von Oberflächenrauigkeiten ein, welche den Abstand zwischen den Pulverpartikeln vergrößern und somit die Haftkraft reduzieren. Als Modellsystem sollen Mischungen aus Maisstärke und SIPERNAT[®] dienen, die mit variierender Mischdauer hergestellt werden. ZIMMERMANN et al. [86] konnten zeigen, dass die Schüttgutpartikel während des Mischvorgangs die Funktion von Mahlkörpern übernehmen, welche die hochporösen Fließregulierungsmittelagglomerate sukzessive zerkleinern und somit einer Adsorption auf der Pulverpartikeloberfläche zugänglich machen. Je länger die Mischdauer gewählt wurde, desto effektiver war die Vermahlung und desto zahlreicher und kleiner die Adsorbate, was mit einer Verbesserung der Fließeigenschaften der Mischungen einherging. Jedoch wurde nach sehr langer Mischzeit wieder eine verstärkte Kohäsion beobachtet.

Darüber hinaus soll der Einfluss der Schüttgutpartikelgröße und -form durch den zusätzlichen Einbezug der Kartoffelstärke als kohäsives Pulver untersucht werden. Der schrittweise Abbau der Fließregulierungsmittelagglomerate, wie ihn MEYER [135] zeigen konnte, soll neben pyrogenen Kieselsäuren auch an Fällungskieselsäuren belegt werden. Ebenfalls ist von Interesse, ob der Wiederanstieg der Kohäsion nach langen Mischzeiten durch einen geschlossenen Film an Fließregulierungsmittel auf der Schüttgutoberfläche zustande kommt, wie es MEYER postuliert. Der Zugspannungstester soll dazu dienen, die interpartikulären Haftkräfte zu bestimmen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sollen bei der Aufklärung der Geschehnisse auf mikroskopischer Ebene behilflich sein. Mit dem Bildanalysesystem KS 300[®] von Carl Zeiss soll die Oberflächenbelegung hinsichtlich der Adsorbatanzahl und dem -durchmesser charakterisiert werden. Dadurch wird es möglich sein, die untersuchten SIPERNAT[®]-Typen nach ihrer fließregulierenden Potenz einzustufen. Die Ursachen für die möglichen Unterschiede in deren Wirksamkeit sollen gefunden werden. MEYER macht die fließregulierende Eigenschaft in erster Linie abhängig von der Nanostruktur der Kieselsäuren. Diese ist ihrer Meinung nach unabhängig von der chemischen Natur der eingesetzten Fließregulierungsmittel. Dies zeigte sie an Rußprodukten (PRINTEX[®]) und Metalloxiden (TiO₂ und Al₂O₃). Ihrer Auffassung nach spielt auch die Primärpartikelgröße

keine große Rolle. Die Ausprägung der Zugspannungsreduktion sei ausschließlich abhängig von der Größe der Adsorbate auf der Maisstärkeoberfläche und der Dichte der Belegung. Diese Aussagen sollen bestätigt oder gegebenenfalls widerlegt werden.

MEYER und EBER [147] stellten bereits fest, dass die Adsorptionsgeschwindigkeit der Fließregulierungsmittel entscheidend davon beeinflusst wird, in welchem Ausmaß potentiell adsorbierbare Agglomerate generell zur Verfügung stehen. Letztlich hänge sie davon ab, ob genügend viele und bereits ausreichend zerkleinerte Fragmente im Submikronbereich vorliegen. Dies wird dadurch bestimmt, wie stabil die Silicaagglomerate sind und ob sie sich durch den Mischvorgang zerkleinern lassen. Deshalb soll ein besonderes Augenmerk auf die Agglomeratstabilität gelegt werden. Dies soll mit Hilfe eines Siebturms geschehen, der zum einen dazu dient, die Größe der Agglomerate zu bestimmen, zum anderen aber durch die gewählte Siebdauer und -intensität die Funktion als moderates, sukzessives Zerkleinerungswerkzeug einnimmt. Dadurch wird es möglich sein, die einzelnen Kieselsäuren hinsichtlich ihrer interagglomerären Bindungskräfte einzustufen. Mit den Erkenntnissen aus den Stabilitätstests wird sich die zum Teil unterschiedliche fließregulierende Potenz der hochporösen Materialien erklären lassen.

Weiterhin stellt sich die Frage, welche Ausgangsagglomeratgröße an Kieselsäure für die fließregulierenden Eigenschaften verantwortlich ist. Dazu sollen Versuche mit fraktionierter, d.h. in verschiedene Größenklassen unterteilter, Kieselsäure durchgeführt werden. Die Ausgangsagglomeratgröße der Silica, die zum Schüttgut hinzugemischt wird, soll somit festgelegt werden. Dadurch sollte es möglich sein, die Bedeutung der Kieselsäuregröße zu bemessen.

4 Material und Methoden

4.1 Material

Im Folgenden soll der Einfluss einer Kieselsäurezugabe auf ein weitestgehend kohäsives Schüttgut untersucht werden. Unter Berücksichtigung des Wirkmechanismus durch Adsorption von Fließregulierungsmittelagglomeraten auf der Pulveroberfläche wird in dieser Arbeit auch von Trägermaterialien und adsorbierenden Kieselsäuren gesprochen. Im englischen Sprachgebrauch trifft man analog auf die Bezeichnungen „guest and host particles“ oder „coarse and fine particles“.

4.1.1 Schüttgüter

In pharmazeutischen Formulierungen für feste Arzneiformen müssen häufig Schüttgüter mit mangelhaften Fließeigenschaften eingesetzt werden. Vor allem Maisstärke findet besonders im Bereich der Tablettierung als Spreng- und Füllmittel breite Verwendung [118]. Es wird für solche Formulierungen meist in Konzentrationen von 3-15% (m/m) eingesetzt [121].

4.1.1.1 Maisstärke Cerestar[®] GL 03406

Maisstärke wird aus Maiskörnern durch grobe Vermahlung, Auswaschen, Nasssieben, anschließendes Zentrifugieren und Endtrocknen gewonnen. Die Stärkekörner setzen sich aus konzentrisch angeordneten Schalen, bestehend aus Amylose und Amylopektin, zusammen, die durch intermolekulare Wasserstoff-Brücken verfestigt sind [119].

Maisstärke zeichnet sich durch eine nahezu kugelförmige Gestalt mit vergleichsweise glatter Oberfläche aus (vgl. Abb. 4.1 und Abb. 4.2). Sie eignet sich somit gut als Modellsubstanz.

Es finden sich aber auch kantige Strukturen mit konkaven Stellen. Runde Partikel stammen aus dem Mehlendosperm, kantige aus dem Hornendosperm der Maiskörner [120].

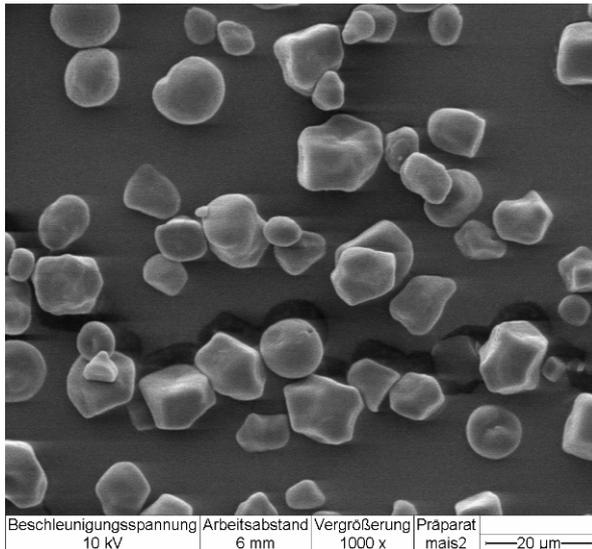


Abb. 4.1: REM-Aufnahme von Maisstärke Cerestar® GL 03406 (Aufnahme bei 1000facher Vergrößerung)

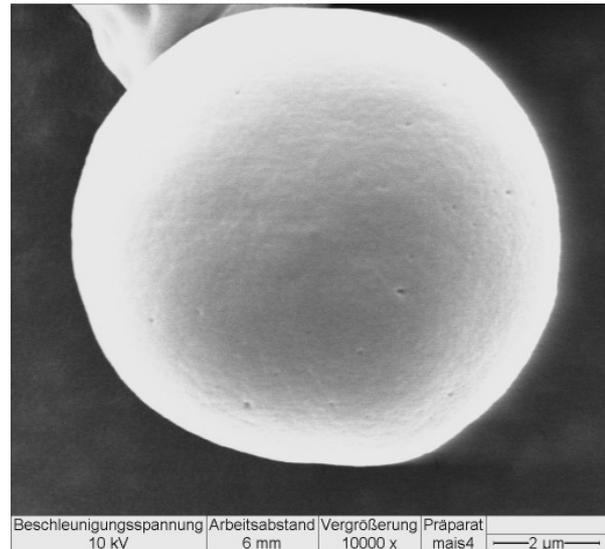


Abb. 4.2: REM-Aufnahme von Maisstärke Cerestar® GL 03406 (Aufnahme bei 10.000facher Vergrößerung)

Aus Produktmangel muss neben der Charge WV-5155 eine weitere Maisstärke-Charge verwendet werden (Chargen-Bez. WP-5153). Diese wird ausschließlich für die Versuche mit fraktioniertem SIPERNAT® (siehe Abschnitt 5.3.7) eingesetzt. Eine dritte verfügbare Charge (Chargen-Bez. 01011102) wird hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung und ihres Trockenrückstandes untersucht, um die Vergleichbarkeit der einzelnen Maisstärke-Chargen zu prüfen.

Maisstärke Cerestar® GL 03406	Cerestar Deutschland GmbH, Krefeld	Chargen-Bez. WV-5155
		Chargen-Bez. WP-5153
		Chargen-Bez. 01011102

4.1.1.2 Kartoffelstärke Superior®

Des Weiteren wird Kartoffelstärke als Trägersubstanz gewählt, da die Partikel nicht ideal rund sind, sondern eher ovale bis eiförmige Umrisse aufweisen. Die Oberfläche ist ebenfalls glatt (vgl. Abb. 4.3 und Abb. 4.4). Im Vergleich zu Maisstärke weist Kartoffelstärke einen größeren Partikeldurchmesser auf. Die beiden Stärken unterscheiden sich außerdem in ihrem Verhältnis an Amylose und Amylopektin sowie in ihrem Feuchtegehalt.

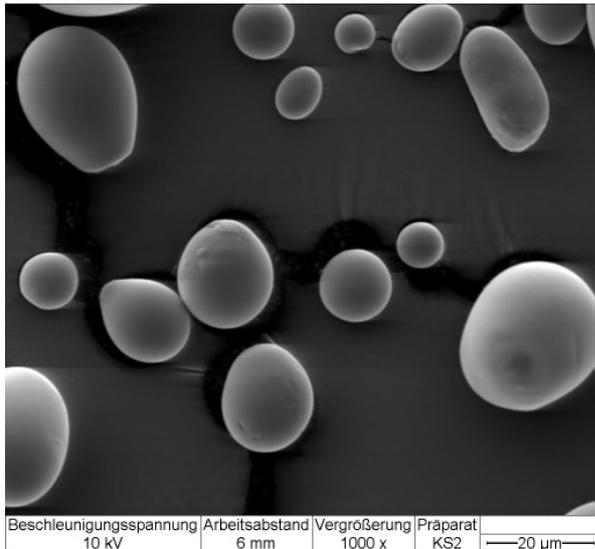


Abb. 4.3: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke Superior® (Aufnahme bei 1000facher Vergrößerung)

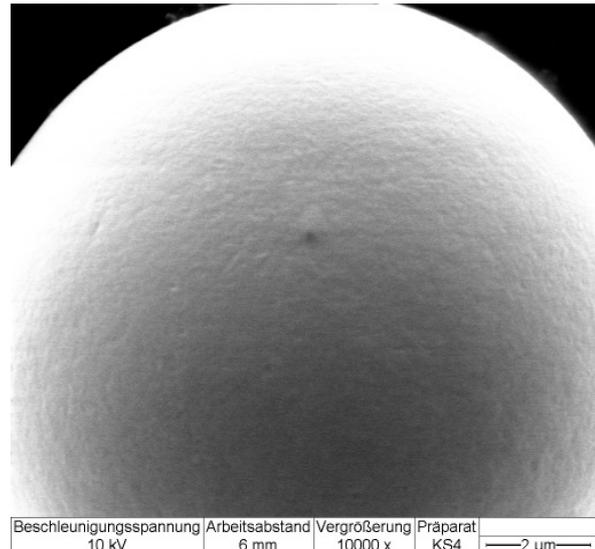


Abb. 4.4: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke Superior® (Aufnahme bei 10.000facher Vergrößerung)

Kartoffelstärke Superior®	Südstärke GmbH, Schrobenhausen	Chargen-Bez. 264-255118
---------------------------	--------------------------------	-------------------------

4.1.1.3 Hoechst Wachs C Micropulver®

Maisstärke und Kartoffelstärke werden industriell zu den „harten“ Schüttgütern gezählt. Sie sind deshalb in der Lage, die Kieselsäureagglomerate während des Mischvorgangs leicht zu zerstören. Darüber hinaus soll eine „weiche“ Substanz als Trägermaterial untersucht werden. Hoechst Wachs C Micropulver® zeichnet sich durch einen ähnlich großen mittleren Partikeldurchmesser aus wie Maisstärke. Allerdings erweist es sich im Versuchsverlauf als ungeeignete Vergleichssubstanz, da es sich bei dem Micropulver um ein vermahlene Produkt handelt. Als Folge dessen verfügt es über eine ungleichmäßige Oberfläche und einen sehr hohen bruchstückhaften Feinanteil (vgl. Abb. 4.5 und Abb. 4.6). Dieser Feinanteil adsorbiert auf größeren Partikeln und führt so zu einem Rauigkeitszuwachs, der die Kohäsivität des Schüttgutes von vorne herein herabsetzt. Chemisch handelt es sich bei Hoechst Wachs C Micropulver® um ein Ethylendiamindistearat. Der Schmelzpunkt liegt mit 141 °C [123] für ein Wachs relativ hoch.

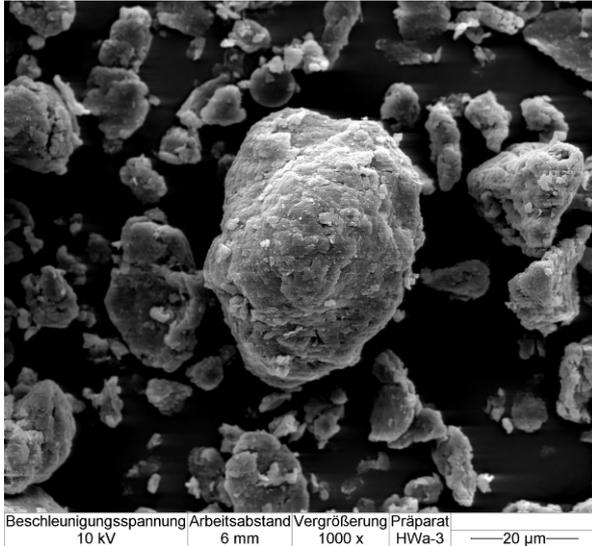


Abb. 4.5: REM-Aufnahme von Hoechst Wachs C Micropulver[®] (Aufnahme bei 1000facher Vergrößerung)

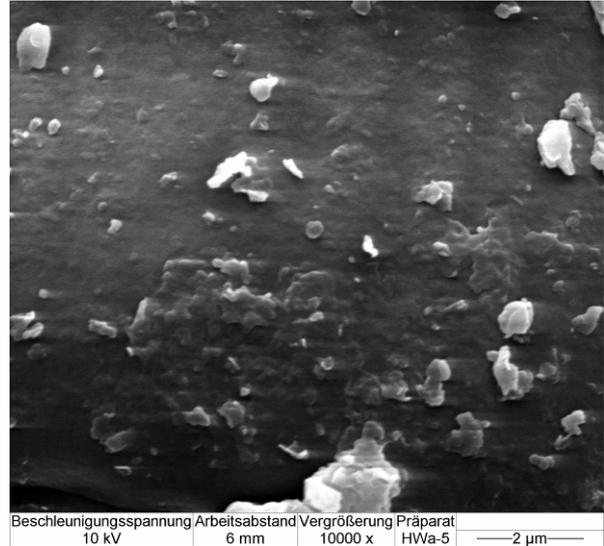


Abb. 4.6: REM-Aufnahme von Hoechst Wachs C Micropulver[®] (Aufnahme bei 10.000facher Vergrößerung)

Hoechst Wachs C Micropulver [®]	Merck KGaA, Darmstadt	Chargen-Bez. K36429014 636
--	-----------------------	----------------------------

In Tab. 4.1 sind wichtige Eigenschaften der drei Schüttgüter zusammengefasst.

Tab. 4.1: Produkteigenschaften der drei Schüttgüter Cerestar[®] Maisstärke, Kartoffelstärke Superior[®] und Hoechst Wachs C Micropulver[®]

	Feststoffdichte [g/cm ³]	Schüttdichte [g/ml]	Feuchtegehalt	Median der Partikelgrößen- verteilung [μm]
Cerestar [®] Maisstärke	1,478 [121]	0,46 [121]	max. 15% [121]	15,5-17,0 ¹
Kartoffelstärke Superior [®]	1,45 [122]	0,71 [122]	max. 21% [122]	35,6 ¹
Hoechst Wachs C Micropulver [®]	1,0 [123]	0,21 [123]	k. A.	20,7 ¹

Die Materialien werden luftdicht in hermetisch verschließbaren Tonnen aufbewahrt. Der Feuchtegehalt wird regelmäßig kontrolliert (vgl. Abschnitt 5.1).

¹ vgl. Abschnitt 5.1 Partikelgrößenbestimmung mit dem Coulter LS 230[®]

4.1.2 Kieselsäuren

Eine Auswahl unterschiedlicher Fällungskieselsäuren des Typs SIPERNAT[®] mit differierenden Materialeigenschaften soll zur Untersuchung der fließverbessernden Eigenschaften herangezogen werden. Zum Vergleich dazu wird die pyrogene Kieselsäure AEROSIL[®] 200 in die Versuche mit einbezogen. Tab. 4.2 zeigt ausgewählte Materialeigenschaften der Kieselsäuren.

Tab. 4.2: Produkteigenschaften der Kieselsäuren, aus [94]

	Mittlere Teilchengröße (Aggregate) [µm]	Stampfdichte (nicht gesiebt) [g/l]	Trocknungsverlust (2 h bei 105 °C) [%]	Spez. Oberfläche (N ₂) (Areameter) [m ² /g]
hydrophil				
AEROSIL [®] 200	n.a. ²	50	<1,5 [124]	200
SIPERNAT [®] 22S	7,0	90	6	190
SIPERNAT [®] 320DS	5,0	75	6	175
SIPERNAT [®] 50S	7,5	90	6	450
SIPERNAT [®] 500LS	4,5	75	3	450
SIPERNAT [®] 50	50,0	180	6	450
SIPERNAT [®] 22	100	280	6	190
hydrophob				
SIPERNAT [®] D10	4,5	100	3	90

Abb. 4.7 bis Abb. 4.11 zeigen transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der SIPERNAT[®]-Typen 22S, 320DS, 50S, 500LS und D10. Die niedrige Primärpartikelgröße des SIPERNAT[®] 50S und 500LS ist deutlich erkennbar. Sie liegt im Bereich von 5-10 nm. Die der weiteren Kieselsäuren ist mit 10-20 nm etwas größer und vergleichbar mit AEROSIL[®] 200 (vgl. Abb. 4.12). Die beiden SIPERNAT[®]-Spezies 22 und 50 würden keinen Unterschied in der Primärpartikelgröße zu 22S bzw. 50S zeigen, da sie aus demselben Produktionsvorgang stammen. Um dennoch ihre Besonderheit, die partikelähnliche, teils runde Gestalt zu zeigen, sind hier rasterelektronenmikroskopische statt transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen abgebildet (vgl. Abb. 4.13 und Abb. 4.14).

² da von Dispergierbedingungen abhängig

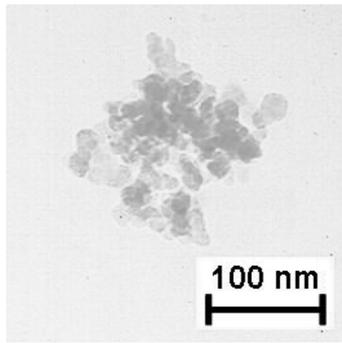


Abb. 4.7: TEM-Abbildung SIPERNAT® 22S, Aufnahme bei 50.000facher Vergrößerung

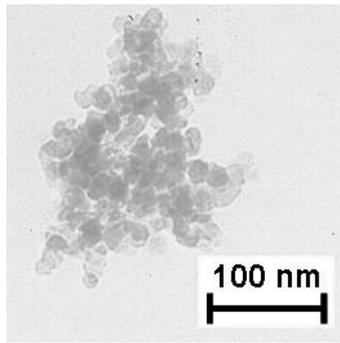


Abb. 4.8: TEM-Abbildung SIPERNAT® 320DS, Aufnahme bei 50.000facher Vergrößerung

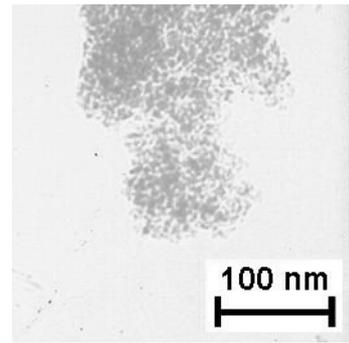


Abb. 4.9: TEM-Abbildung SIPERNAT® 50S, Aufnahme bei 50.000facher Vergrößerung

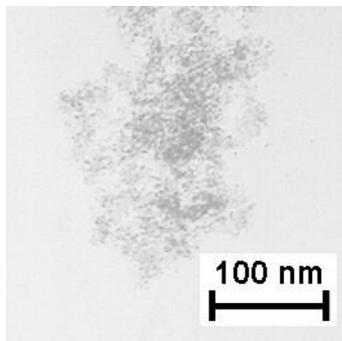


Abb. 4.10: TEM-Abbildung SIPERNAT® 500LS, Aufnahme bei 50.000facher Vergrößerung

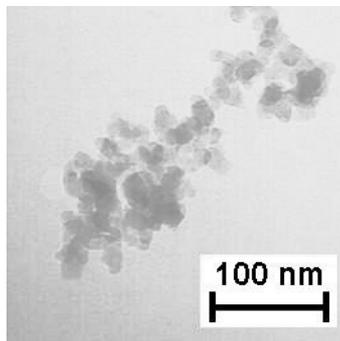


Abb. 4.11: TEM-Abbildung SIPERNAT® D10, Aufnahme bei 50.000facher Vergrößerung

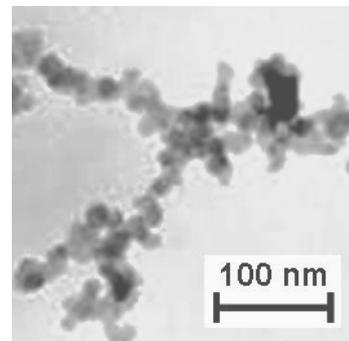


Abb. 4.12: TEM-Abbildung AEROSIL® 200, Aufnahme bei 100.000facher Vergrößerung, Negativ aus [135]

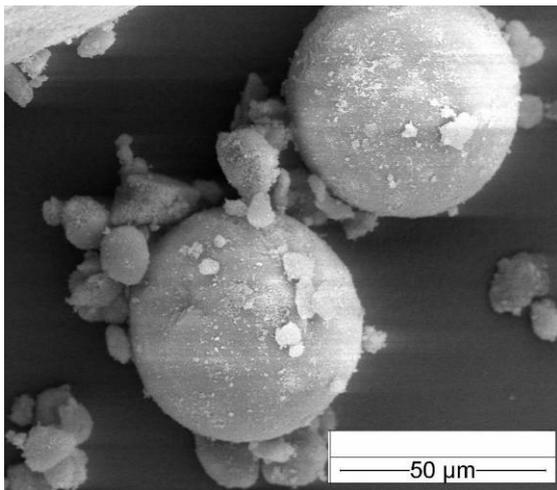


Abb. 4.13: REM-Abbildung SIPERNAT® 22, Aufnahme bei 500facher Vergrößerung

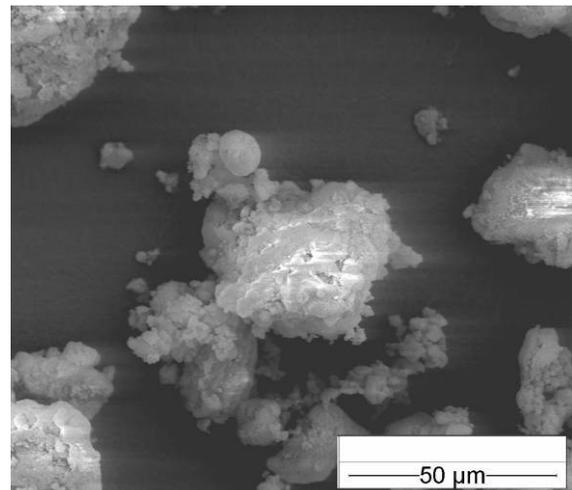


Abb. 4.14: REM-Abbildung SIPERNAT® 50, Aufnahme bei 500facher Vergrößerung

4.1.2.1 Eigenschaften der Kieselsäuren und industrieller Einsatz³

AEROSIL[®] 200

AEROSIL[®] 200 wird in vielen Bereichen als Trägerstoff und Verdickungsmittel eingesetzt, um dem jeweiligen Produkt die gewünschte Plastizität und rheologische Eigenschaft zu verleihen. Dabei kommt es besonders in der Gummi-, Lack-, Farben- und Pestizidindustrie zur Anwendung. In der Lebensmittel- und kosmetischen Industrie sowie in der Pharmaindustrie wird es häufig als Rieselhilfe für pulverförmige Zubereitungen eingesetzt [125].

SIPERNAT[®] 22S

Feinteilige, sprühgetrocknete und vermahlene Silica mit Einsatzgebieten als Fließhilfs- und Antibackmittel und als Spezialfüllstoff für holzhaltige graphische Papiere (z.B. Zeitungspapier). Im Pflanzenschutz dient dieses Produkt als Träger, wenn eine Nachvermahlung der Formulierung vermieden werden soll.

SIPERNAT[®] 320DS

Durch Kontakttrocknung gewonnene, sehr feinteilige Silica mit guten Verdickungseigenschaften. Anwendungsgebiete sind:

- Pflanzenschutzmittel
- Klebstoffe
- Straßenmarkierungsfarben
- Antislipmittel
- Druckfarben; verhindert Spritzen und Abliegen
- feuerfeste/isolierende Betonsteine

SIPERNAT[®] 50S

Durch Vermahlung von SIPERNAT[®] 50 gewonnen und überall dort eingesetzt, wo neben hoher Saugfähigkeit eine größere Feinteiligkeit verlangt wird. SIPERNAT[®] 50S verbessert die Rieselfähigkeit und die Lagerstabilität von zur Verbackung neigenden pulverförmigen

³ Die folgenden Produktbeschreibungen sind mit Ausnahme von AEROSIL[®] 200 der Produktbroschüre *Performance Silica, Füllstoffsysteme und Pigmente, Degussa, entnommen.*

Substanzen, besonders bei hohen Fettgehalten. Darüber hinaus dient es als hochsaugfähiger Träger, wenn neben hoher Konzentration eine hohe Teilchenfeinheit erforderlich ist.

SIPERNAT® 500LS

Sehr feinteilige, sprühgetrocknete Silica mit niedrigem Trocknungsverlust und hoher Saugfähigkeit. Anwendungsgebiete sind:

- Antiblockingmittel in Polyolefinen
- Antiplateoutmittel in weichmacherhaltigem PVC
- Hochwirksames Verdickungsmittel in flüssigen Systemen
- Hochwirksames Fließhilfs- und Antibackmittel für feinteilige Pulver
- Rohstoff für Isolationssysteme

SIPERNAT® D10

Hydrophobe und somit nicht wasserbenetzbare Silica. Sie wird u.a. bei der Herstellung von Mineralöl- und Siliconölentschäumern verwendet.

SIPERNAT® 50

Sprühgetrocknete Trägersilica mit besonders hoher Saugfähigkeit. Sie ist in der Lage, flüssige Wirkstoffe, Öle oder Lösungen in frei fließende Pulver zu überführen. Hierbei gestattet SIPERNAT® 50 die Herstellung von bis zu 75%igen Konzentrationen. Weiterhin findet sie als Mahlhilfsmittel für fetthaltige Produkte Einsatz. Typische Anwendungsgebiete sind:

- Gummi- und Kunststoffhilfsmittel
- Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel
- Futtermittelzusatzstoffe

SIPERNAT® 22

Sprühgetrocknete Silica mit hoher Saugfähigkeit und optimiertem Korngrößenspektrum. Sie dient zur Überführung von Flüssigkeiten aller Art in Pulverform. Verwendung findet sie z.B. in der Futtermittelindustrie als Trägersilica für Cholinchloridlösung, Vitamin E-Acetat und anderen flüssigen Wirkstoffen. Im Pflanzenschutz dient diese Silica als Mahlhilfsmittel für niedrig schmelzende Wirkstoffe und als Träger, wenn eine Nachvermahlung vorgesehen ist.

Die verschiedenen Kieselsäuren werden jeweils im Originalbehältnis aufbewahrt. Der Trocknungsverlust wird in regelmäßigen Abständen überprüft, um Produktveränderungen durch Feuchtigkeitsaufnahme auszuschließen. In Tab. 4.3 sind die Kontrollnummern der eingesetzten Produktchargen aufgeführt.

Tab. 4.3: Kontrollnummern der eingesetzten Kieselsäure-Chargen

Produkt	Kontrollnummer
SIPERNAT [®] 22S	UB 17394
SIPERNAT [®] 320DS	UB 17531
SIPERNAT [®] 50S	0884
SIPERNAT [®] 500LS	UB 17441
SIPERNAT [®] 50	0046
SIPERNAT [®] 22	3414
SIPERNAT [®] D10	0335
AEROSIL [®] 200	0467

4.2 Methoden

4.2.1 Lichtstreuanalyse

Das Messprinzip der Lichtstreuanalyse, als so genannte Laserdiffraktometrie auch ins Europäische Arzneibuch [126] eingegangen, beruht auf der unterschiedlichen Streuung monochromatischen, kohärenten Lichts an verschieden großen Teilchen. Je kleiner das Partikel im Laserstrahl ist, desto größer ist der Streuwinkel und umgekehrt. Dafür ist bei Partikeln mit kleinem Durchmesser die Intensität des Streulichts schwächer als bei größer dimensionierten Teilchen (MIE-Theorie) [127]. Es kann somit durch die Analyse des gestreuten Lichts ein Rückschluss auf die Partikelgröße getroffen werden.

Beim Auftreffen eines Lichtstrahls auf ein Hindernis lassen sich drei mögliche Erscheinungen unterscheiden [128]:

- Ist der Gegenstand groß im Verhältnis zur Wellenlänge des bestrahlenden Lichts, wird der Lichtstrahl gebrochen.
- Haben Lichtstrahl und Gegenstand die gleiche Dimension, wird der Strahl gebeugt.
- Ist der Gegenstand klein im Verhältnis zur Wellenlänge des Lichts, wird das Licht gestreut.

Es ergeben sich somit unterschiedliche Interferenzmuster, die für eine bestimmte Partikelgröße spezifisch sind.

4.2.1.1 Coulter[®] LS 230

Die Korngrößenverteilung der Trägermaterialien wird mittels Lichtstreuanalyse am Coulter[®] LS 230 (COULTER ELECTRONICS GmbH, Krefeld) durchgeführt. Die Apparatur ermöglicht sowohl das Einleiten einer Partikelsuspension unter Verwendung einer geeigneten Flüssigkeit als auch die Bestimmung eines trockenen Pulvers. Es wird in diesem Fall vorgezogen, die Substanzen in 99%igem (V/V) Isopropanol zu dispergieren, da somit eine Desagglomeration des zu prüfenden Schüttgutkollektivs stattfindet und weitestgehend der Durchmesser der *Einzel*partikel ermittelt werden kann. Abb. 4.15 zeigt den apparativen Aufbau des Coulter[®] LS 230. Ein Laserstrahl der Wellenlänge 750 nm wird durch einen Filter und Projektionslinsen gebündelt und senkrecht auf den Suspensionsstrom geleitet. Die

Partikel in der Probe streuen das Licht in Abhängigkeit ihrer Korngröße und erzeugen dabei Streulichtmuster. Fourier-Linsen sammeln das Streulicht und fokussieren es auf spezielle ringförmig angeordnete Photodetektoranlagen. Die Photodetektoren analysieren und messen das gestreute Licht. Danach erfolgt die Umwandlung in digitale Werte. Die Messwellenlänge von 750 nm ist allerdings nur für den so genannten FRAUNHOFER-Bereich, d.h. Teilchen im Größenbereich von 0,4 bis maximal 2000 μm , geeignet. Darüber hinaus wird die so genannte PIDS-Technik (Polarisation Intensity Differential Scattering) angewandt, um auch Teilchen im Bereich zwischen 0,04 und 0,4 μm zu erfassen (MIE-Bereich). Dazu erzeugt eine Kaltlicht-Wolfram-Halogenlampe vertikal und horizontal polarisiertes, monochromatisches Licht der Wellenlängen 450 nm (blau), 600 nm (orange) und 900 nm (nahe dem Infrarot, unsichtbar). Bei sehr kleinen Partikeln kommt die Abhängigkeit der Streulichtintensität von der Polarisierung des Lichtstrahls stärker zum Tragen als bei großen Partikeln. Es ergibt sich so mit Hilfe der PIDS-Technik eine verbesserte Auflösung im Bereich niedriger Teilchendurchmesser [129].

Die graphische sowie rechnerische Auswertung erfolgt mittels zugehöriger Software (Version 2.11, 03/1997).

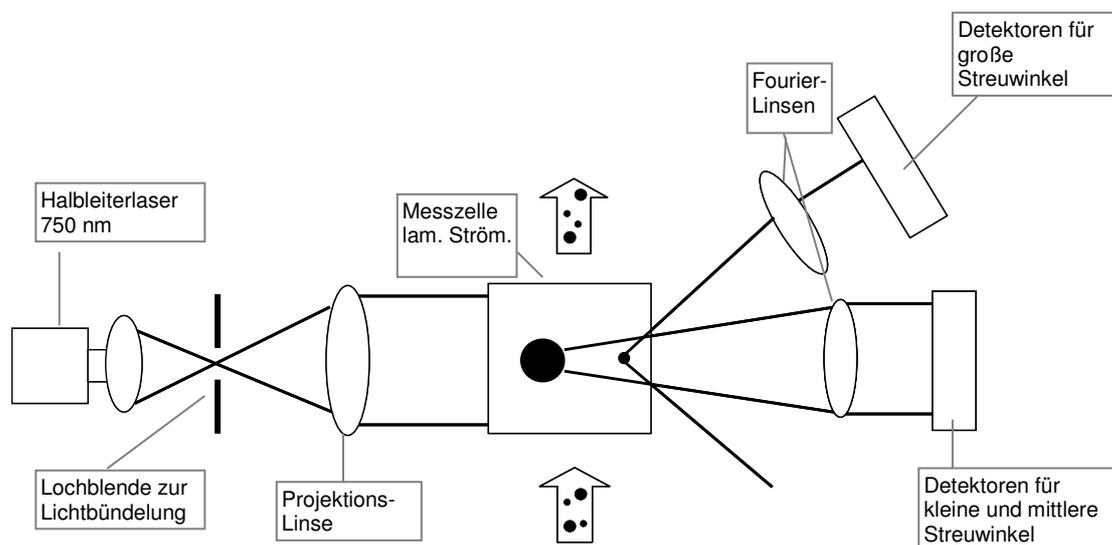


Abb. 4.15: Aufbau des Beugungsmessteils des Coulter® LS 230; aus [130]

4.2.1.2 Laserstreulichtanalyse Malvern PS 2600[®]

Die Agglomeratgrößenverteilung der Kieselsäuren wird mit dem Laser-Granulometer ParticleSizer[®] 2600 der Firma MALVERN Instruments GmbH (Herrenberg, Deutschland) ermittelt. Der Unterschied zum Coulter[®] LS 230 besteht darin, dass mit diesem Gerät die Größenverteilung trockener Partikel oder Agglomerate mit einer einfachen Versuchsanordnung bestimmt werden kann. Dies ist von Vorteil, da die Agglomeratstruktur der Kieselsäuren weitestgehend erhalten bleiben soll. Eine Suspendierung hätte eine unerwünschte Desagglomeration zur Folge. Diese leichte Zerstörbarkeit kann bei anderen Fragestellungen, z.B. bei der Bestimmung der *Aggregatgröße* der Kieselsäuren, ausgenutzt werden [96].

Als Lichtquelle dient ein Helium-Neon-Laser, der monochromatisches Licht der Wellenlänge 633 nm erzeugt. Es befindet sich eine Sammellinse vor der Pulveraufgabestelle und eine zweite mit der Brennweite 800 mm nach dem Probendurchgang. Dadurch ist der Messbereich auf Agglomeratgrößen von 15,5 bis 1504 μm eingegrenzt. Das Messgut wird durch eine Vibrationsschiene in den Strahlengang eingebracht. Das Streulicht wird hier ebenfalls durch Fourier-Linsen gebündelt und an die Detektoren weitergeleitet. Die Signalauswertung erfolgt mit der zugehörigen Software SB.0B.

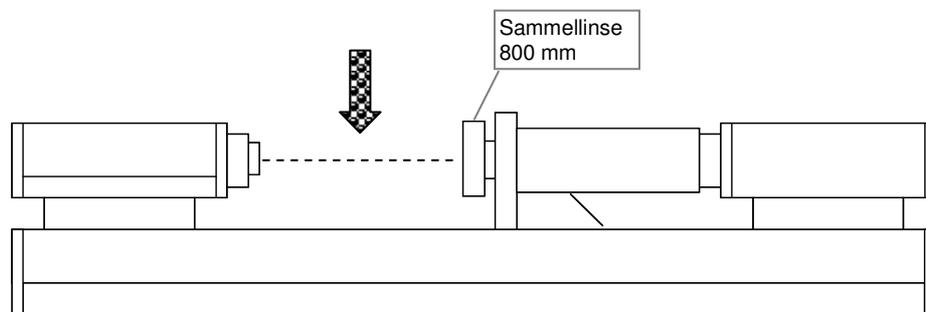


Abb. 4.16: Aufbau des Malvern PS 2600[®] [131]

4.2.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die TEM-Aufnahmen der Kieselsäuren werden an einem Transmissionselektronenmikroskop Zeiss EM 10 am Theodor-Boveri-Institut für Biowissenschaften der Universität Würzburg bei einer Vergrößerung von 50.000x aufgenommen (ZEISS GmbH, Oberkochen, Deutschland). Die Beschleunigungsspannung betrug 80 kV.

Die Kieselsäuren werden zuvor mit Hilfe eines Ultraschallbads in Ethanol suspendiert und auf spezielle netzartige Grits aufgebracht. Die Messungen erfolgen im Vakuum.

4.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Es werden REM-Aufnahmen der auf den Trägersubstanzen adsorbierten Silica-Agglomerate mit einem Elektronenmikroskop Zeiss DSM 962 (ZEISS GmbH, Oberkochen, Deutschland) am Theodor-Boveri-Institut für Biowissenschaften der Universität Würzburg aufgenommen. Die Vergrößerung betrug hierbei bis zu 10.000x bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV.

Eine kleine Spatelspitze Testmaterial wird auf eine elektrisch leitende, beidseitig klebende Folie (PROVAC GmbH, Oestrich Winkel, Deutschland) aufgebracht, die zuvor auf einem kleinen Metallträger befestigt wurde. Überschüssiges Material wird mit konditionierter, sehr schwacher Druckluft abgeblasen. Um die elektrisch nicht leitenden Pulver einer elektronenmikroskopischen Untersuchung zugänglich zu machen, werden sie im Vakuum (0,04 mbar) mit einem hauchdünnen Film einer Platin/Palladium-Legierung überzogen (SCD005 BAL-TEC GmbH, Witten, Deutschland). Dieses Beschichtungsverfahren unter Argon-Atmosphäre wird auch als „sputtering“ bezeichnet. Die vorbereiteten Proben werden im Feinvakuum (10^{-5} hPa) elektronenmikroskopisch untersucht. Zur Auswertung der Trägermaterialoberfläche werden jeweils vier verschiedene Aufnahmen an zwei unterschiedlichen Stellen untersucht.

4.2.4 Feuchtebestimmung

Es wird in regelmäßigen Abständen der Trocknungsverlust und dadurch indirekt der Feuchtegehalt der Trägermaterialien Mais- und Kartoffelstärke wie auch der Kieselsäuren bestimmt. Dadurch soll festgestellt werden, ob sich der Feuchteanteil der Substanzen unter Lagerbedingungen verändert. Ein höherer Wasseranteil würde zur vermehrten Ausbildung von Flüssigkeitsbrücken (vgl. Abschnitt 2.2.3) führen und dadurch die Kohäsivität der Materialien erhöhen.

4.2.4.1 Feuchtebestimmung der Trägermaterialien

Die Lagerung der Trägermaterialien erfolgt in luftdicht verschlossenen Kunststofftonnen. Der Trocknungsverlust der Substanzen wird mittels Feuchtigkeitswaage Moisture Analyzer HR73[®] (METTLER-TOLEDO GmbH, Greifensee, Schweiz) nach dem thermogravimetrischen Prinzip bestimmt. Die Probe wird bei einer konstanten Temperatur von 90 °C getrocknet, bis sich in einem Zeitintervall von 140 Sekunden keine Masseänderung mehr ergibt.

Der Feuchtigkeitsgehalt der Trägermaterialien wird somit bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen (Temperatur, relative Luftfeuchte) bestimmt.

4.2.4.2 Feuchtebestimmung der Kieselsäuren

Die Kieselsäuren werden in den vom Hersteller mitgelieferten Original-Schraubgefäßen aufbewahrt. Zur Bestimmung des Trocknungsverlusts werden in Anlehnung an DIN ISO 787/II jeweils 1,5 g der Kieselsäuren in einem Wägegläschen (Laborglas, h = 30 mm, d = 50 mm, V ≈ 30 ml, Firma Brand) bei 105 °C im Trockenschrank (Typ Tv30u, MEMMERT, Schwabach, Deutschland) für 2 Stunden getrocknet. Die Wägegläschen werden zuvor bis zur Massekonstanz ebenfalls bei 105 °C getrocknet und im Exsikkator über Kieselgel abgekühlt.

Der Trockenverlust der Kieselsäuren wird nach dem Abkühlen auf einer Waage Kern ABJ (KERN & Sohn GmbH, Balingen-Frommern, Deutschland, Max. 220 g, Min. 10 mg, d = 0,1 mg, e = 1 mg) ermittelt und daraus der Feuchtegehalt, der physikalisch gebunden ist, bestimmt.

4.2.5 Herstellung der Pulvermischungen

Auf einer Waage Mettler PM 4000 (METTLER TOLEDO, GmbH, Greifensee, Schweiz, Max. 4100 g, d = 0,01 g) wird in ein 500 ml Braunglas (ZSCHEILE & KLINGER GmbH, Hamburg, Deutschland) zuerst die Silica (Sieb 750 µm) vorgelegt, danach die entsprechende Trägersubstanz zugewogen. Für kleine Massen < 0,2 g wird eine Waage Kern ABJ (KERN & Sohn GmbH, Max. 220 g, Min. 10 mg, d = 0,1 mg, e = 1 mg) verwendet, wobei ein mit Alufolie ausgekleidetes Pulverschiffchen als Einwaagehilfe dient.

Für die Maisstärke-Mischungen wird ein Behälter-Füllgrad von 30-40% erreicht, mit Kartoffelstärke liegt er bei 25-30% und mit Hoechst Wachs C Micropulver[®] bei rund 45%.

Anschließend wird das Pulver in einem Freifall-Turbula[®]-Mischer T2F (BACHOFEN GmbH, Basel, Schweiz) mit 49 UpM für eine bestimmte Zeit gemischt. Jede Mischung wird wiederholt hergestellt. Messungen mittels Lichtstreuung konnten zeigen, dass die Schüttgutpartikel selbst während des Mischvorgangs nicht zerkleinert werden.

4.2.6 Bestimmung der Schüttgutporosität

Die Schüttgutporosität liefert den Zusammenhang zwischen Schüttdichte und Feststoffdichte der Materialien. Zur Bestimmung der Pulverporosität (DIN 53 468) wird der Messzylinder analog wie vor den Zugspannungsmessungen mit Testmaterial befüllt [132]. Die Masse des Schüttguts wird auf einer Waage Kern ABJ (KERN & Sohn GmbH, Max. 220 g, Min. 10 mg, $d = 0,1 \text{ mg}$, $e = 1 \text{ mg}$) bestimmt und unter Einbezug der Feststoffdichte des verwendeten Schüttguts und dessen Volumen (entspricht V_{Zylinder}) die Porosität ε nach Gleichung (4.1) berechnet. Die Feststoffdichte der Kieselsäuren wird vernachlässigt, da sie nur in geringen Mengen zugesetzt werden und nur wenig zur Masseänderung beitragen. Es werden je Probe fünf Messungen durchgeführt.

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

4.2.7 Zugspannungstester

4.2.7.1 Aufbau

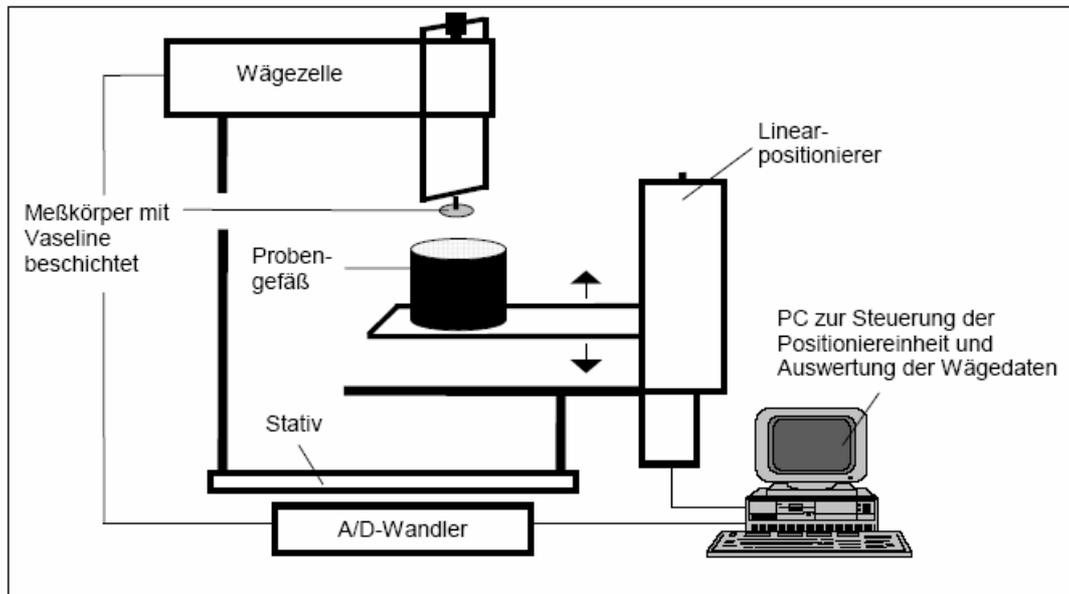


Abb. 4.17: Schematischer Aufbau des Zugspannungstesters; aus [133]

Der eingesetzte Zugspannungstester dient zur Bestimmung der Haftkräfte zwischen den Pulverpartikeln in unkomprimiertem Zustand. Darauf zurückgreifend kann eine Aussage über die Fließeigenschaften des entsprechenden Testmaterials getroffen werden.

Die Apparatur basiert auf einer Konstruktion nach SCHWEIGER [133], bei der ehemals ein Uhrglas zur Kontaktherstellung zwischen Apparatur und Pulveroberfläche diente. Der Versuchsaufbau wurde von ANSTETT [134], MEYER [135] und DÜNISCH [136] dahingehend abgewandelt und verbessert, dass eine reproduzierbare Konventionsmethode entstanden ist, die eine schnelle digitale Auswertung des gesamten Messablaufs ermöglicht. Im Vergleich zu der aufwendigen Versuchsprozedur mit einer Scherzelle, die durchaus Stunden in Anspruch nehmen kann, dauert die Messung am Zugspannungstester nur rund 10 Minuten.

Der Apparaturaufbau ist erschütterungsfrei über eine Steinblock-Drahtseil-Konstruktion an der Labordecke aufgehängt.

Als Messkörper dient eine starre Aluminiumvorrichtung mit zylindrischem Messkopf (Durchmesser 0,70 cm, Auflagefläche $0,385 \text{ cm}^2$). Die Aufhängung liegt auf einer Analysen-Wägezelle ZER 10 (WIPOTEC GmbH, Kaiserslautern, Deutschland) auf. Der Messbereich

der Wägezelle beträgt 2 g, die Empfindlichkeit 0,1 mg. Die Messdaten der Wägezelle werden mit der Software Wipotec-Terminal 3.78 mit drei Messwerten pro Sekunde aufgezeichnet [137].

Auf dem Probentisch befindet sich ein Probengefäß mit abnehmbarem Aluminiumzylinder (Durchmesser 3,43 cm, Höhe 0,50 cm, Volumen 4,62 cm³), der die Pulverprobe enthält. Mit Hilfe eines Linearpositionierers M-410.21 (PHYSIK INSTRUMENTE GmbH & Co., Waldhorn, Deutschland) wird die Pulveroberfläche dem Messkörper angenähert. Die Ansteuerung des Positionierers erfolgt über einen Controller C-832.000 (PHYSIK INSTRUMENTE GmbH & Co., Waldhorn, Deutschland). Über die zugehörige Software ProMove kann der Messtisch mit Geschwindigkeiten zwischen 0,017 µm/s und 3 mm/s vertikal nach oben und unten bewegt werden [138].



Abb. 4.18: Fotografie des Zugspannungstesters; aus [135]

Bei der Messmethode handelt es sich um eine Konventionenmethode, bei der einige Parameter als Standard festgelegt wurden. SCHWEIGER [133] konnte beispielsweise den Einfluss der Messgeschwindigkeit auf das Messergebnis, ANSTETT [134] den Einfluss der gewählten Vorlast darstellen. MEYER konnte zeigen, dass die Werte der Zugspannungsmessungen ausgezeichnet mit der Fließfähigkeit ff_c der untersuchten Mischungen korrelieren (Bestimmung erfolgte mit einer Ringscherzelle vom Typ RST-01.pc, Dr.-Ing. Dietmar Schulze Schüttgutmesstechnik, Wolfenbüttel) [135]. Der Korrelationskoeffizient lag bei $r^2 > 0,95$.

4.2.7.2 Probenvorbereitung der Pulvermischungen

Zwei Esslöffel einer Pulverprobe werden durch ein Sieb der Maschenweite 500 µm direkt in den Aluminiumzylinder des Probengefäßes eingefüllt. Mit einer Klinge wird der Überstand drucklos abgehoben. Dies ermöglicht die Messung am nahezu unverdichteten Pulver. Die Schüttgutporosität bleibt im Gegensatz zu Messungen mit einer Scherzelle unverändert. Damit behält das Pulver seine realen Eigenschaften bei, was für die Authentizität der Messungen von Vorteil ist.

Die Aluminiumaufhängung des Zugspannungstesters wird mit einer 5%igen (m/m) Vaseline/Petrolether-Lösung besprüht. Nach Abdampfen des flüchtigen Petrolethers bleibt

eine feine Adhäsivschicht aus Vaseline zurück, an der die abzutrennende Pulverschicht leicht haftet. Die Aufhängung wird auf der Wägezelle tariert und die Pulverprobe soweit angenähert, dass nur noch ein schmaler Spalt zurückbleibt.

Alle Zugspannungsmessungen werden in einem klimatisierten Raum bei Temperaturen von 20 bis 25 °C sowie bei relativen Luftfeuchten von 30 bis 40% durchgeführt.

4.2.7.3 Messvorgang und Messkurven

Nach Erteilung des Start-Befehls an den Linearpositionierer bewegt dieser die Pulverprobe mit einer Geschwindigkeit von $3,4 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ aufwärts, so dass der Abstand zwischen Pulveroberfläche und Messkopf immer stärker verkleinert wird. Kommt es zur Berührung der beiden Flächen, so beginnt die Wägezelle negative Massen zu registrieren, da die Messkopfaufhängung leicht angehoben wird. Nach einer als Konvention festgelegten Vorlast von $-0,6 \text{ g}$ (entspricht einem Druck von 153 Pa) verbleibt die Apparatur für 10 Sekunden in dieser Position. Dadurch soll die Einstellung eines Kräftegleichgewichts gewährleistet werden. Dies trägt zu einer höheren Reproduzierbarkeit der Messungen bei. Der Proben-tisch wird anschließend automatisch mit einer reduzierten Geschwindigkeit von $1,7 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ wieder abwärts bewegt. Aufgrund der VAN-DER-WAALS-Kräfte zwischen den Pulverpartikeln kommt es zur verzögerten Trennung der oberen Pulverschichten. Die Wägezelle registriert in diesem Bereich positive Massen. Die sich aus der jeweiligen Masse ergebenden Kräfte lassen Rückschlüsse auf die Haftkräfte zwischen zwei Partikelschichten zu.

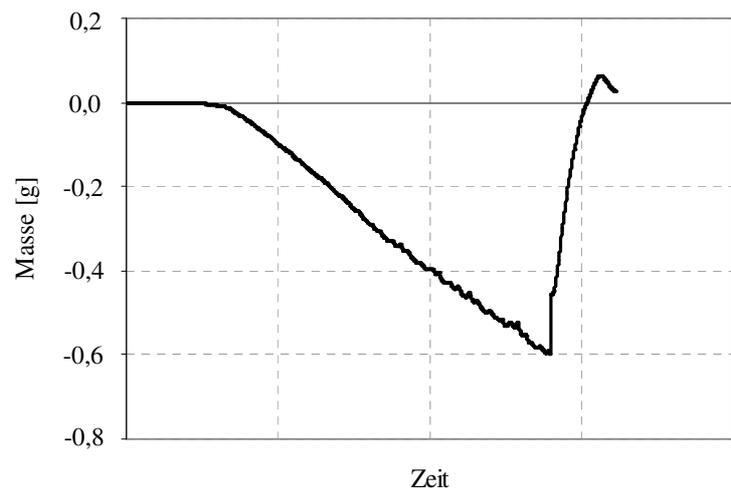


Abb. 4.19: Typischer Messverlauf am Zugspannungstester

Vor jeder weiteren Messung wird die mit Partikeln behaftete Vaselineschicht mit einem fusselfreien Kimwipes®-Tuch (Kimberly-Clark) entfernt und durch leichtes Drehen des Aluminiumzylinders eine noch nicht belastete Probenoberfläche für die darauf folgende Messung ausgewählt. Abb. 4.19 zeigt beispielhaft einen typischen Verlauf der Masse-

registrierung am Zugspannungstester. Über die Gravitationskonstante g werden die zugehörigen Kräfte berechnet.

4.2.7.4 Berechnung der Zugspannung

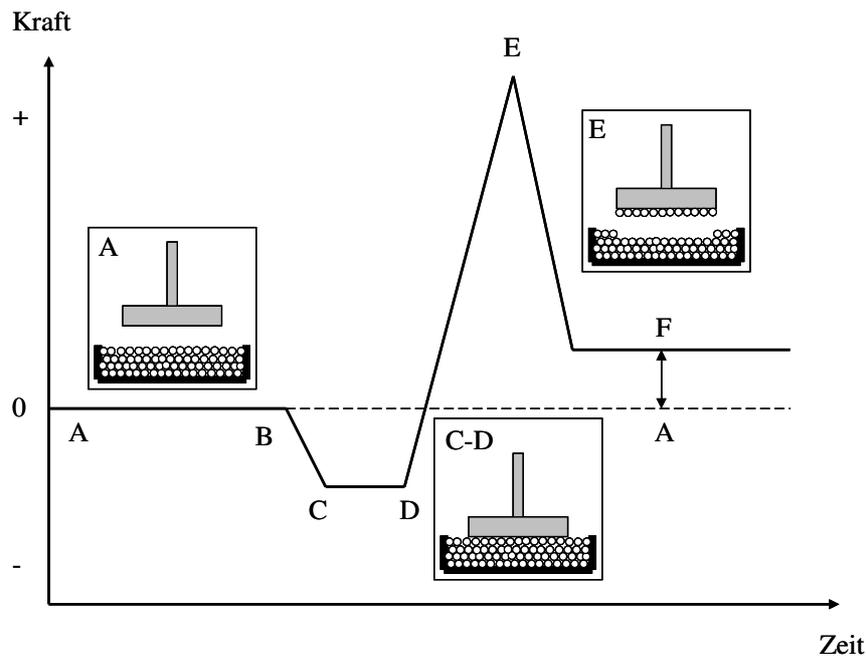


Abb. 4.20: Schematische Darstellung der Kräfteregistrierung während eines Zugspannungsverlaufs; vgl. [134,135]

In Abb. 4.20 ist der schematische Verlauf einer Zugspannungsmessung dargestellt. Im Punkt A befindet sich der Messkörper über der Pulveroberfläche. Er ist auf die Masse 0 g vortariert. Der Probenbehälter nähert sich langsam von unten an, bis er den Messkörper im Punkt B berührt. Durch die weitere Aufwärtsbewegung des Pulverzylinders wird der Messkörper leicht angehoben, wodurch negative Massen registriert werden. Dies erfolgt bis zur festgelegten Vorlast von $-0,6$ g. Nach einer kurzen Wartezeit von 10 Sekunden wird die Bewegung des Probengefäßes umgekehrt. Durch die Haftkräfte zwischen den beiden zu trennenden Partikelschichten wird der Messkörper nach unten gezogen. Die Wägezelle registriert positive Werte, bis die beiden Schichten plötzlich auseinander reißen (Punkt E). An diesem Punkt wird die maximale Masse m_E registriert. Danach befindet sich nur noch die Masse der abgetrennten Pulverschicht m_F am Messkörper. Aus den Massen m_E und m_F errechnen sich unter Einbezug der Gravitationskonstanten g ($9,81 \text{ m/s}^2$) die zugehörigen Kräfte F_E und F_F . Aus

diesen und der Fläche des Messkörpers $A = 0,385 \text{ cm}^2$ berechnet sich die Zugspannung σ nach Gleichung (4.2):

$$\sigma = \frac{(m_E - m_F) \cdot g}{A} = \frac{F_E - F_F}{A} \quad (4.2)$$

4.2.8 Bildanalyzesystem KS 300[®]

Die Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops bilden das Untersuchungsmaterial in unterschiedlichen Graustufen ab. Das automatische Bildanalyseprogramm KS 300[®] (CARL ZEISS, Mikroskopie, Göttingen, Deutschland) wandelt dieses Grauwertbild in ein Binärbild um und wertet es anschließend aus. Jedem Bildpunkt wird entsprechend seiner Helligkeit ein Grauwert zugewiesen. Dabei werden 255 Graustufen unterschieden. Vom Betrachter wird ein Schwellenwert festgelegt, der die Adsorbate eindeutig von der Trägermaterialoberfläche unterscheidet. Den Adsorbat-Bildpunkten wird der Wert 1, der Hintergrundoberfläche der Wert 0 zugeordnet.

Das System wertet einen $16 \mu\text{m}^2$ großen quadratischen Ausschnitt des Bildes aus [135]. Die Oberfläche vier verschiedener Trägermaterialkörner wird aus statistischen Gründen an zwei unterschiedlichen Stellen ausgewertet. Dabei werden die Parameter Adsorbatanzahl, Adsorbatfläche und Durchmesser untersucht.

4.2.9 Siebanalyse mittels Retsch AS 200 Control[®]

Die Siebanalyse ist ein fester Bestandteil pharmazeutischer Untersuchungsmethoden (Ph. Eur. 5, 2.9.12). Zur Bestimmung der Kieselsäureagglomeratfestigkeit werden sechs Analysensiebe (RETSCH GmbH & Co.KG, Haan, Deutschland, der DIN ISO 3310 entsprechend) der Maschenweiten 20, 80, 100, 250, 500 und 1000 μm zu einem Siebturm kombiniert. Dieser Siebturm AS 200 Control[®] wird mit einer Amplitude von 1,5 mm in Schwingung versetzt. Das Einhalten einer genauen Siebzeit wird durch eine Timer-Funktion gewährleistet.

Dabei dient der Aufbau zum einen dazu, eine Größenbestimmung der einzelnen Silica-agglomerate durchführen zu können, zum anderen werden die Agglomerate während des Siebvorgangs in Wurfbewegungen versetzt. Dabei kommt es zur Impaktion auf dem Drahtgeflecht des Siebes und zu einer Zerkleinerung der Kieselsäureagglomerate. Die Wurfbahnen der Partikel können aufgrund der dreidimensionalen Bewegung des Siebturms nur unzureichend beschrieben werden [139,140,141,142].

Es wird aber davon ausgegangen, dass bei gleich bleibender Siebdauer und vergleichbaren Massen an Siebgut die auf die Substanz einwirkende kinetische Energie nur innerhalb enger Grenzen schwankt. Mit Hilfe dieser standardisierten Methodik soll eine Aussage darüber getroffen werden, ob ein Unterschied in der Stabilität der verschiedenen Fällungskieselsäuren besteht. Dieser Unterschied in der Agglomeratfestigkeit könnte für die unterschiedliche fließregulierende Potenz der einzelnen Silicas verantwortlich sein. Weiterhin ist von Interesse, ob einzelne Agglomeratgrößen stärker als andere zur Desagglomeration neigen. Dies würde für eine Abweichung zwischen inter- und intraagglomerären Bindungskräften sprechen [143]. WEBER

et al. [144,145] konnten anhand eines eigens entwickelten Impaktors zeigen, dass kleinere Agglomerate bei gleicher Impaktionsenergie nicht so schnell zerfallen wie große.

Die Auswertung der Siebanalyse erfolgt mit der vereinfachenden Annahme, dass die SIPERNAT[®]-Agglomerate vor und nach dem Siebvorgang Kugelgestalt besitzen, wie es schematisch in Abb. 4.22 dargestellt ist. Über die Bestimmung der Agglomeratanzahl vor und nach der Zerkleinerung ist die Berechnung eines Fragmentierungsgrads, d.h. des Grads des fortgeschrittenen Zerfalls zum Zeitpunkt t , möglich.



Abb. 4.21: Siebturm AS 200 Control[®]

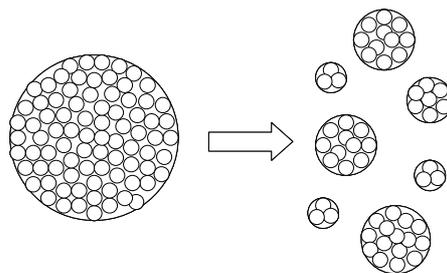


Abb. 4.22: Schematisch Darstellung der Kieselsäure-Agglomerate vor und nach dem Siebvorgang

DÜNISCH [136] ermittelte den Fragmentierungsgrad, hier die schrittweise Zerkleinerung von Nanoadsorbaten, durch Auswertung diverser Bilder mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops. Dabei wurden die Adsorbatgrößen vor und nach dem Mischvorgang miteinander verglichen. Allerdings wurde hierbei außer Acht gelassen, dass die kleineren Adsorbate nach dem Mischprozess nicht unweigerlich aus den größeren, bereits adsorbierten Agglomeraten entstehen müssen, sondern aus zu diesem Zeitpunkt noch nicht adsorbierter Kieselsäure nachgebildet werden können. Eine Auswertung im mikroskopischen Bereich stellt sich daher als sehr schwierig heraus. Denn nicht die komplette Fließregulierungsmittelzugabe liegt zu jeder Mischzeit in adsorbiertem Zustand vor.

5 Ergebnisse und Diskussion

Zur Beurteilung der experimentellen Ergebnisse ist die Kenntnis der wichtigsten Eigenschaften der eingesetzten Materialien von essentieller Wichtigkeit. Daher wurde vor Beginn der Versuchsdurchführungen eine eingehende Untersuchung der Testsubstanzen vorgenommen. Die analytischen Methoden zur Partikelcharakterisierung haben sich in den letzten 50 Jahren bedeutend verändert. Bis dahin kamen hauptsächlich Sieb- und Sedimentationsmethoden zum Einsatz [146]. Diese wurden durch empfindlichere Verfahren wie solche mit elektronischer Partikelzählung (Coulter Counter[®]) oder optischen Messtechniken mit speziellen Laser- und Linsenanordnungen abgelöst. Heute geht der Trend immer stärker dahin, auch Nanostrukturen zuverlässig bestimmen zu können. Neben elektronenmikroskopischen und chromatographischen Methoden haben mittlerweile auch solche mit akustischer Signaltechnik oder hochpräziser Kraftmessung (AFM) an Bedeutung gewonnen.

5.1 Charakterisierung der Trägermaterialien

5.1.1 Maisstärke Cerestar[®] GL 03406

5.1.1.1 Partikelgrößenbestimmung mittels Coulter LS 230[®]

Wie in Abschnitt 4.1.1.1 erwähnt, werden drei verschiedene Chargen der Maisstärke Cerestar[®] Typ GL 03406 hinsichtlich ihrer Vergleichbarkeit untersucht. In Abb. 5.1 sind die Partikelgrößenverteilungen, die mittels Lichtstreuung am Coulter LS 230[®] gewonnen wurden, dargestellt. Tab. 5.1 zeigt die Zahlenwerte des jeweiligen Medians (x_{50}) mit zugehöriger Standardabweichung. Zusätzlich ist die relative Spannweite der Verteilung SW angegeben. Sie berechnet sich aus den Werten der 10, 50 und 90%-Quantilen x_{10} , x_{50} und x_{90} nach Gleichung (5.1):

$$SW = \frac{x_{90} - x_{10}}{x_{50}} \quad (5.1)$$

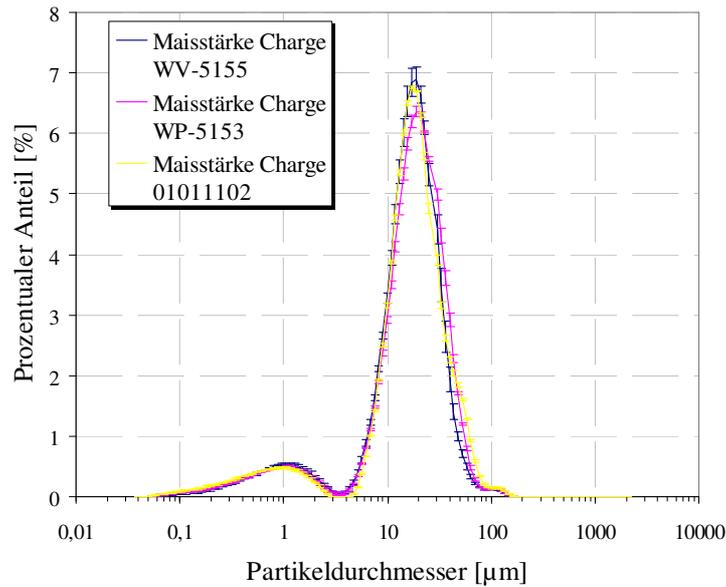


Abb. 5.1: Partikelgrößenverteilung dreier Maisstärke-Chargen mittels Lichtstreuung am Coulter LS 230®, n=3

Tab. 5.1: Median und relative Spannweite der Partikelgrößenverteilung der drei Maisstärke-Chargen, n=3

Maisstärke Cerestar® Chargen-Bez.	Median der Partikelgrößenverteilung [µm]	SW [-]
WV-5155	15,50±0,17	1,795±0,029
WP-5153	16,65±0,11	1,898±0,002
01011102	16,04±0,07	2,115±0,013

Es ist bei allen drei Chargen ersichtlich, dass der Median sich im Bereich um 16 µm bewegt. Jedoch unterscheiden sich die Werte statistisch signifikant voneinander (vgl. Anhang Abschnitt 8.4.1). Die relative Spannweite von beinahe 2 weist auf eine breite Verteilung der Messwerte hin. Da es sich bei Maisstärke um ein Naturprodukt handelt, unterliegt es natürlichen Schwankungen. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass die Eigenschaften der Trägermaterialien für die Messungen der Kohäsivität von entscheidender Bedeutung sind.

5.1.1.2 Feuchtebestimmung der Maisstärke Cerestar®

Während eines Lagerzeitraums von zwei Jahren wird der Feuchtegehalt der Stärke in regelmäßigen Abständen überprüft. Dies dient dazu, den Nachweis zu erbringen, dass bei den Mischungen immer von den gleichen Voraussetzungen ausgegangen wird, ungeachtet der Umgebungsbedingungen wie Temperatur und Luftfeuchte.

Tab. 5.2: Feuchtegehalt der drei Maisstärke-Chargen über einen Zeitraum von zwei Jahren; n=5

Produkt	Charge	Umgebungsbedingungen	Feuchtegehalt [%]
Maisstärke Cerestar® GL 03406	MV-5155	Mai 2005 21,2 °C, 33% rH	11,41±0,10
		Oktober 2006 21,4 °C, 49% rH	11,39±0,11
	WP-5153	Oktober 2006 21,4 °C, 49% rH	13,18±0,13
		Januar 2007 20,3 °C, 30% rH	13,43±0,09
		Juni 2007 24,2 °C, 54% rH	12,81±0,09
	01011102	Oktober 2006 21,4 °C, 49% rH	9,18±0,26
		Januar 2007 20,3 °C, 30% rH	9,55±0,06
		Juni 2007 24,2 °C, 54% rH	9,30±0,19

Tab. 5.2 zeigt, dass der Feuchtegehalt der drei Maisstärke-Chargen während der Lagerung nur innerhalb enger Grenzen variiert. Trotz geringer Abweichungen unterscheiden sich die Werte zum Teil signifikant voneinander (vgl. Abschnitt 8.4.2.1). Dies beruht vor allem auf der hohen Sensitivität des verwendeten Messgeräts. Der gemessene Feuchtegehalt bewegt sich dabei in den vom Hersteller angegebenen Spezifikationen von < 15%. Es fällt allerdings auf, dass die Restfeuchte der verschiedenen Chargen sich zum Teil untereinander stark unterscheidet. Die Charge mit der Bezeichnung 01011102 weist im Vergleich zu den beiden anderen Chargen eine sehr niedrige Restfeuchte auf.

5.1.2 Kartoffelstärke Superior[®]

5.1.2.1 Partikelgrößenbestimmung mittels Coulter LS 230[®]

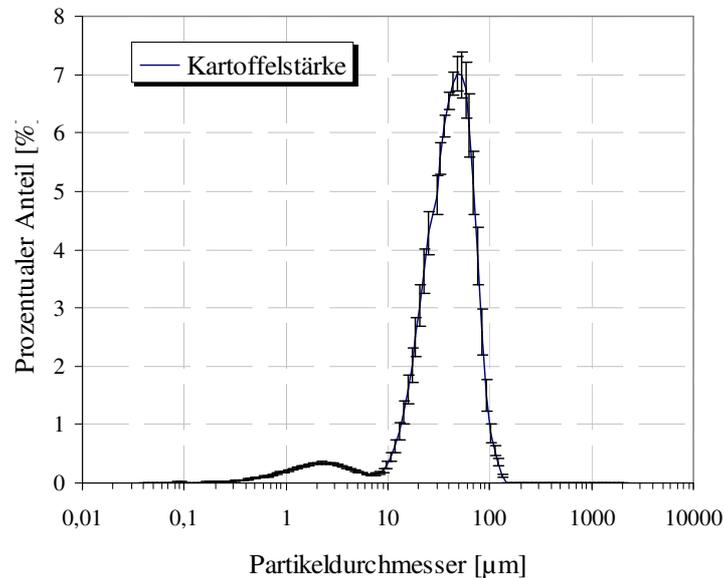


Abb. 5.2: Partikelgrößenverteilung der verwendeten Kartoffelstärke mittels Lichtstreuung am Coulter LS 230[®], n=3

Tab. 5.3: Median und relative Spannweite der Partikelgrößenverteilung der Kartoffelstärke; n=3

	Median der Partikelgrößenverteilung [µm]	SW [-]
Kartoffelstärke Superior [®]	35,62±1,83	1,41±0,05

Die verwendete Kartoffelstärke besitzt einen Partikelgrößen-Medianwert von rund 36 µm und ist damit mehr als doppelt so groß wie die Maisstärkepartikel. Die relative Spannweite der Größenverteilung ist enger. In den folgenden Überlegungen wird zur Vereinfachung davon ausgegangen, dass es sich bei den Mais- und Kartoffelstärkepartikeln um ideal runde Kugeln handelt.

5.1.2.2 Feuchtebestimmung der Kartoffelstärke Superior®

Der Feuchtegehalt der Kartoffelstärke wurde als rund 14% ermittelt (siehe Tab. 5.4). Er liegt damit in den vom Hersteller angegebenen Grenzen von < 21%. Während der Lagerung verändert sich die Restfeuchte nur wenig, jedoch signifikant (vgl. Abschnitt 8.4.2.1).

Tab. 5.4: Feuchtegehalt der Kartoffelstärke über einen Zeitraum von einem Jahr; n=5

Produkt	Charge	Umgebungsbedingungen	Feuchtegehalt [%]
Kartoffelstärke Superior®	264-255118	Oktober 2006 21,4 °C, 49% rH	14,43±0,09
		Januar 2007 20,3 °C, 30% rH	14,08±0,07
		Juni 2007 24,2 °C, 54% rH	13,87±0,08

5.1.3 Hoechst Wachs C Micropulver®

5.1.3.1 Partikelgrößenbestimmung mittels Coulter LS 230®

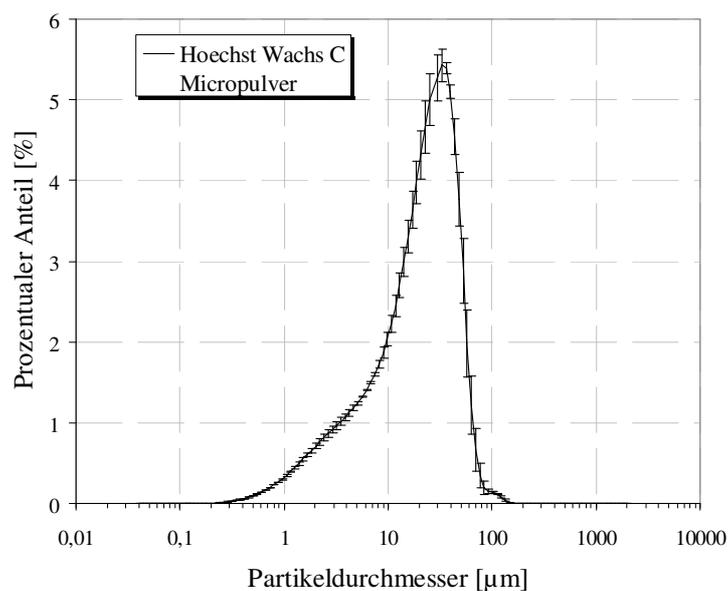


Abb. 5.3: Partikelgrößenverteilung des verwendeten Hoechst Wachs C Micropulvers® mittels Lichtstreuung am Coulter LS 230®, n=3

Tab. 5.5: Median und relative Spannweite der Partikelgrößenverteilung des Hoechst Wachs C Micropulvers[®]; n=3

	Median der Partikelgrößenverteilung [µm]	SW [-]
Hoechst Wachs C Micropulver [®]	20,70±0,65	1,96±0,06

Wie Abb. 5.3 und Tab. 5.5 belegen, besitzt die Partikelgrößenverteilung des Hoechst Wachs C Micropulvers[®] einen Median von ungefähr 20-21 µm und eine relative Spannweite von 2. Somit liegt die Teilchengröße des Hoechst Wachs C Micropulvers[®] nahe der der Maisstärke. Doch ist der Feinanteil bedeutend höher, was neben der Partikelgrößenbestimmung (vgl. Abb. 5.3) ebenfalls durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Abschnitt 4.1.1.3) belegt werden konnte.

Wegen starker Geruchsentwicklung durch Zersetzung wurde für Hoechst Wachs C Micropulver[®] von der Bestimmung des Feuchtegehalts abgesehen.

5.2 Charakterisierung der Kieselsäuren

5.2.1 Agglomeratgrößenbestimmung mittels Lichtstreuunganalyse

Die Agglomeratgrößenverteilungen der verschiedenen Fällungskieselsäuren wurden mittels Lichtstreuunganalyse am Malvern PS 2600[®] bestimmt. Die Diagramme (Abb. 5.4 bis Abb. 5.10) zeigen, dass SIPERNAT[®] 22S, 320DS, 500LS und 50S eine sehr ähnliche Verteilung aufweisen. Dies lässt den Schluss zu, dass die genannten Kieselsäuren eine ähnliche Tendenz zur Agglomeration besitzen, was wegen der vergleichbaren Primärpartikelgröße und chemischen Zusammensetzung nicht verwundert. Das hydrophobe SIPERNAT[®] D10 dagegen weicht von dieser Agglomeratstruktur ab, genau wie die größeren Silicas SIPERNAT[®] 50 und SIPERNAT[®] 22. Diese beiden Kieselsäuren bilden tendenziell kleinere Agglomerate, da sie sich nicht aus so vielen fein vermahlenden Aggregaten zusammensetzen. Vorteil dieser unvermahlenden Substanzen ist die vergleichsweise einfache Handhabung. Die Kieselsäuren entwickeln weniger Staub und sind sehr einfach zu dosieren.

Die Agglomeratgrößenverteilung verändert sich während der Lagerung kaum. Statistische Vergleiche der einzelnen Median-Werte zu Beginn und zum Ende der Versuch haben gezeigt,

dass allein bei SIPERNAT® 50S eine statistisch signifikante Veränderung aufgetreten ist (vgl. Abschnitt 8.4.1.2).

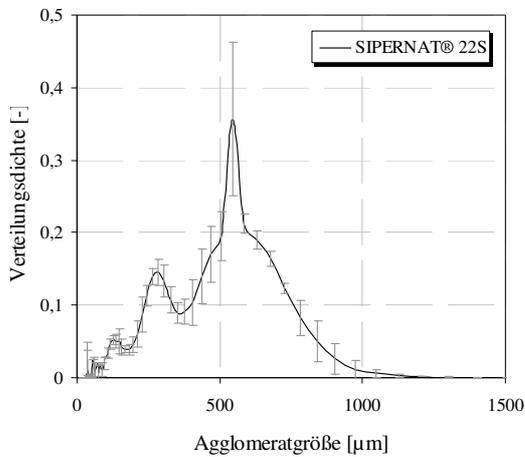


Abb. 5.4: Verteilungsdichte der Agglomeratgröße des SIPERNAT® 22S, n=3

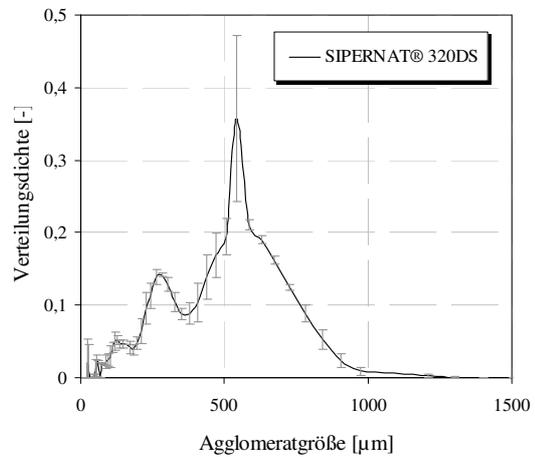


Abb. 5.5: Verteilungsdichte der Agglomeratgröße des SIPERNAT® 320DS, n=3

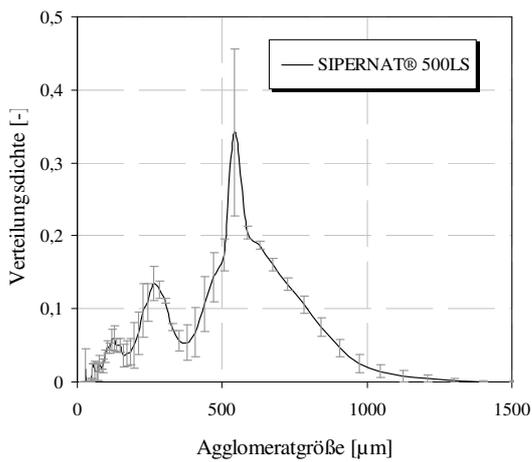


Abb. 5.6: Verteilungsdichte der Agglomeratgröße des SIPERNAT® 500LS, n=3

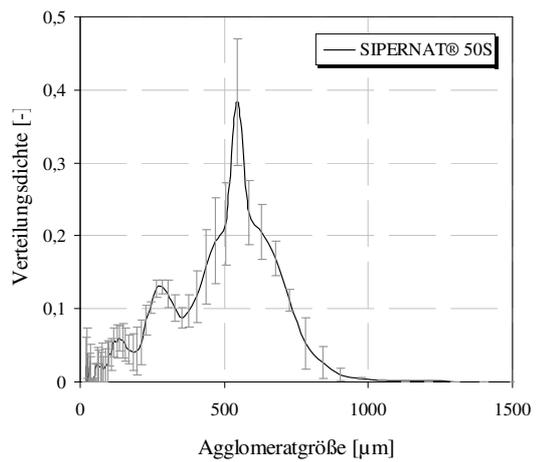


Abb. 5.7: Verteilungsdichte der Agglomeratgröße des SIPERNAT® 50S, n=3

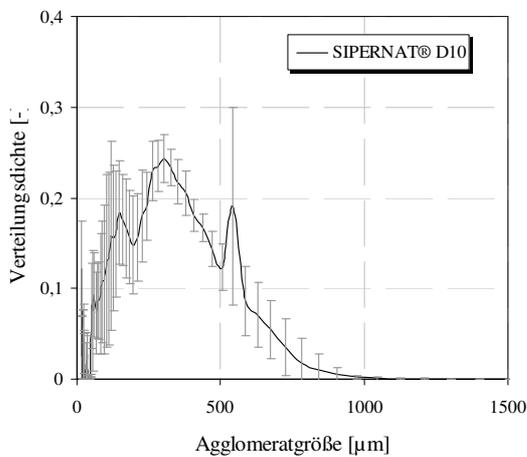


Abb. 5.8: Verteilungsdichte der Agglomeratgröße des SIPERNAT® D10, n=3

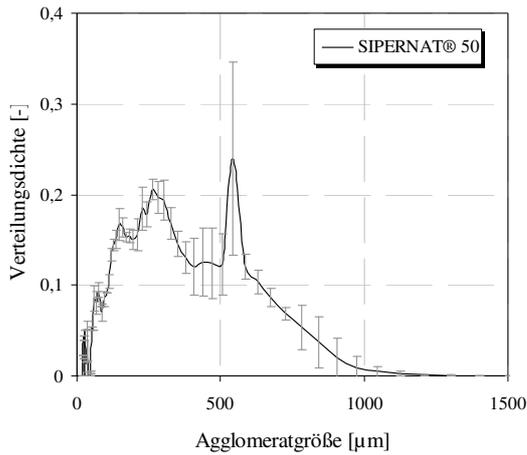


Abb. 5.9: Verteilungsdichte der Agglomeratgröße des SIPERNAT® 50, n=3

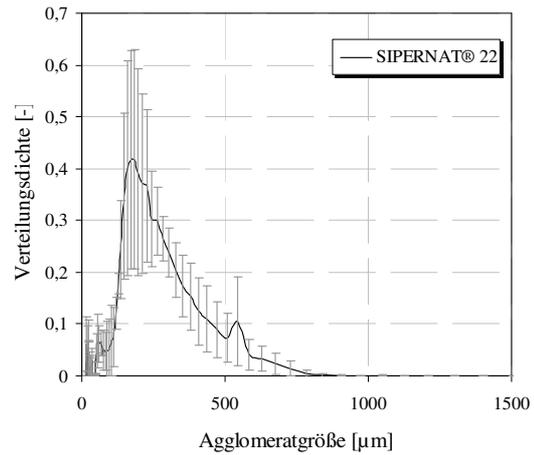


Abb. 5.10: Verteilungsdichte der Agglomeratgröße des SIPERNAT® 22, n=3

5.2.2 Feuchtebestimmung der Kieselsäuren

Ebenso wie der Feuchtegehalt der eingesetzten Stärken wird auch der Feuchtegehalt der Kieselsäuren über einen Zeitraum von einem Jahr bei den unterschiedlichsten äußeren Umgebungsbedingungen kontrolliert. Tab. 5.6 zeigt den ermittelten Trockenverlust für die sieben getesteten Fällungskieselsäuren und die pyrogene Kieselsäure AEROSIL® 200. Da letztere zur starken Staubeentwicklung neigt, konnte es der Bestimmung nicht unterzogen werden. Deshalb wird in diesem Fall auf Literaturangaben verwiesen, die sich auf die gleichen Versuchsbedingungen stützen.

Tab. 5.6: Trockenverlust der Kieselsäuren über einen Zeitraum von einem Jahr, n=5

Produkt	Umgebungsbedingungen	Trockenverlust [%]
SIPERNAT® 22S	Oktober 2006; 21,4 °C, 49% rH	4,93±0,29
	Januar 2007; 20,3 °C, 30% rH	4,96±0,17
	Juni 2007; 24,2 °C, 54% rH	4,58±0,33
SIPERNAT® 320DS	Oktober 2006; 21,4 °C, 49% rH	4,41±0,27
	Januar 2007; 20,3 °C, 30% rH	4,64±0,07
	Juni 2007; 24,2 °C, 54% rH	3,90±0,15

SIPERNAT [®] 50S	Oktober 2006; 21,4 °C, 49% rH	6,78±0,25
	Januar 2007; 20,3 °C, 30% rH	6,46±0,07
	Juni 2007; 24,2 °C, 54% rH	6,13±0,05
SIPERNAT [®] 500LS	Oktober 2006; 21,4 °C, 49% rH	5,92±0,18
	Januar 2007; 20,3 °C, 30% rH	6,15±0,05
	Juni 2007; 24,2 °C, 54% rH	6,15±0,24
SIPERNAT [®] 50	Oktober 2006; 21,4 °C, 49% rH	4,46±0,23
	Januar 2007; 20,3 °C, 30% rH	4,74±0,08
	Juni 2007; 24,2 °C, 54% rH	4,06±0,23
SIPERNAT [®] 22	Oktober 2006; 21,4 °C, 49% rH	6,00±0,26
	Januar 2007; 20,3 °C, 30% rH	6,05±0,14
	Juni 2007; 24,2 °C, 54% rH	4,92±0,23
SIPERNAT [®] D10	Oktober 2006; 21,4 °C, 49% rH	2,60±0,16
	Januar 2007; 20,3 °C, 30% rH	2,70±0,18
	Juni 2007; 24,2 °C, 54% rH	2,12±0,11
AEROSIL [®] 200	-	< 1,5 [124]

Der Feuchtegehalt der Substanzen variiert während der Lagerzeit nur innerhalb enger Grenzen. Der Unterschied zwischen den Messungen im Oktober 2006 und im Januar 2007 ist bei nahezu allen SIPERNAT[®]-Typen nicht signifikant, wogegen der Trockenverlust sich von Januar 2007 bis Juni 2007 signifikant unterscheidet (vgl. Abschnitt 8.4.2.2). In der heißen Jahreszeit ist der Feuchtigkeitsgehalt der Kieselsäuren tendenziell etwas niedriger. Die Werte weichen zum Teil deutlich von den vom Hersteller angegebenen Daten ab (vgl. Tab. 4.2, Abschnitt 4.1.2). Die beiden SIPERNAT[®]-Typen mit der kleinen Primärpartikelgröße und großen spezifischen Oberfläche, SIPERNAT[®] 50S und SIPERNAT[®] 500LS, weisen aufgrund ihres guten Wasserabsorptionsvermögens die höchsten Feuchtigkeitswerte auf. Das hydrophobe SIPERNAT[®] D10 vermag nur wenig Feuchtigkeit zu binden und enthält deshalb nur geringe Mengen an Wasser.

5.3 Zugspannungsmessungen

Wie bereits MEYER [135] und EBER [147] zeigen konnten, nimmt die Zugspannung binärer Kieselsäure-Schüttgut-Mischungen mit steigender Mischdauer einen charakteristischen Verlauf an. Dieser ist schematisch in Abb. 5.11 wiedergegeben. Anfänglich fällt die Zugspannung stark ab, bis sie ein Minimum erreicht (Phase I). Anschließend durchläuft sie eine Plateauphase (Phase II), die dadurch gekennzeichnet ist, dass sich die Werte nicht mehr signifikant ändern. Bei sehr langen Mischzeiten steigt die Zugspannung zum Teil stark bis weniger stark ausgeprägt wieder an (Phase III).

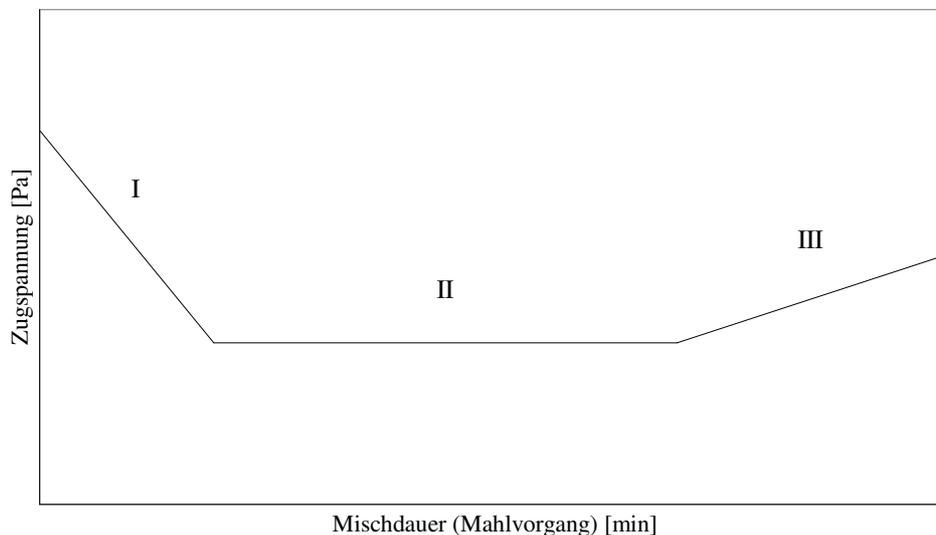


Abb. 5.11: Schematischer Verlauf der Zugspannung in Abhängigkeit von der Mischdauer

MEYER [135] konnte in ihrer Arbeit zeigen, dass es neben dem Einfluss der Mischdauer einen direkten Zusammenhang zwischen dem Zugspannungsverlauf einer binären Fließregulierungsmittel-Schüttgut-Mischung und der Oberflächenbelegung der Trägermaterialpartikel mit Fließregulierungsmitteladsorbaten gibt. Der Mischprozess kann danach als Mahlprozess ähnlich dem in einer Kugelmühle angesehen werden. Den Schüttgutkörnern kommt die Funktion der Mahlkörper zu. Die aus nanoskaligen Primärpartikeln aufgebauten, hochporösen Fließregulierungsmittelagglomerate werden während dieses Mahlprozesses zu kleineren Agglomeraten (eventuell auch zu nicht mehr zerkleinerbaren Aggregaten bis hin zu Primärpartikeln) zerstört, die auf der Schüttgutoberfläche adsorbieren. Auch bereits adsorbierte Agglomerate werden durch Ablösen dem Mahlprozess wieder zugeführt bzw. große Oberflächenerhebungen werden durch Abschlagen von Bruchstücken zerkleinert.

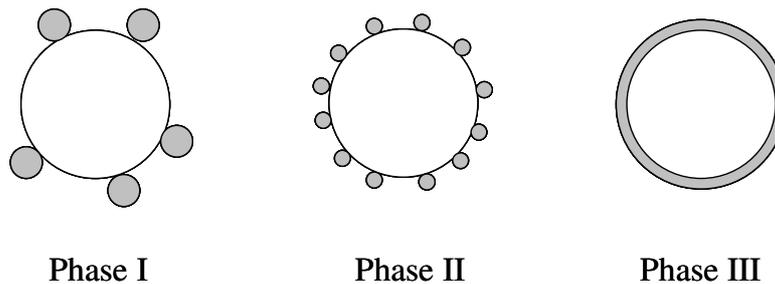


Abb. 5.12: Schematische Darstellung der Kieselsäure-Absorption mit zunehmender Mischdauer, bis sich ein geschlossener Film an Fließregulierungsmittel auf der Trägermaterial-Oberfläche ausbildet; nach MEYER [135]

Die schematische Darstellung in Abb. 5.12 zeigt die Belegung der Trägermaterial-Oberfläche mit zunehmender Mischdauer. In Phase I werden wenige große Agglomerate adsorbiert. Daraufhin fällt die Zugspannung ab. In der Plateauphase II werden die Adsorbate mit zunehmender Mischzeit immer weiter zerkleinert. Sie werden zahlreicher und die Verteilung auf der Oberfläche wird gleichmäßiger. Es kommt hierdurch aber nicht zur weiteren signifikanten Zugspannungsreduktion. Laut MEYER bildet sich nach langen Mischzeiten ein geschlossener Fließregulierungsmittelfilm auf der Trägeroberfläche aus. Dieser bedingt den Zugspannungswiederanstieg in Phase III.

5.3.1 Einfluss der Schüttguteigenschaften auf die Zugspannung

Die Zugspannungswerte der reinen Schüttgüter unterscheiden sich zum Teil erheblich. In Abb. 5.13 sind die Ergebnisse für die drei Maisstärke-Chargen und die verwendete Kartoffelstärke zusammengestellt. Die Ergebnisse der für die Versuche verwendeten Maisstärke-Chargen WV-5155 und WP-5153 weisen keine große Diskrepanz auf. Die zugehörigen Zugspannungen unterscheiden sich jedoch statistisch signifikant (vgl. Abschnitt 8.4.3.1). Die höhere Kohäsivität der Charge WV-5155 ist wahrscheinlich durch die niedrigere Partikelgröße bedingt. Die Zugspannung der dritten Maisstärke-Charge 01011102 liegt deutlich unter denen der beiden anderen Schüttgut-Chargen. Bezieht man die Ergebnisse aus den Feuchtemessungen (vgl. Abschnitt 5.1.1.2) in die Überlegungen mit ein, so ist die niedrige Zugspannung dieser Charge mit dem vergleichsweise niedrigen Feuchteanteil dieser Maisstärke erklärbar. Kartoffelstärke ist aufgrund des größeren Partikeldurchmessers weniger kohäsiv als Maisstärke, da die Gewichtskraft den Haftkräften stärker entgegenwirkt und pro Flächeneinheit weniger Partikelkontakte auftreten. SCHWEIGER [133] stellte in seiner Arbeit am Beispiel von Maisstärke und Laktose fest, dass sich der Quotient aus deren Kohäsionen

(ermittelt mit einer Scherzelle) ähnlich verhält wie der Quotient aus den Partikelgrößen. Dies konnte ANSTETT [134] an Zugspannungsmessungen mit Kalksteinmehl, Maisstärke, Laktose und Mikrokristalliner Cellulose bestätigen. Berechnet man den Quotienten der Partikelgrößen von Kartoffelstärke und Maisstärke, so erhält man einen Wert von $36 \mu\text{m}/16 \mu\text{m} = 2,25$. Dividiert man nun den Zugspannungswert der Maisstärke durch den der Kartoffelstärke, so berechnet sich der Quotient zu $80 \text{ Pa}/35 \text{ Pa} = 2,29$. Auch hier scheint der Zusammenhang eindeutig, zumal es sich bei den beiden Substanzen um chemisch verwandte Materialien handelt.

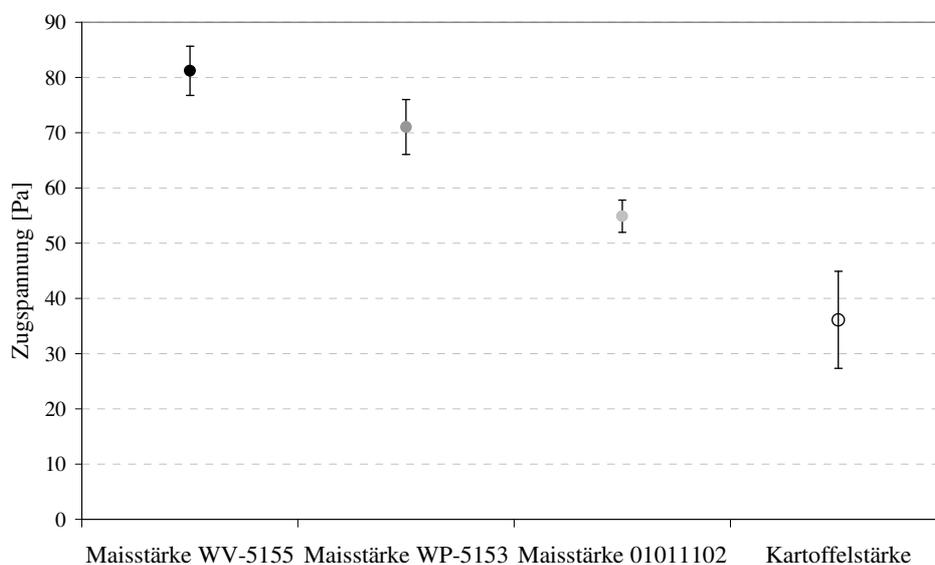


Abb. 5.13: Zugspannungswerte der reinen Schüttgüter Maisstärke und Kartoffelstärke, $n=20$

Welchen Einfluss nun eine SIPERNAT[®]-Zugabe auf die Zugspannung dieser beiden Schüttgüter ausübt, ist vergleichend in Abb. 5.14 am Beispiel des Zugspannungsverlaufs einer SIPERNAT[®] 22S-Mischung mit Maisstärke und Kartoffelstärke dargestellt. Für Kartoffelstärke wird mit 0,01% (m/m) eine niedrigere SIPERNAT[®]-Konzentration benötigt, um im gleichen Zugspannungsbereich zu liegen wie die 0,2% (m/m) SIPERNAT[®], die für Maisstärke eingesetzt werden. Diese Konzentration ist experimentell bestimmt (vgl. Abschnitt 5.3.2) und wird für die weiteren Versuche beibehalten. Trotz der 20fach verringerten Fließregulierungsmittelkonzentration weisen die binären Kartoffelstärke-Mischungen im Vergleich zu den Mischungen aus SIPERNAT[®] 22S und Maisstärke bei kürzerer Mischdauer niedrigere Zugspannungswerte auf. Es kommt allerdings schon nach einer Mischzeit von einer Stunde zu einem Wiederanstieg der Zugspannung. Diese Zunahme der Kohäsion nach langer Mischdauer ist bei den Mischungen mit Kartoffelstärke ausgeprägter als mit

Maisstärke. Die Werte erreichen hier annähernd die der reinen Kartoffelstärke. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass die Silica-Adsorbate auf der Kartoffelstärkeoberfläche bereits einen geschlossenen Film bilden, wie ihn MEYER beschreibt. Allerdings ist dies gar nicht möglich, denn geht man vom Extremfall einer vollständigen Desagglomeration bis zum Primärpartikel aus und legen sich diese Primärpartikel monopartikulär um ein Kartoffelstärkekorn, so käme es durch eine Zugabe von 0,01% (m/m) Fließregulierungsmittel zu einer Oberflächenbedeckung von gerade einmal 7% (Berechnung vgl. Abschnitt 8.2.4). Wahrscheinlicher als diese neu erzeugte Oberflächenschicht ist wohl die Annahme, dass die Adsorbate bereits nach einer Stunde Mischdauer zu klein sind, um noch zu einer merklichen Vergrößerung des Haftabstands zu führen und damit die VAN-DER-WAALS-Kräfte noch entscheidend zu reduzieren. Die Haftkraft befindet sich möglicherweise schon auf dem aufsteigenden Ast (vgl. Abb. 2.14, Abschnitt 2.5.1), bei dem die Anziehung zwischen Träger- und Trägerpartikel die Haftkraftverminderung durch die Rauigkeit bereits wieder übersteigt. Ein weiterer Unterschied ist die vergleichsweise hohe Standardabweichung der Messwerte bei Verwendung der Kartoffelstärke. Dies ist möglicherweise auf eine ungenügende Mischgüte, verursacht durch die niedrige Konzentration der Fließregulierungsmittelkomponente, zurückzuführen. Denkbar wäre auch ein Einfluss der eiförmigen Gestalt der Kartoffelstärkekörner. Durch Druckbelastung können diese vermehrt aneinander vorbeigleiten, wodurch unterschiedliche Packungsdichten eingenommen werden können. Die letztere Vermutung wird auch durch die Beobachtung gestützt, dass bei reiner Kartoffelstärke ebenfalls eine hohe Standardabweichung des Zugspannungswerts auftritt.

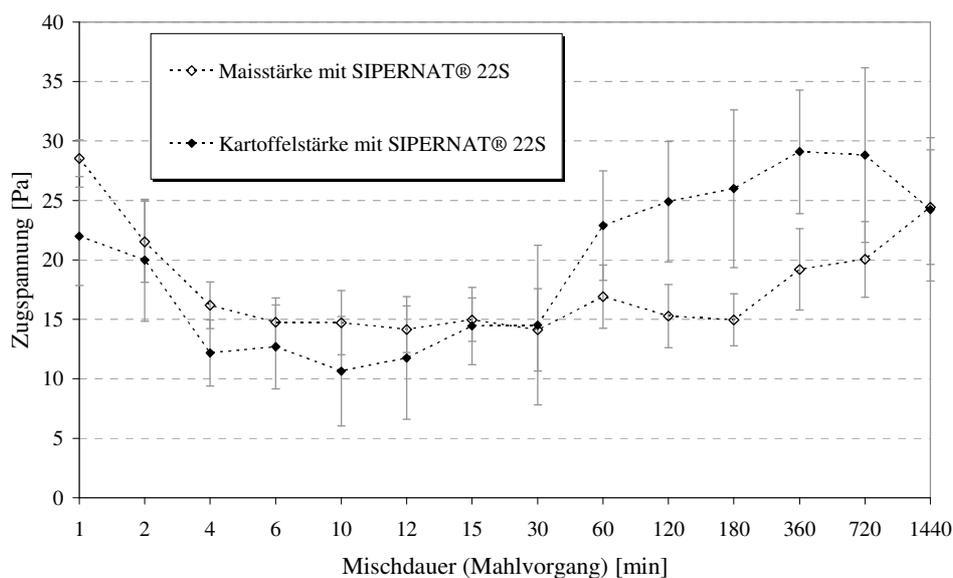


Abb. 5.14: Zugspannung 0,2%iger (m/m) SIPERNAT® 22S-Maisstärke- bzw. 0,01%iger (m/m) SIPERNAT® 22S-Kartoffelstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=20; Abszisse nicht linear

Doch nicht nur die Größe der Partikel bestimmt die Kohäsion des Schüttgutes. Bedeutenden Einfluss erlangt auch die Anzahl der Partikelkontakte, die auch als Koordinationszahl κ bezeichnet wird. Je häufiger die Teilchen sich in einem Schüttgut berühren, desto höher sind die daraus resultierenden interpartikulären Kräfte. Ist die Pulverpackung sehr locker, die Pulverporosität ϵ demnach hoch, so ist die Koordinationszahl κ klein. Nach SMITH et al. [148] ergibt sich für die Beziehung zwischen Koordinationszahl κ und Schüttgutporosität ϵ näherungsweise der Zusammenhang aus Gleichung (5.2):

$$\kappa \approx \frac{\pi}{\epsilon} \quad (5.2)$$

Die Koordinationszahl einer Kugelpackung gibt die Anzahl der einzelnen Partikelkontakte an. Je niedriger die Porosität des Schüttgutes, umso höher ist die Koordinationszahl, da die Teilchen hier näher beieinander liegen. Je unregelmäßiger ein Partikel geformt ist, desto stärker variiert die Zahl der Partikelkontakte. Bei der eiförmigen Kartoffelstärke könnte dies wiederum die höhere Standardabweichung der Zugspannungsmessungen begründen. Die höhere Koordinationszahl, die sich bei Kartoffelstärke aus der niedrigeren Schüttgutporosität ($\epsilon = 0,52$) ergibt darf auf keinen Fall mit einer stärkeren Kohäsion im Vergleich zur Maisstärke ($\epsilon = 0,76$) verwechselt werden. Bei Maisstärke befinden sich aufgrund des niedrigeren Durchmessers deutlich mehr Partikel pro Volumenelement und somit auch pro Flächeneinheit als es bei Kartoffelstärke der Fall ist. Dadurch ergibt sich eine höhere Anzahl an Partikelkontakten als allein durch die Koordinationszahl beschrieben.

5.3.2 Einfluss der Kieselsäurekonzentration auf die Zugspannung

In den entsprechenden Produktempfehlungen und vergleichbarer Literatur finden sich Angaben über geeignete Konzentrationen für Fließregulierungsmittelzusätze von meist 1-2% (m/m) [94,149,150].

ANSTETT [134] hat sich am Beispiel von AEROSIL[®] 200 und dem Trägermaterial Laktose intensiv mit dem Einfluss der Konzentration des Fließregulierungsmittels auf die Zugspannung binärer Mischungen beschäftigt. Sie stellte fest, dass die Zugspannung mit zunehmender Konzentration abfiel. Oberhalb einer Konzentration von 1% (m/m) war die Zugspannung nicht weiter minimierbar. Sie stieg bei weiterer Fließregulierungsmittelzugabe sogar leicht an. Dieser Anstieg der Kohäsion nach Überschreiten einer bestimmten Fließregulierungsmittel-

konzentration wird ebenfalls von anderen Autoren beschrieben [135,150,151]. Für den Messbereich des Zugspannungstesters wurden 0,2% (m/m) für das Schüttgut Maisstärke als optimal ermittelt. In weiteren Arbeiten wurde ebenfalls diese Konzentration verwendet [135,136,147]. Eine Fließregulierungsmittelkonzentration von 0,2% (m/m) wäre allerdings für die großpartikuläre Kartoffelstärke viel zu hoch, um die Ergebnisse weiterhin sensitiv unterscheiden zu können. Deshalb wurde speziell für Kartoffelstärke der Einfluss der Konzentration auf die Zugspannung am Beispiel des Fließregulierungsmittels SIPERNAT® 22S untersucht.

Abb. 5.15 zeigt, dass mit zunehmender SIPERNAT® 22S-Konzentration die Zugspannung sehr stark absinkt. Schon bei einer Kieselsäurekonzentration von 0,02% (m/m) wird eine Zugspannung von weniger als 1 Pa erreicht. Die nachfolgenden Werte liegen zum Teil bereits unterhalb der Empfindlichkeit des Zugspannungstesters. Daher wurde die Fließregulierungsmittelkonzentration von 0,01% (m/m) als optimal für weitere Messungen festgelegt. Darüber hinaus ist es von Vorteil, dass sich hier die Zugspannungswerte im gleichen Wertebereich befinden wie mit Maisstärke. Ein möglicher systematischer Fehler des Messgerätes würde sich somit auf beide Materialien gleichermaßen auswirken.

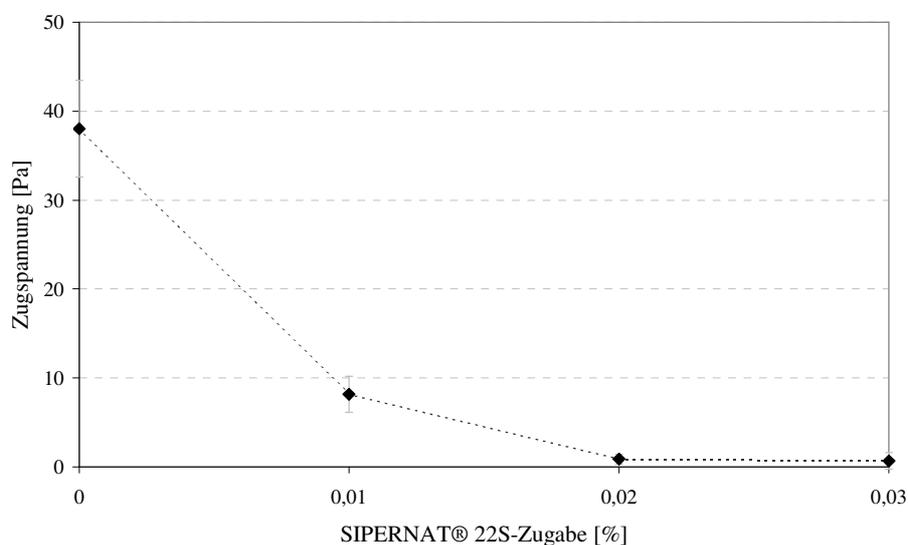


Abb. 5.15: Änderung der Zugspannung der binären Kieselsäure-Kartoffelstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der SIPERNAT® 22S-Konzentration, Mischdauer jeweils 15 min, $n=10$

Mit der minimalen Kieselsäurezugabe von 0,01% (m/m) wird theoretisch nur eine maximale monopartikuläre Oberflächenbelegung der Kartoffelstärke von rund 7% erreicht (Berechnung vgl. Abschnitt 8.2.4). Damit liegt die Bedeckung weit unter der mit Maisstärke, welche mit

0,2% (m/m) Silica rechnerisch zu maximal 65% bedeckt werden kann. Werden darüber hinaus für Kartoffelstärke sehr hohe SIPERNAT[®] 22S-Konzentrationen von bis zu 10% (m/m) eingesetzt, so wurde ein leichter Anstieg der Zugspannung beobachtet ($8 \text{ Pa} \pm 1 \text{ Pa}$). Auch KURFEB, HINRICHSSEN und ZIMMERMANN [154] konnten zeigen, dass nach einer statistischen Modellrechnung bereits sehr niedrige Bedeckungsgrade von rund 1% ausreichen würden, um die Haftkräfte zwischen 22 μm großen Partikeln maximal zu reduzieren. Somit ist es nicht überraschend, dass eine kleine Zugabe an Fließregulierungsmittel wie hier beschrieben einen solch großen Effekt erzielt.

5.3.3 Wirkung von Fällungskieselsäuren im Vergleich zu pyrogenen Kieselsäuren

Im Folgenden soll gezeigt werden, inwiefern sich der Einsatz einer Fällungskieselsäure als Fließregulierungsmittel von einer pyrogenen Kieselsäure unterscheidet. Die fließverbessernde Wirkung der Fällungskieselsäure SIPERNAT[®] 22S wird mit der einer kommerziell sehr häufig verwendeten pyrogen erzeugten Kieselsäure, AEROSIL[®] 200, sowohl mit Maisstärke als auch mit Kartoffelstärke verglichen.

Abb. 5.16 zeigt die Zugspannungsergebnisse der binären Mischungen mit Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischdauer. SIPERNAT[®] 22S weist eine ähnliche fließregulierende Potenz auf wie die pyrogene Kieselsäure AEROSIL[®] 200. Bei kurzen Mischzeiten erreicht die Fällungskieselsäure sogar schneller niedrige Zugspannungen. Die Zugspannungsminima der beiden Kurven unterscheiden sich nicht signifikant. Allerdings kommt es mit SIPERNAT[®] 22S schon nach einer Mischdauer von 360 min zu einem Zugspannungswiederanstieg, mit AEROSIL[®] 200 erst nach 1440 min.

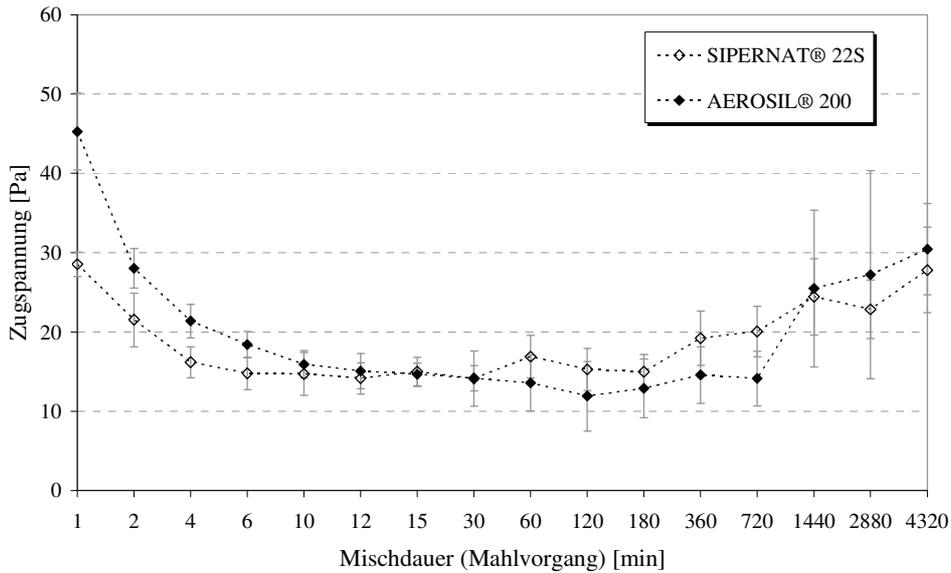


Abb. 5.16: Zugspannung 0,2%iger (m/m) **Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen** in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=20; Abszisse nicht linear

Um nun die Übertragbarkeit dieser Beobachtung auf weitere Schüttgüter zu untersuchen, wurde der Vergleich ebenfalls mit Kartoffelstärke angestellt. Wie in Abb. 5.17 dargestellt, kann auch hier die Aussage bestätigt werden, dass die beiden Fließregulierungsmittel sich in ihrer Potenz ähneln. Es kann wiederum gezeigt werden, dass das Zugspannungsminimum der Messreihe mit binären SIPERNAT® 22S-Kartoffelstärke-Mischungen stärker in Richtung kurze Mischzeiten verschoben ist.

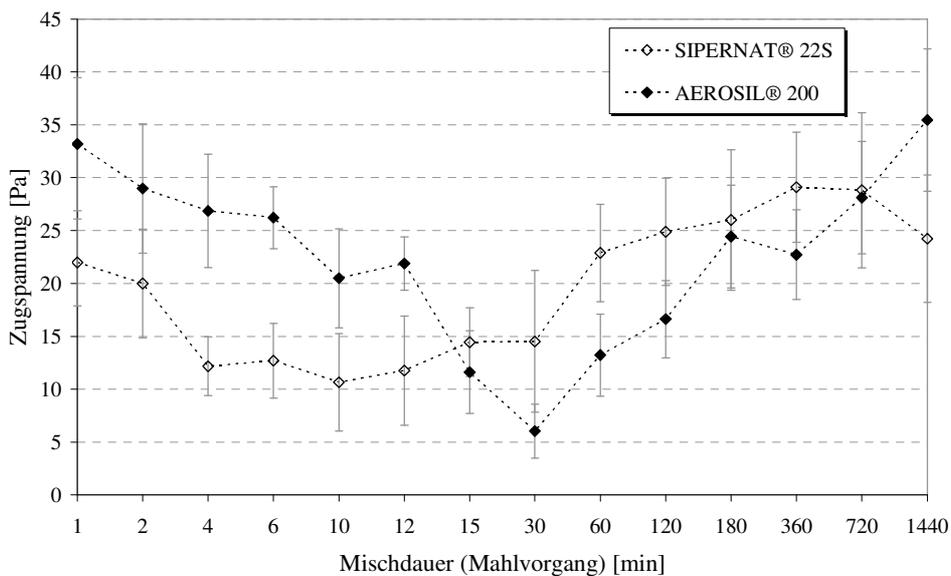


Abb. 5.17: Zugspannung 0,01%iger (m/m) **Kieselsäure-Kartoffelstärke-Mischungen** in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=20; Abszisse nicht linear

5.3.4 Einfluss der jeweiligen Fällungskieselsäureeigenschaften auf die Zugspannung

Von besonderem Interesse ist die Prüfung, ob die Eigenschaften der Fällungskieselsäure wie die spezifische Oberfläche und der Vermahlungsgrad des jeweiligen SIPERNAT[®]-Typs dessen Potenz als Fließregulierungsmittel beeinflussen. Wie in Abschnitt 4.1.2.1 beschrieben, unterscheiden sich die Materialien unter anderem hinsichtlich ihrer Aggregatgröße, Stampfdichte, ihres Trocknungsverlusts und ihrer spezifischen Oberfläche. Weiterhin differieren sie aufgrund des unterschiedlichen Herstellungsprozesses in der Primärpartikelgröße (vgl. TEM-Aufnahmen Abschnitt 4.1.2), dem Vermahlungsgrad und ihrer Agglomeratporosität. In Abb. 5.18 sind die Zugspannungskurvenverläufe binärer Mischungen mit Maisstärke und SIPERNAT[®] 22S, 320DS sowie SIPERNAT[®] 50S dargestellt. Abb. 5.19 zeigt die korrespondierenden Messreihen mit Kartoffelstärke als Trägermaterial.

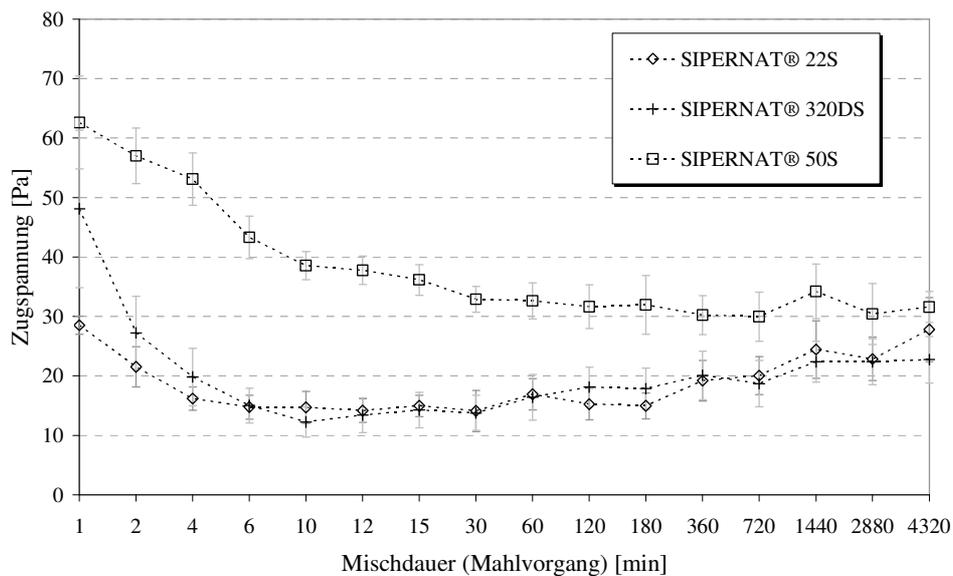


Abb. 5.18: Zugspannung 0,2%iger (m/m) Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, $n=20$; Abszisse nicht linear

Es kann gezeigt werden, dass die beiden Messreihen mit SIPERNAT[®] 22S und SIPERNAT[®] 320DS relativ synchron verlaufen. Dagegen erreicht SIPERNAT[®] 50S weder im Vergleich mit Maisstärke noch mit Kartoffelstärke ähnlich niedrige Zugspannungswerte. Hinzuweisen ist ebenfalls auf das Fehlen eines Zugspannungswiederanstiegs bei Maisstärke auch nach langer Mischdauer. SIPERNAT[®] 50S unterscheidet sich von den übrigen Fließregulierungsmitteln besonders durch seine enorm hohe spezifische Oberfläche von $450 \text{ m}^2/\text{g}$ anstelle der üblichen $150\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$. Dies weist auf eine sehr kleine Primärpartikelgröße hin

(vgl. TEM-Aufnahmen Abschnitt 4.1.2). Bereits in Abschnitt 2.2.1 wurde darauf hingewiesen, dass Teilchen mit sehr kleinem Partikeldurchmesser aufgrund der äußerst geringen Gravitationskraft eine vergleichsweise hohe interne Haftkraft aufweisen. So ist anzunehmen, dass auch die Primärpartikel des SIPERNAT® 50S zu besonders stabilen Agglomeraten zusammengelagert sind. Sie benötigen daher während des Mischvorgangs mehr Energie und entsprechend mehr Zeit, um zerkleinert zu werden.

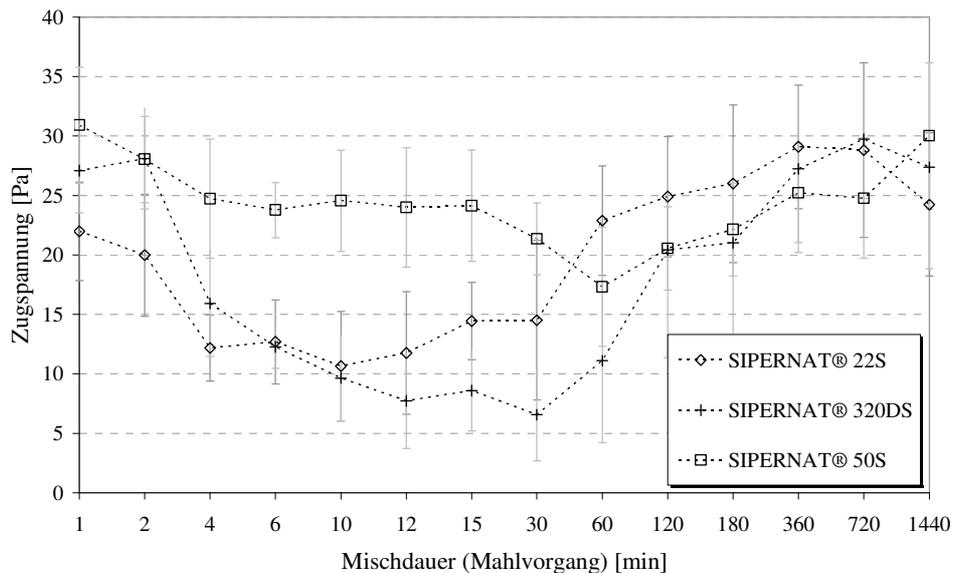


Abb. 5.19: Zugspannung 0,01%iger (m/m) **Kieselsäure-Kartoffelstärke-Mischungen** in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=20; Abszisse nicht linear

Doch nicht nur die unterschiedlichen morphologischen Eigenschaften sind bei der Beurteilung der Fließregulierungsmittel von Interesse. Es sollte ebenfalls der Einfluss der chemischen Besonderheiten untersucht werden. SIPERNAT® D10 unterscheidet sich von den übrigen Testsubstanzen durch seinen hydrophoben Charakter. Abb. 5.20 und Abb. 5.21 zeigen den unterschiedlichen Einfluss des hydrophilen SIPERNAT® 22S und des hydrophoben SIPERNAT® D10 auf Maisstärke wie auch auf Kartoffelstärke.

Bereits MEYER [135] und EBER [147] konnten bei ihren Versuchen eine überragende Wirkung der hydrophoben Fließregulierungsmittel feststellen. MEYER erklärt die Überlegenheit damit, dass zwischen hydrophoben Materialien nur VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zur anziehenden Kraft beitragen, währenddessen diese bei hydrophilen Substanzen durch die Ausbildung von Wasserstoff-Brücken zusätzlich verstärkt werden.

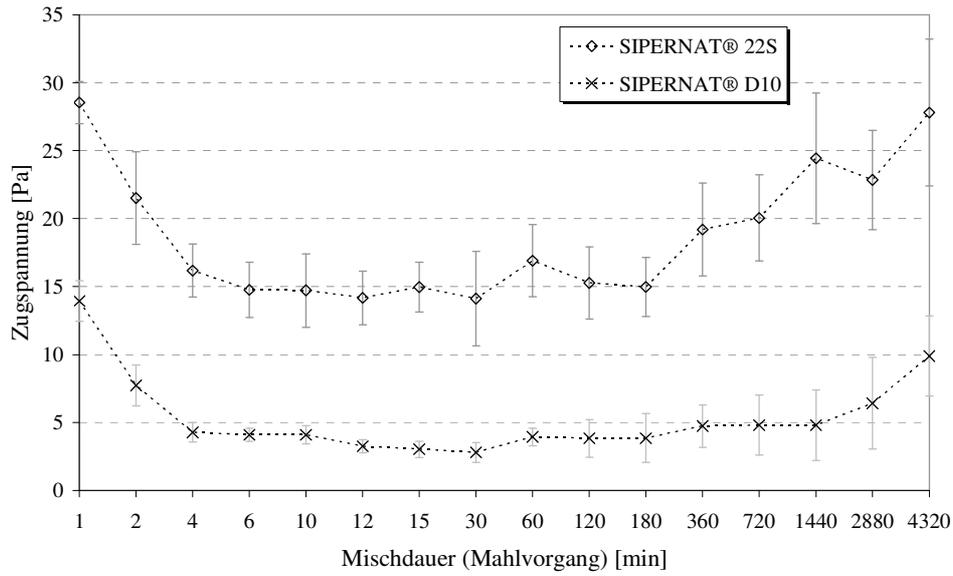


Abb. 5.20: Zugspannung 0,2%iger (m/m) **Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen** in Abhängigkeit von der Mischdauer, $n=20$; Abszisse nicht linear

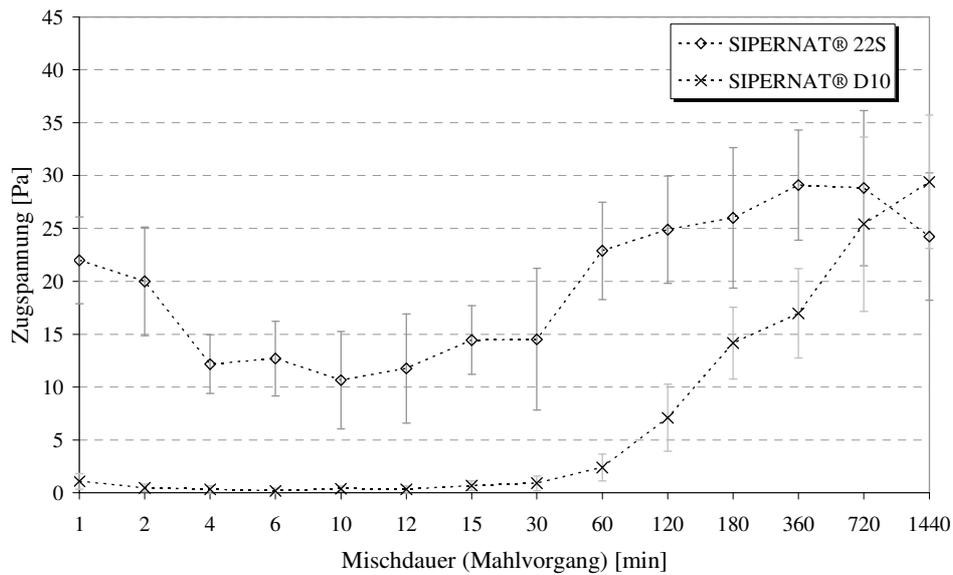


Abb. 5.21: Zugspannung 0,01%iger (m/m) **Kieselsäure-Kartoffelstärke-Mischungen** in Abhängigkeit von der Mischdauer, $n=20$; Abszisse nicht linear

5.3.5 Einfluss des Vermahlungsgrades der Fällungskieselsäure auf die Zugspannung

Abb. 5.22 bis Abb. 5.25 zeigen sehr deutlich die Abhängigkeit des fließregulierenden Effekts der Fällungskieselsäure vom Vermahlungsgrad des Produktes. In Abb. 5.22 und Abb. 5.23 wird das unvermahlene SIPERNAT[®] 22 mit dem vermahlene SIPERNAT[®] 22S verglichen. Beide SIPERNAT[®]-Typen stammen aus demselben Produktionsprozess. SIPERNAT[®] 22 zeigt weder bei Maisstärke noch bei Kartoffelstärke eine fließverbessernde Potenz.

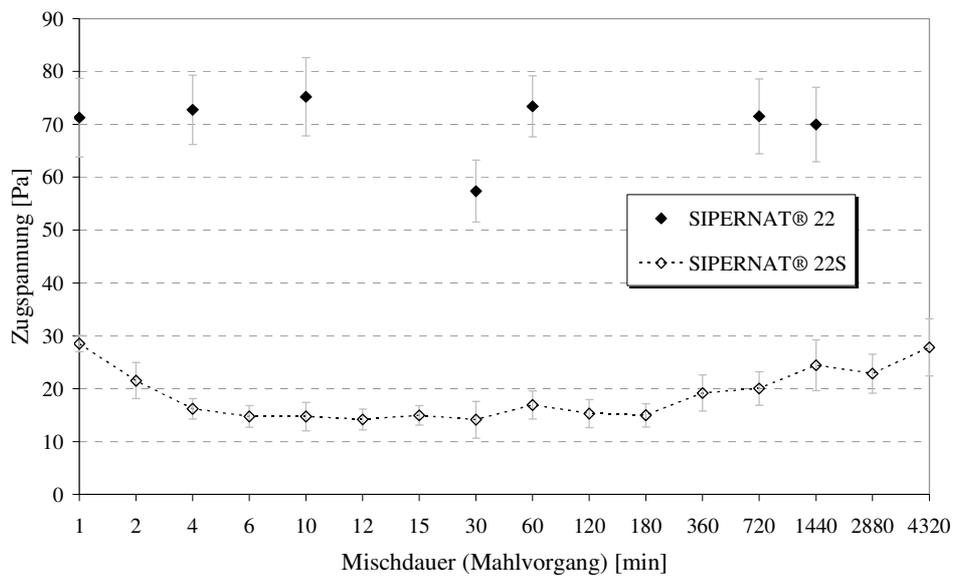


Abb. 5.22: Zugspannung 0,2%iger (m/m) Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=20; Abszisse nicht linear

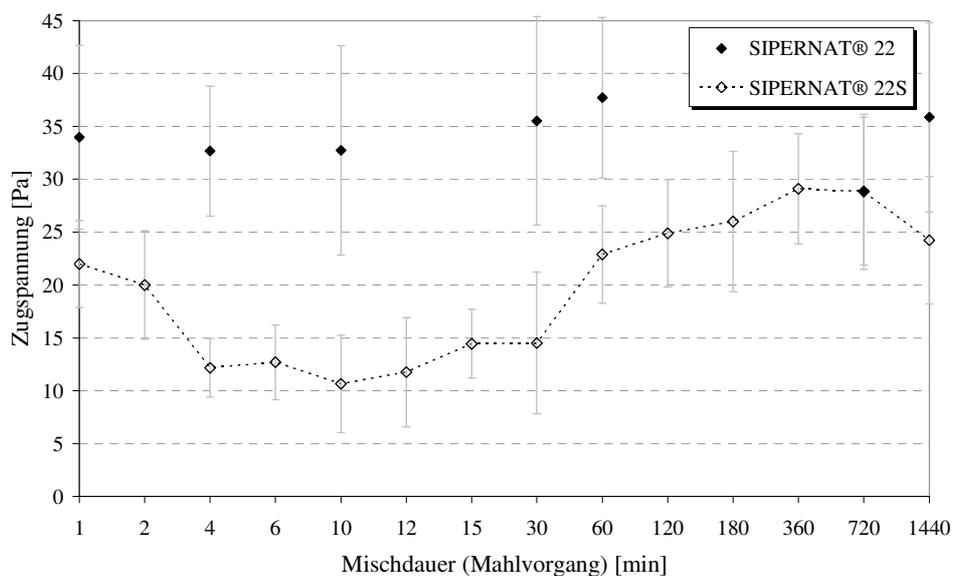


Abb. 5.23: Zugspannung 0,01%iger (m/m) Kieselsäure-Kartoffelstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=20; Abszisse nicht linear

Eine zweite Testreihe mit ansteigendem Vermahlungsgrad bilden die Kieselsäuren SIPERNAT® 50, 50S und 500LS. SIPERNAT® 50 stellt das unvermahlene, SIPERNAT® 50S das fein vermahlene und SIPERNAT® 500LS das sehr fein vermahlene Produkt dar. Die Zugspannungsergebnisse sind in Abb. 5.24 für Maisstärke und Abb. 5.25 für Kartoffelstärke dargestellt. Auch hier lässt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Eignung als Fließregulierungsmittel und dem Vermahlungsgrad der Silica feststellen. Im Gegensatz zu SIPERNAT® 22, das zu keinerlei Absenkung der Zugspannung führt, bewirkt SIPERNAT® 50 zumindest eine geringfügige Zugspannungsreduktion.

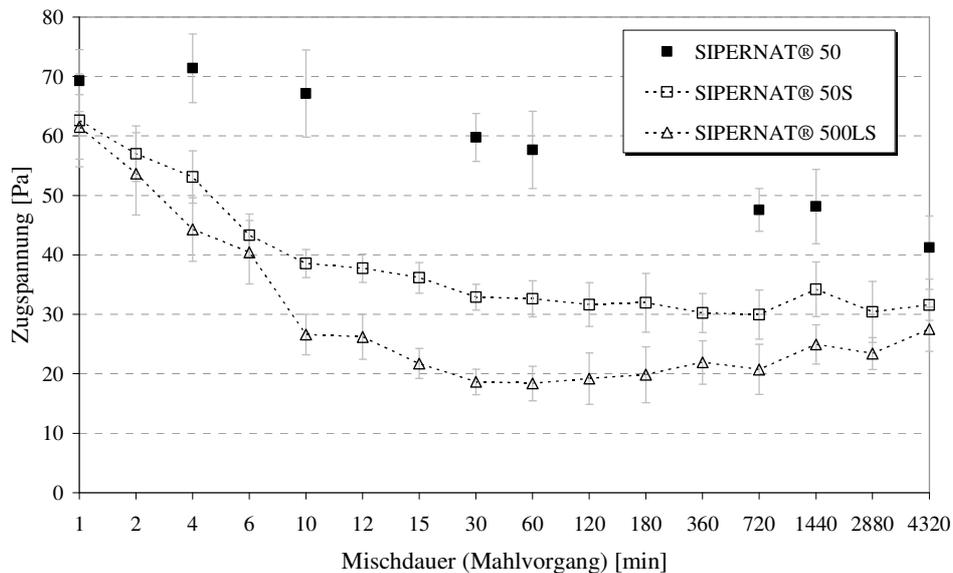


Abb. 5.24: Zugspannung 0,2%iger (m/m) **Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen** in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=20; Abszisse nicht linear

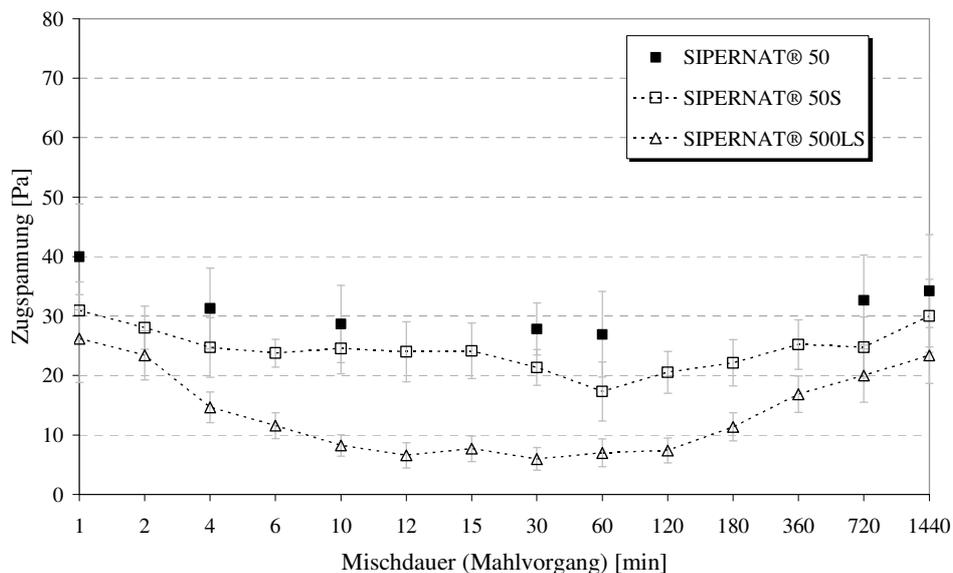


Abb. 5.25: Zugspannung 0,01%iger (m/m) **Kieselsäure-Kartoffelstärke-Mischungen** in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=20; Abszisse nicht linear

Je feiner das Produkt vermahlen ist, desto instabiler scheinen die für den Agglomerataufbau verantwortlichen Strukturen. Die Agglomeration stammt hier nicht mehr allein aus dem Herstellprozess wie bei den unvermahlenden Materialien, sondern ist während der Lagerung und transportbedingten Verdichtung entstanden. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von „Verdichtungsagglomeraten“.

5.3.6 Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit der Fließregulierungsmittel

MEYER [135] klassifiziert die Fließregulierungsmittel mit Hilfe der Begriffe *Wirksamkeit* und *Leistungsfähigkeit*. Diese Einteilung basiert auf der Charakterisierung von Emulgatoren nach ROSEN [152]. Demnach gibt die Leistungsfähigkeit („efficiency“) an, welche Menge an Emulgator benötigt wird, um die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit um einen gegebenen Wert zu senken, beispielsweise um 20 mJ/m^2 . Die Wirksamkeit („effectiveness“) definiert ROSEN als minimal erreichbare Oberflächenspannung bei der Verwendung eines bestimmten Emulgators. Nach MEYER spiegelt sich die Leistungsfähigkeit eines Fließregulierungsmittels in der Mischzeit wider, die erforderlich ist, um bei gegebener Konzentration eines Fließregulierungsmittels die Zugspannung eines kohäsiven Schüttgutes um einen definierten Betrag zu senken. Sie ist demnach abhängig von der Stabilität der Fließregulierungsmittelagglomerate und dem gewählten Mischverfahren. Lassen sich die Strukturen schnell, das heißt mit niedrigem Energieaufwand, zerkleinern, so ist die Silica leistungsfähiger als ein Produkt, bei dem für die Agglomeratzerkleinerung eine lange Mischzeit und entsprechend viel Energie benötigt wird. Die Wirksamkeit eines Fließregulierungsmittels wird als maximal erzielbare Herabsetzung der Zugspannung eines kohäsiven Schüttgutes definiert. Die Einteilung der Fließregulierungsmittel nach Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit soll dazu dienen, die Potenz der verschiedenen Silicas auf einen Blick vergleichen zu können. Abb. 5.26 und Abb. 5.27 zeigen die Ergebnisse zusammengestellt für die beiden Schüttgüter Maisstärke und Kartoffelstärke.

Solche Kieselsäuren, welche sich nahe am Koordinatenursprung befinden, besitzen hohe fließregulierende Potenz. Diejenigen, welche sich weiter entfernt befinden, sind als Fließverbesserer kaum geeignet.

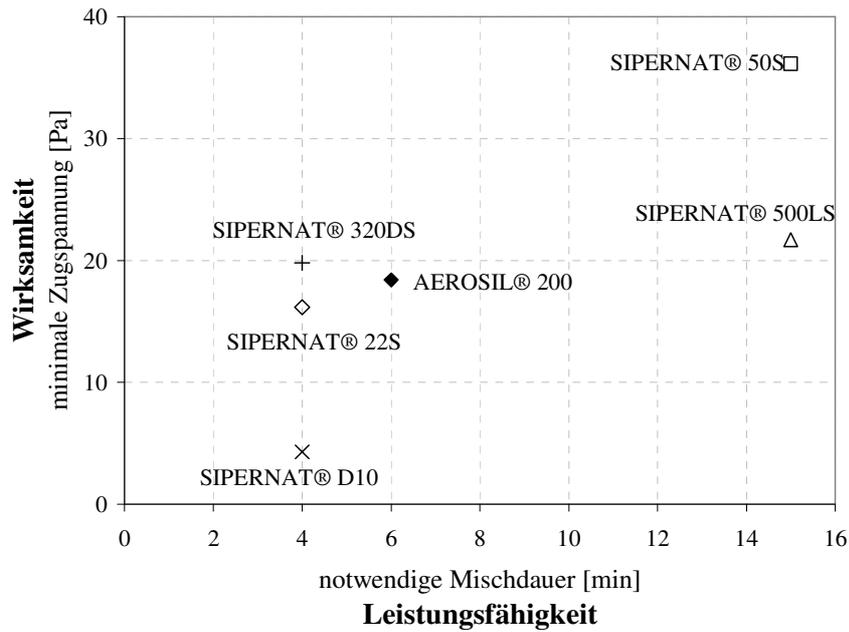


Abb. 5.26: Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit der Fließregulierungsmittel auf **Maisstärke**, Fließregulierungsmittelkonzentration 0,2% (m/m)

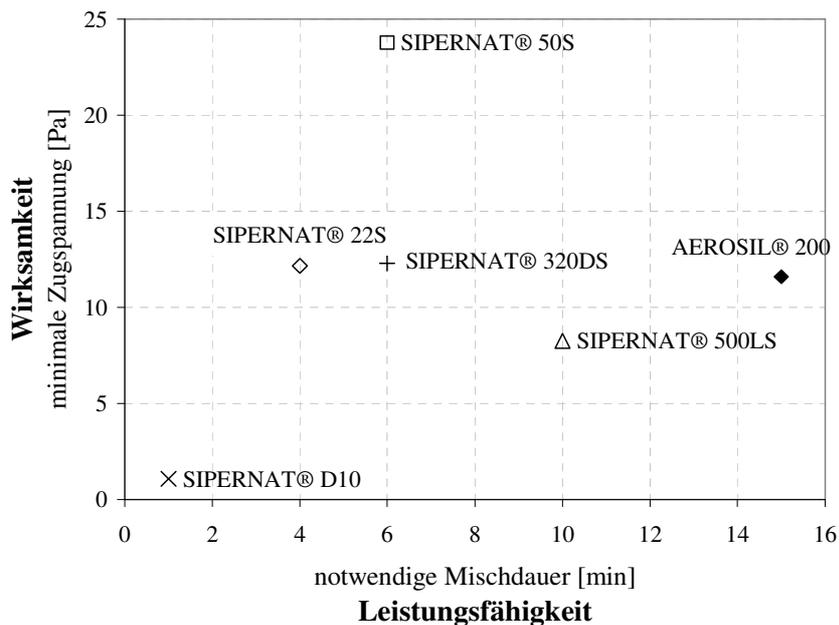


Abb. 5.27: Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit der Fließregulierungsmittel auf **Kartoffelstärke**, Fließregulierungsmittelkonzentration 0,01% (m/m)

Diese Einteilung der Fließregulierungsmittel besitzt jedoch auch Nachteile. So besonders bei der Definition der Wirksamkeit. Die binären Mischungen aus SIPERNAT® 50 und SIPERNAT® 50S mit Maisstärke weisen keinen Wiederanstieg der Zugspannung auf (vgl. Abb. 5.24). Möglicherweise ist hier das Minimum der Zugspannung noch nicht erreicht, sondern würde sich erst nach weiterem Mischen einstellen. Dies wird aber bei obiger

Darstellung nicht zufrieden stellend deutlich. Deshalb wird im Folgenden vorgeschlagen, die Leistungsfähigkeit eines Fließregulierungsmittels damit zu beurteilen, welcher Effekt nach einer Mischdauer von 10 Minuten erzielt wird. Diese Mischzeit kommt der industriellen Praxis sehr nahe, denn ein Fließregulierungsmittel zeichnet sich nicht ausschließlich durch seine maximal mögliche Wirkung aus, sondern ebenfalls durch die Schnelligkeit, mit der die Wirkung eintritt. Die Leistungsfähigkeit ist somit eine Größe, die durch den zugeführten Energieeintrag, je nach gewähltem Mischinstrument variierend, bestimmt wird. Die Wirksamkeit, d.h. die maximal erzielbare Herabsenkung der Zugspannung, scheint dagegen eine materialspezifische Größe zu sein.

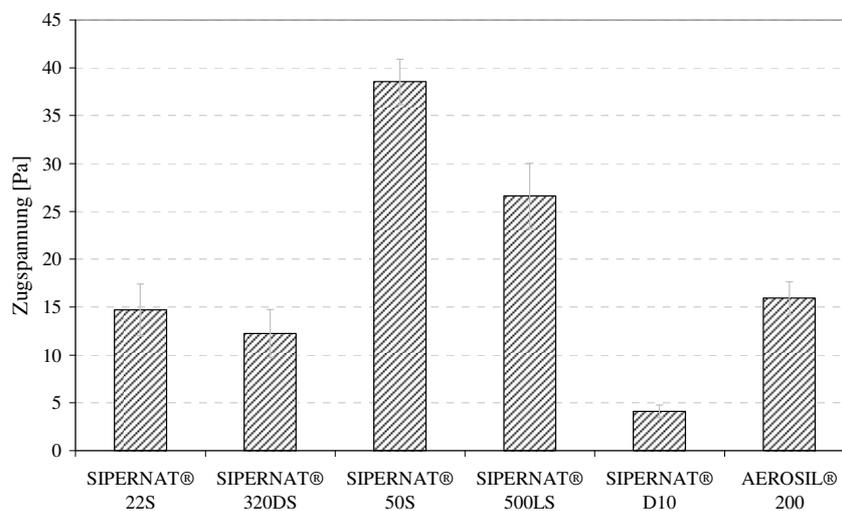


Abb. 5.28: Zugspannungsergebnisse der binären 0,2%igen **Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen** nach einer Mischdauer von 10 min

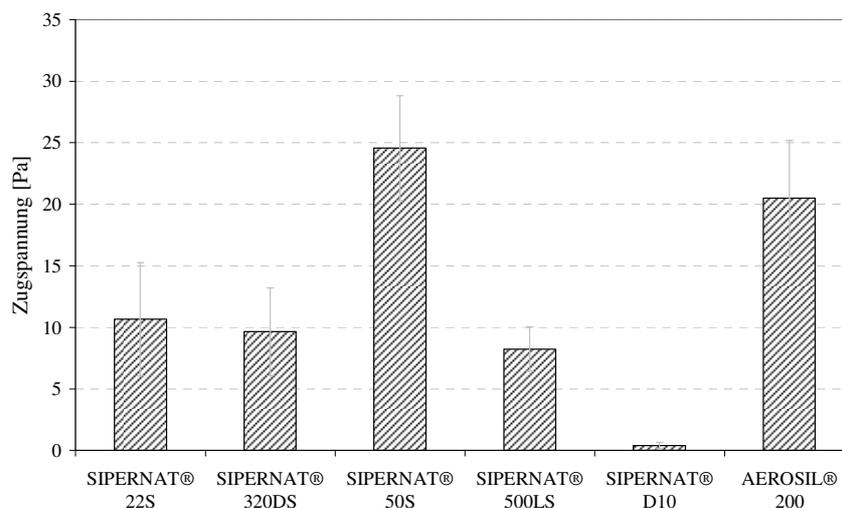


Abb. 5.29: Zugspannungsergebnisse der binären 0,01%igen **Kieselsäure-Kartoffelstärke-Mischungen** nach einer Mischdauer von 10 min

In Abb. 5.28 und Abb. 5.29 sind die beschriebenen Zugspannungsergebnisse nach einer Mischdauer von 10 Minuten für Maisstärke und Kartoffelstärke als Trägermaterialien jeweils in einem Balkendiagramm dargestellt. Je niedriger die Balkenhöhe, desto leistungsfähiger ist die zugehörige Silica.

Es fällt auf, dass sich die Reihenfolge der Leistungsfähigkeit der verschiedenen Kieselsäuren für beide Trägermaterialien kaum unterscheidet. So ist das hydrophobe SIPERNAT[®] D10 sowohl auf Maisstärke als auch auf Kartoffelstärke am leistungsfähigsten. SIPERNAT[®] 500LS zeigt für beide Fälle ein unterschiedliches Verhalten. So ist es auf Kartoffelstärke sehr potent, wogegen es bei Maisstärke nur mäßig fließregulierend wirkt. Die weitere Reihenfolge der Silicas zeigt sich allerdings ohne Ausreißer. SIPERNAT[®] 320DS stellt mit SIPERNAT[®] 22S und AEROSIL[®] 200 für Maisstärke die potentesten hydrophilen Fließregulierungsmittel dar. Die Werte der drei Materialien unterscheiden sich nicht signifikant (vgl. Abschnitt 8.4.3.3). Für Kartoffelstärke ist AEROSIL[®] 200 bei kurzen Mischzeiten jedoch nicht so wirksam. SIPERNAT[®] 50S ist als Fließverbesserer für beide Trägermaterialien kaum geeignet.

5.3.7 Einfluss der SIPERNAT[®]-Agglomeratgröße auf die Zugspannung

Mit den folgenden Versuchen sollte untersucht werden, welche Rolle der Ausgangsagglomeratgröße des Fließregulierungsmittels zukommt. SIPERNAT[®] 22S dient als Modellsubstanz. Die Silica wird mit Hilfe eines Siebturms AS 200 Control[®] (RETSCH GmbH & Co. KG, Haan, Deutschland) in fünf verschiedenen große Klassen unterteilt (> 1000 µm, 500-1000 µm, 250-500 µm, 100-250 µm, < 100 µm). Abb. 5.32 bis Abb. 5.36 zeigen lichtmikroskopische Fotografien der SIPERNAT[®]-Fraktionen nach dem Siebvorgang (Olympus SZ 1145 TR Mikroskop, Japan). Abb. 5.30 bildet die angelegte Millimeterskala und Abb. 5.31 das völlig unbehandelte SIPERNAT[®] 22S ab. Die Fotografien demonstrieren die schneeballartige, kugelförmige Gestalt der Fällungskieselsäureagglomerate.

Das fraktionierte SIPERNAT[®] 22S wird in der Konzentration 0,2% (m/m) zu Maisstärke zugesetzt und für eine bestimmte Zeit gemischt. Die Zugspannungsergebnisse der binären Mischungen sind in Abb. 5.37 bis Abb. 5.41 zusammengestellt. Die Linie zwischen den Balken illustriert die Zugspannung der Mischung mit unfraktioniertem SIPERNAT[®] 22S. Es kann somit gezeigt werden, dass die Ausgangsagglomeratgröße der Silica bei kurzer Mischdauer erwartungsgemäß eine große Rolle spielt. Somit könnte die Reproduzierbarkeit des

fließverbessernden Effekts durch die Zugabe einer konstanten Agglomeratgröße gesteigert werden.

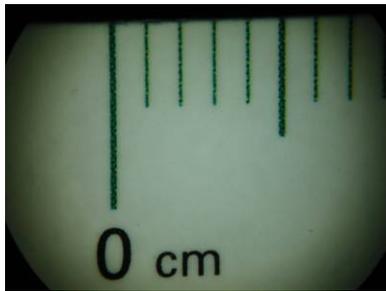


Abb. 5.30: Skala mit Millimeter-einteilung

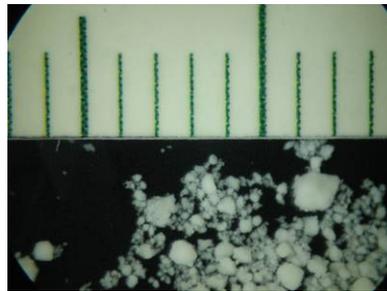


Abb. 5.31: nicht fraktioniertes SIPERNAT® 22S

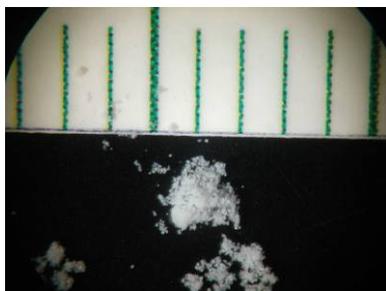


Abb. 5.32: SIPERNAT® 22S-Fraktion <100 µm

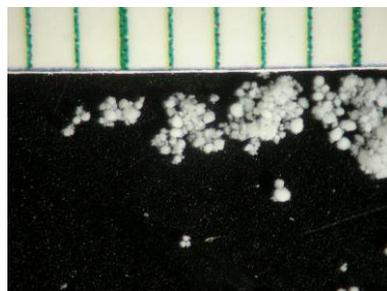


Abb. 5.33: SIPERNAT® 22S-Fraktion 100-250 µm

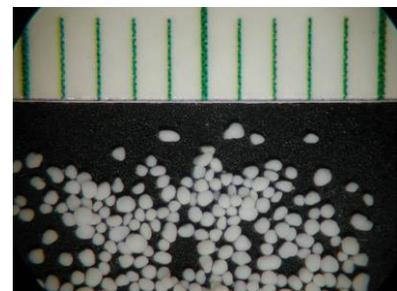


Abb. 5.34: SIPERNAT® 22S-Fraktion 250-500 µm

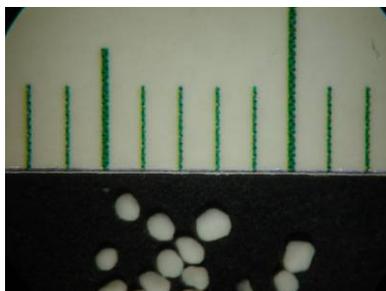


Abb. 5.35: SIPERNAT® 22S-Fraktion 500-1000 µm

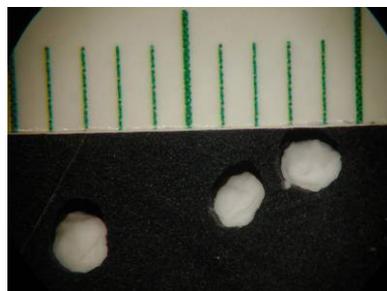


Abb. 5.36: SIPERNAT® 22S-Fraktion >1000 µm

Bei Mischzeiten über 5 Minuten ist jedoch der Unterschied zwischen nicht-fraktionierter und fraktionierter Kieselsäure nicht mehr signifikant (vgl. statistische Auswertung Abschnitt 8.4.3.4). Die Mischung, der Agglomerate > 1000 µm zugemischt wurden, weist meist die höchste Zugspannung auf. Allerdings ist im Gegensatz dazu die Mischung mit fraktioniertem SIPERNAT® < 100 µm nicht die mit den niedrigsten interpartikulären Kräften. Die Desagglomeration verläuft demnach nicht linear mit der Größe der Agglomerate. Wenn man berücksichtigt, dass mit dem gleichen Massenanteil von 0,2 % Kieselsäure im Beispiel der Fraktion > 1000 µm deutlich weniger Agglomerate in die Mischung hinein gegeben werden als bei der Fraktion < 100 µm, so ist dieses Ergebnisse nicht überraschend. Stellt man sich die Agglomerate als kugelförmige Partikel vor, so bieten große Teilchen zwar eine größere

Angriffsfläche für Zerkleinerungen durch die Maisstärkepartikel, doch sind sie wie erwähnt nicht so zahlreich. Die Beschreibung mittels einer einheitlichen Zerfallskinetik ist somit nicht möglich.

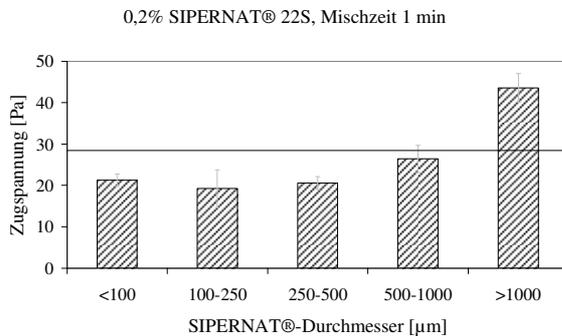


Abb. 5.37: Zugspannung mit fraktioniertem SIPERNAT® 22S, Konzentration 0,2% (m/m), Mischdauer 1 min, n=20

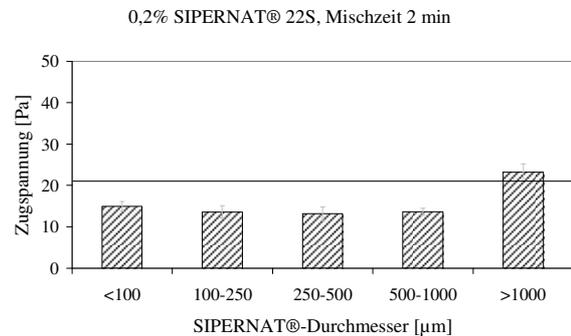


Abb. 5.38: Mischdauer 2 min, n=20

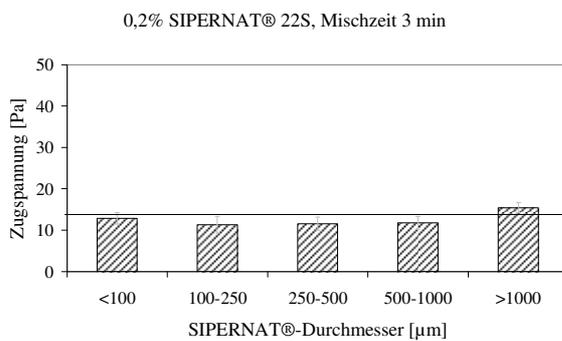


Abb. 5.39: Mischdauer 3 min, n=20

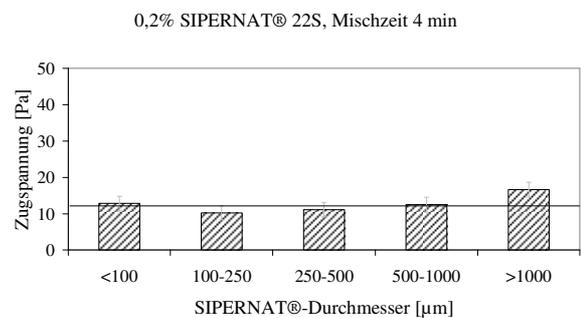


Abb. 5.40: Mischdauer 4 min, n=20

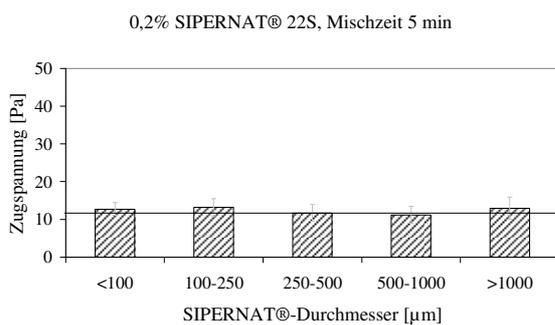


Abb. 5.41: Mischdauer 5 min, n=20

Die Ergebnisse dürfen allerdings nur isoliert in Bezug auf das Modellsystem Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 22S betrachtet werden. Es ist anzunehmen, dass bei der Änderung des Schüttguts sowie der Fließregulierungsmittelauswahl und -konzentration unterschiedliche Resultate erzielt würden. Deshalb wurde im Folgenden die Konzentration des SIPERNAT® 22S auf 0,1% (m/m) herabgesetzt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.42 bis Abb. 5.47 gezeigt.

Bei einer Mischdauer bis zu 10 Minuten kommt es zu signifikanten Unterschieden in der Zugspannung (vgl. statistische Auswertung Abschnitt 8.4.3.4).

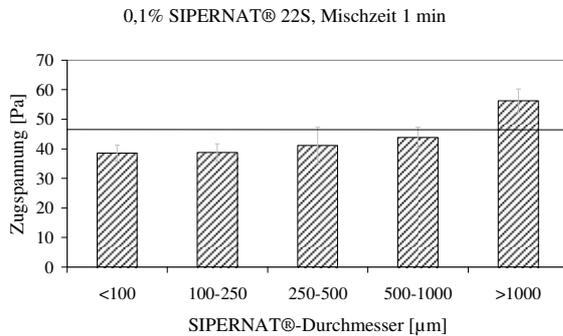


Abb. 5.42: Zugspannung mit fraktioniertem SIPERNAT® 22S, Konzentration 0,1% (m/m), Mischdauer 1 min, n=20

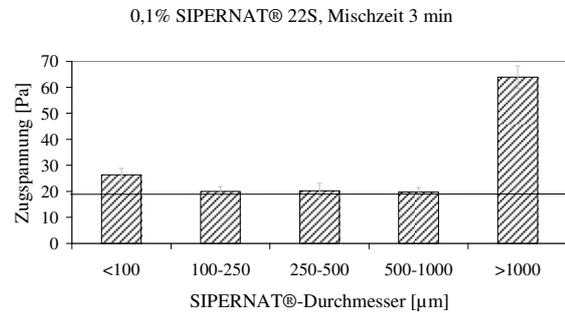


Abb. 5.43: Mischdauer 3 min, n=20

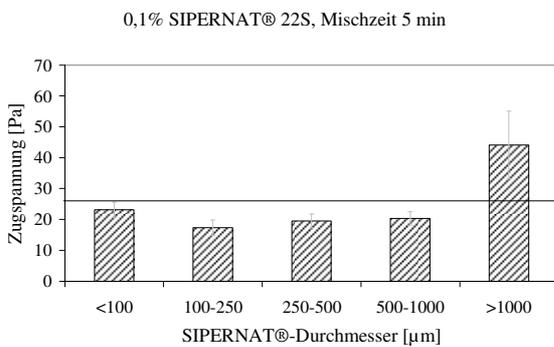


Abb. 5.44: Mischdauer 5 min, n=20

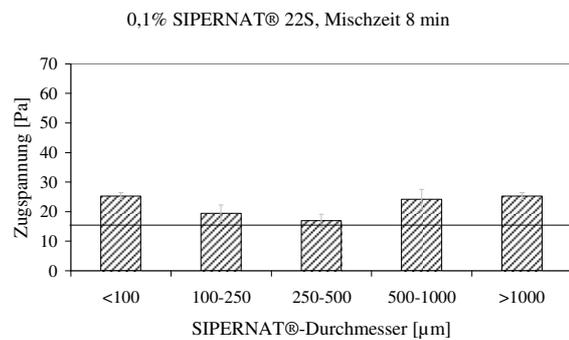


Abb. 5.45: Mischdauer 8 min, n=20

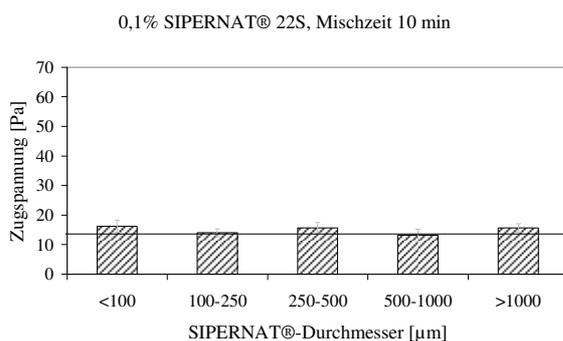


Abb. 5.46: Mischdauer 10 min, n=20

Abb. 5.47 bis Abb. 5.52 zeigen den Kurvenverlauf für jede SIPERNAT®-Fraktion mit ansteigender Mischdauer für die Konzentration 0,2% (m/m) Fließregulierungsmittel, die Abb. 5.53 bis Abb. 5.58 für die Konzentration 0,1% (m/m). Die Form der Zugspannungskurven entspricht dem in Abschnitt 5.3 vorgestellten schematischen Verlauf der Phasen I und II bei niedrigen Mischzeiten. Dabei ist jedoch auffällig, dass besonders bei denjenigen Mischungen,

zu denen eine hohe Agglomeratanzahl beigemischt wurde, der Kurvenverlauf exponentiell abnehmend verläuft.

Konzentration 0,2% (m/m)

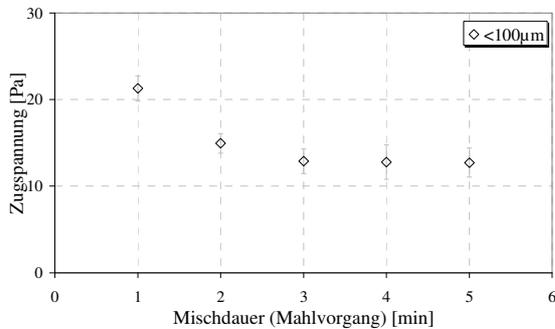


Abb. 5.47: Zugspannung der Mischungen mit fraktioniertem SIPERNAT[®] 22S der Größe <100 µm mit steigender Mischdauer, n=20

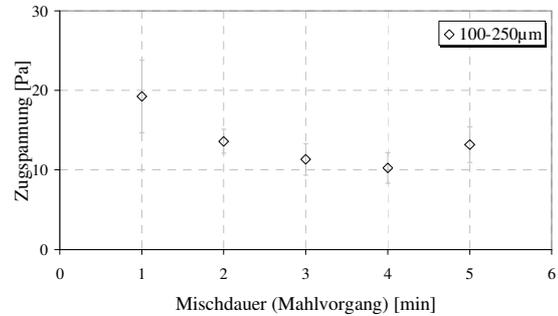


Abb. 5.48: Zugspannung der Mischungen mit fraktioniertem SIPERNAT[®] 22S der Größe 100-250 µm mit steigender Mischdauer, n=20

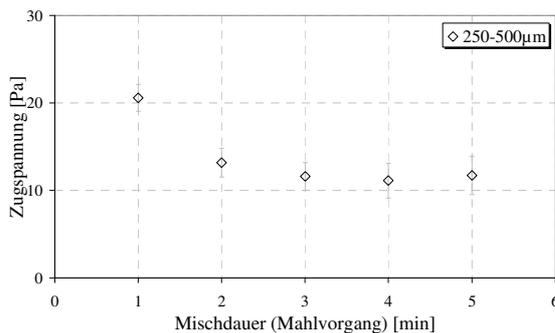


Abb. 5.49: Zugspannung der Mischungen mit fraktioniertem SIPERNAT[®] 22S der Größe 250-500 µm mit steigender Mischdauer, n=20

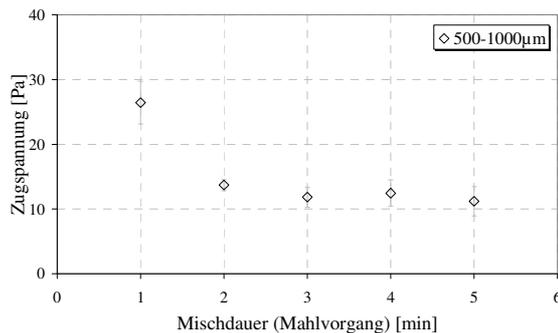


Abb. 5.50: Zugspannung der Mischungen mit fraktioniertem SIPERNAT[®] 22S der Größe 500-1000 µm mit steigender Mischdauer, n=20

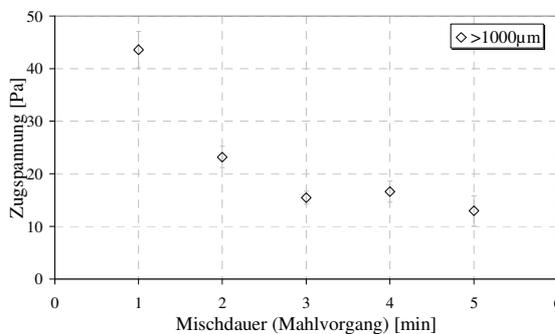


Abb. 5.51: Zugspannung der Mischungen mit fraktioniertem SIPERNAT[®] 22S der Größe >1000 µm mit steigender Mischdauer, n=20

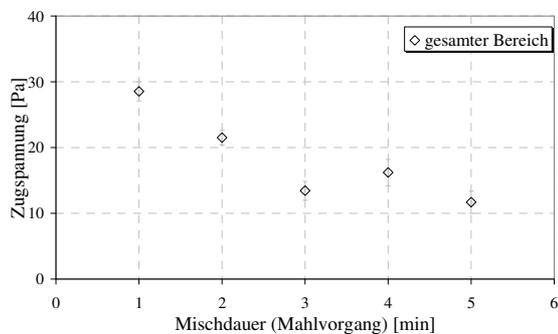


Abb. 5.52: Zugspannung der Mischungen mit unfractioniertem SIPERNAT[®] 22S mit steigender Mischdauer, n=20

Bei niedrigerer Fließregulierungsmittelkonzentration und höheren Agglomeratgrößen weicht jedoch der Verlauf immer mehr von dieser exponentiellen Form ab. Es ist anzunehmen, dass eine eventuelle Zerfallskinetik hier beeinflusst wird von Effekten, die durch die kleinere Agglomeratanzahl bedingt sind. Die Silicaagglomerate scheinen zum Teil nicht ausreichend zur Vermahlung zur Verfügung zu stehen, wodurch sie ungleichmäßiger vermahlen werden.

Konzentration 0,1% (m/m)

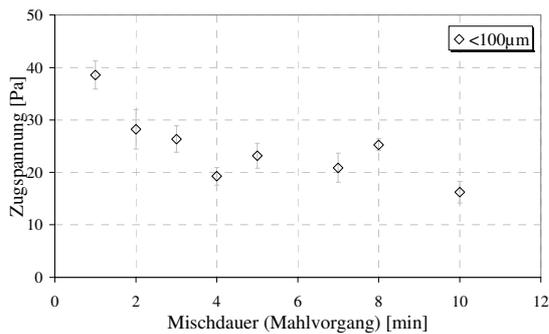


Abb. 5.53: Zugspannung der Mischungen mit fraktioniertem SIPERNAT® 22S der Größe <math><100\mu\text{m}</math> mit steigender Mischdauer, n=20

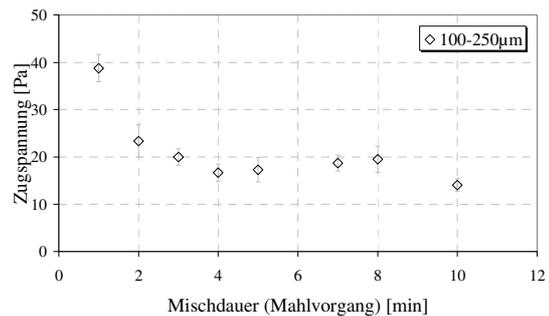


Abb. 5.54: Zugspannung der Mischungen mit fraktioniertem SIPERNAT® 22S der Größe $100-250\mu\text{m}$ mit steigender Mischdauer, n=20

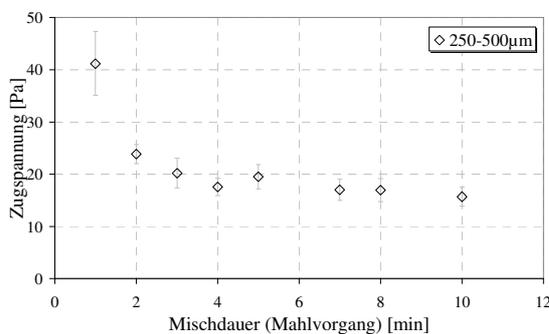


Abb. 5.55: Zugspannung der Mischungen mit fraktioniertem SIPERNAT® 22S der Größe $250-500\mu\text{m}$ mit steigender Mischdauer, n=20

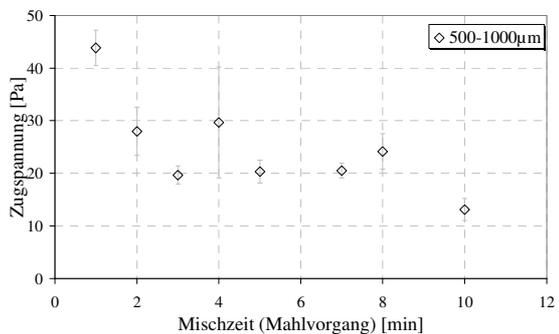


Abb. 5.56: Zugspannung der Mischungen mit fraktioniertem SIPERNAT® 22S der Größe $500-1000\mu\text{m}$ mit steigender Mischdauer, n=20

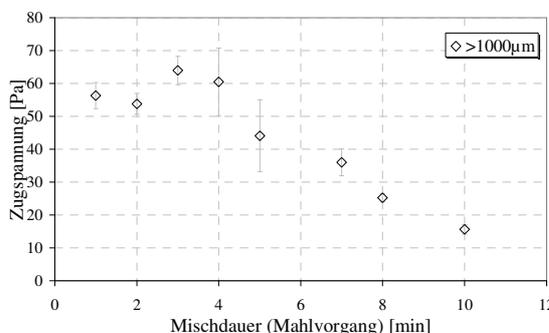


Abb. 5.57: Zugspannung der Mischungen mit fraktioniertem SIPERNAT® 22S der Größe $>1000\mu\text{m}$ mit steigender Mischdauer, n=20

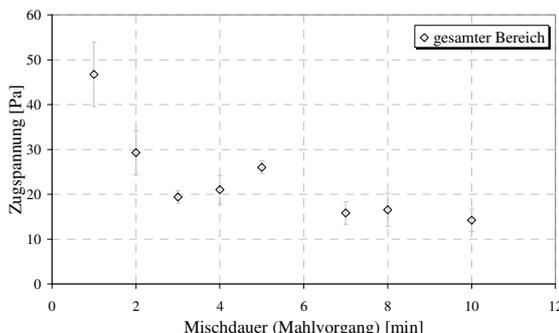


Abb. 5.58: Zugspannung der Mischungen mit unfraktioniertem SIPERNAT® 22S mit steigender Mischdauer, n=20

5.3.8 Zugspannungsergebnisse mit Hoechst Wachs C Micropulver[®]

Hoechst Wachs C Micropulver[®] wurde ausgewählt, um den Einfluss von Fließregulierungsmitteln auf eine weiche Schüttguts substanz zu untersuchen. Es wurde aufgrund seiner Partikelgröße, die vom Hersteller mit 20 μm angegeben wird, für die experimentellen Versuche herangezogen. Diese Teilchengröße ist dem Median der Maisstärkegrößenverteilung von 16 μm ähnlich. Zunächst wurden binäre Mischungen aus Hoechst Wachs C Micropulver[®] und verschiedenen Konzentrationen an hydrophilem SIPERNAT[®] 22S und hydrophobem SIPERNAT[®] D10 hergestellt und deren Zugspannung gemessen.

Dabei wurden anstelle der 0,2% (m/m), die für Maisstärke eingesetzt werden, häufiger gebrauchte Fließregulierungsmittelkonzentrationen von 1 bis 3% (m/m) getestet. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.59 und Abb. 5.60 zusammengefasst. Es ist festzustellen, dass die Werte sich nicht signifikant und allenfalls gering unterscheiden, gleich welche Fließregulierungsmittelkonzentration für die Mischungen verwendet wurde. Auch eine niedrigere

Konzentration von 0,2% (m/m), sowie eine Erhöhung der Mischzeit auf 2 Stunden führte zu keiner signifikanten Fließverbesserung. Dies könnte dadurch begründet sein, dass das Fließregulierungsmittel während des Mischvorgangs nicht genügend zerkleinert wird und somit nicht als Rauigkeit auf der Wachs Oberfläche fungiert. Auch eine erhöhte Mischerdrehzahl von 101 UpM konnte nicht zur Minderung der Pulverkohäsivität, die

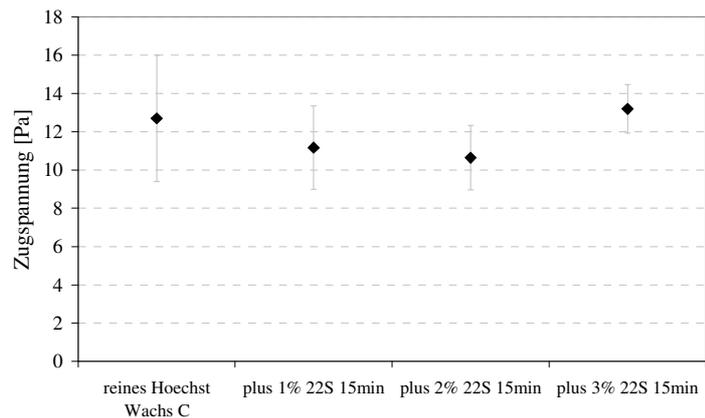


Abb. 5.59: Zugspannung von Höchsth Wachs C Micropulver ohne und mit Zugabe von SIPERNAT[®] 22S in den Konzentrationen 1%, 2% und 3% (m/m), n=20

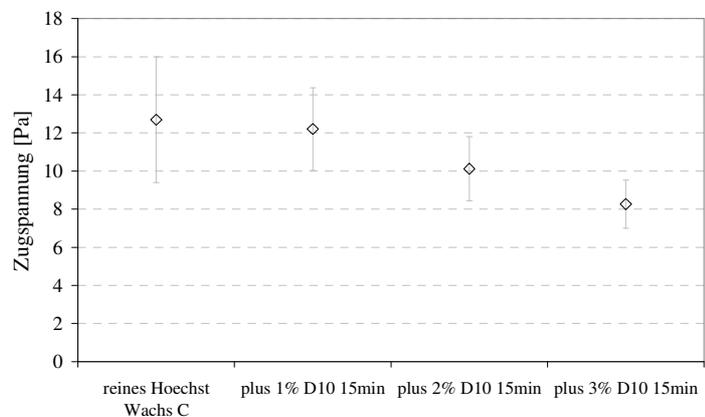


Abb. 5.60: Zugspannung von Höchsth Wachs C Micropulver ohne und mit Zugabe von SIPERNAT[®] D10 in den Konzentrationen 1%, 2% und 3% (m/m), n=20

ohnehin schon sehr niedrig ist, beitragen. Näheren Aufschluss darüber sollen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (vgl. Abschnitt 5.4) liefern.

Einsatz eines Maisstärke- SIPERNAT[®]-Prämixes

Da es offensichtlich durch den Mischvorgang mit Hoechst Wachs C Micropulver[®] nicht zur Vermahlung des SIPERNAT[®] kommt, soll vorzerkleinertes Fließregulierungsmittel auf das Wachs aufgebracht werden. Dies soll mit Hilfe eines so genannten Prämixes erreicht werden. Dazu wird eine Konzentration von 2% (m/m) SIPERNAT[®] zu Maisstärke gegeben und für eine vergleichsweise lange Zeit (24 Stunden) gemischt. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (vgl. Abschnitt 5.4.6) der Stärkekörner beweisen die feine Zerkleinerung der Kieselsäure und deren Verteilung auf der Maisstärkeoberfläche. Dieses Prämix wird anschließend 1:1 für 15 Minuten mit Hoechst Wachs C Micropulver[®] gemischt. Die Zugspannungsergebnisse sind in Abb. 5.61 gezeigt. Die Mischungen D und E stellen die mit SIPERNAT[®] 22S und SIPERNAT[®] D10 gecoatete Maisstärke dar. Die Mischungen Hoechst Wachs C Micropulver[®] 1:1 mit gecoateter Maisstärke werden durch die Buchstaben A und B wiedergegeben. Eine Blindprobe Hoechst Wachs C Micropulver[®] 1:1 mit Maisstärke ohne SIPERNAT[®] findet sich in Mischung C.

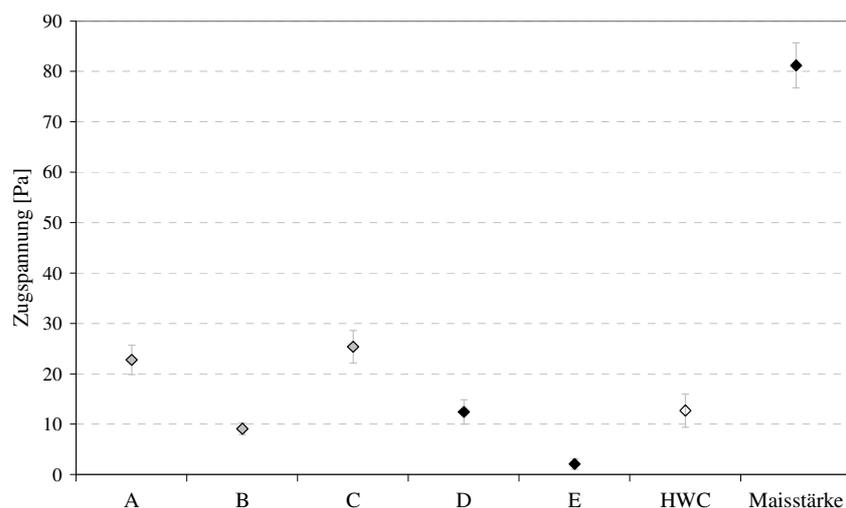


Abb. 5.61: Zugspannungsergebnisse (n=20):

- A 1:1 Hoechst Wachs C – gecoatete Maisstärke (SIPERNAT[®] 22S), Mischzeit 15 min
- B 1:1 Hoechst Wachs C – gecoatete Maisstärke (SIPERNAT[®] D10), Mischzeit 15 min
- C 1:1 Hoechst Wachs C – ungecoatete Maisstärke
- D gecoatete Maisstärke (SIPERNAT[®] 22S, 2 % (m/m), Mischdauer 1 Tag)
- E gecoatete Maisstärke (SIPERNAT[®] D10, 2 % (m/m), Mischdauer 1 Tag)
- HWC reines Hoechst Wachs C Micropulver[®]
- Maisstärke

Es ist festzustellen, dass durch die Zugabe der gecoateten Maisstärke eine Zugspannungsreduktion wahrnehmbar ist. Diese ist allerdings nur für SIPERNAT® D10 signifikant im Vergleich zur Blindprobe C. Ob in diesem Fall wirklich ein Austausch von Kieselsäureadsorbaten zwischen Maisstärke und Hoechst Wachs C Micropulver® stattgefunden hat, müssen wiederum REM-Aufnahmen beweisen. In jedem Fall führt die Zugabe einer gut fließenden Substanz (in diesem Beispiel durch die gecoatete Maisstärke repräsentiert) zu einem schlecht fließenden Schüttgut (hier Hoechst Wachs C Micropulver®) zu einer Verbesserung der ursprünglichen Fließeigenschaften des kohäsiven Materials. Um die Frage zu klären, ob ein schrittweiser Adsorbataustausch des SIPERNAT® D10 von der Maisstärke auf das Wachs vonstatten ging, wurde die Zugspannung nach einer Zumischzeit der gecoateten Maisstärke von 1; 5; 10 und 15 min bestimmt. Die Ergebnisse werden durch Abb. 5.62 veranschaulicht. Die Zugspannung ist bei der niedrigen Mischzeit von 1 min am besten. Danach steigt sie langsam an. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass sich mit zunehmender Mischzeit eine Änderung der Mischung vollzieht, in diesem Fall also ein Adsorbataustausch stattfindet, wodurch sich die Zugspannung der gesamten Mischung leicht verschlechtert.

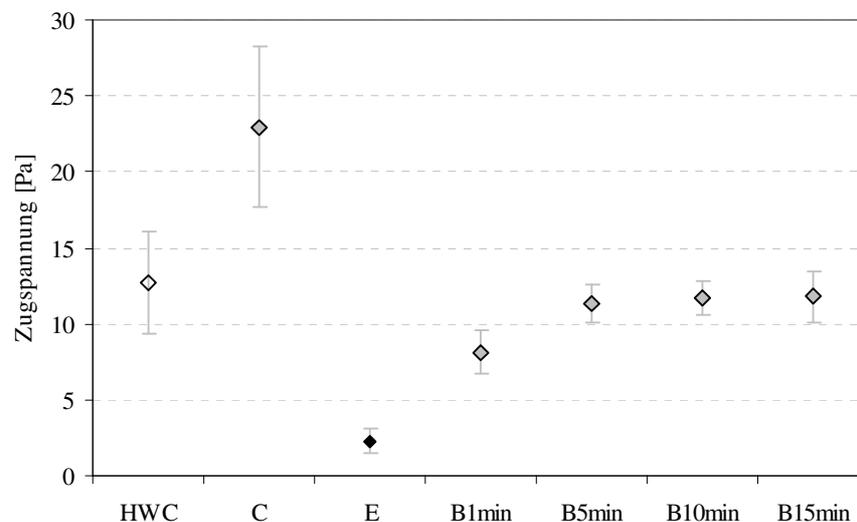


Abb. 5.62: Zugspannungsergebnisse (n=10):

- HWC reines Hoechst Wachs C Micropulver®
- C 1:1 Hoechst Wachs C – ungecoatete Maisstärke
- E gecoatete Maisstärke (SIPERNAT® D10, 2 % (m/m), Mischdauer 1 Tag)
- B1min 1:1 Hoechst Wachs C – gecoatete Maisstärke (SIPERNAT® D10), Mischzeit 1 min
- B5min 1:1 Hoechst Wachs C – gecoatete Maisstärke (SIPERNAT® D10), Mischzeit 5 min
- B10min 1:1 Hoechst Wachs C – gecoatete Maisstärke (SIPERNAT® D10), Mischzeit 10 min
- B15min 1:1 Hoechst Wachs C – gecoatete Maisstärke (SIPERNAT® D10), Mischzeit 15 min

Weiterhin ist nicht direkt offensichtlich, ob es wirklich von Vorteil ist, ein Prämix anzufertigen, also die Maisstärke zuvor mit SIPERNAT[®] zu beschichten. Oder ob es nicht ausreicht, Maisstärkepartikel als Mahlkörperkomponente in die Mischung einzugliedern. Diese Frage soll anhand einer einfachen Versuchsdurchführung geklärt werden. Statt der Vorzerkleinerung mit Hilfe des Prämixes werden ternäre Mischungen bestehend aus Hoechst Wachs C Micropulver[®] und Maisstärke im Verhältnis 1:1 mit einer Konzentration von 1% (m/m) SIPERNAT[®] versetzt. Es wird jeweils für eine Zeit von 1 Tag und 15 min gemischt. Die Zugspannungswerte dieser Mischungen (F für SIPERNAT[®] 22S und G für SIPERNAT[®] D10) werden nun mit den Mischungen A und B aus Abb. 5.61 verglichen. Die Resultate sind in Abb. 5.63 dargestellt.

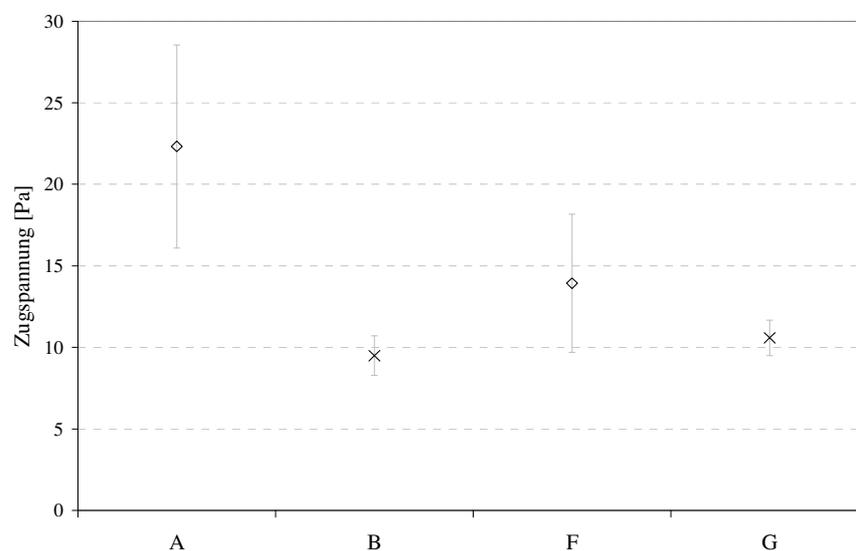


Abb. 5.63: Zugspannungsergebnisse (n=20):

- A 1:1 Hoechst Wachs C – gecoatete Maisstärke (SIPERNAT[®] 22S, Endkonzentration 1%), Mischzeit 15 min
- B 1:1 Hoechst Wachs C – gecoatete Maisstärke (SIPERNAT[®] D10, Endkonzentration 1%), Mischzeit 15 min
- F 1:1 Hoechst Wachs C – Maisstärke (1% SIPERNAT[®] 22S), Mischzeit 1 Tag 15 min
- G 1:1 Hoechst Wachs C – Maisstärke (1% SIPERNAT[®] D10), Mischzeit 1 Tag 15 min

Die Ergebnisse sind überraschend, da man im Falle des SIPERNAT[®] 22S mit Maisstärke als einfachen Mahlkörper eine bessere Zugspannungsreduktion erzielt als durch den Einsatz des Prämixes. Für das hydrophobe SIPERNAT[®] D10 ergibt sich darin allerdings kein Unterschied.

5.4 Oberflächenbelegung und Zugspannung

Zusätzlich zur Zugspannung wird von jeder Mischung die Belegung der Trägermaterialoberfläche nach den Kriterien Adsorbatanzahl und -durchmesser bestimmt. MEYER [135] hat bereits Auswertungen der Oberflächenbelegung am Beispiel von Maisstärke und Polystyrol mit pyrogenen Kieselsäuren, Metalloxiden und Rußprodukten vorgenommen. EBER [147] bestimmte den Adsorbatradius und die -anzahl einiger ausgewählter Fließregulierungsmittel mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM). Repräsentativ für weitere Messreihen werden in Abb. 5.64 bis Abb. 5.78 rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Maisstärkekornoberfläche nach einer Mischdauer von 1 bis 1440 Minuten (entspricht einem Tag) mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 22S gezeigt. Die Zunahme der Adsorbatanzahl lässt sich sehr einfach verfolgen, ebenso wie die immer kleiner werdende Größe der Adsorbate.

Maisstärke als Trägermaterial

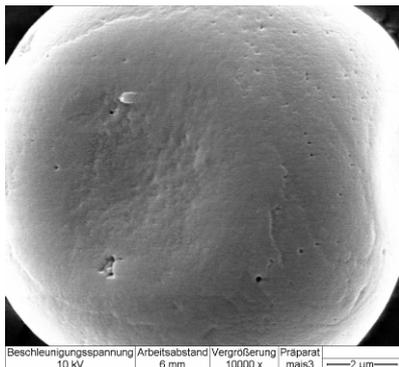


Abb. 5.64: REM-Aufnahme reiner Maisstärke, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

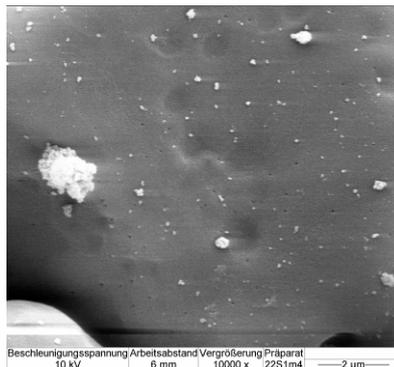


Abb. 5.65: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer 1 min, Mikroskop-Vergröß. 10.000x

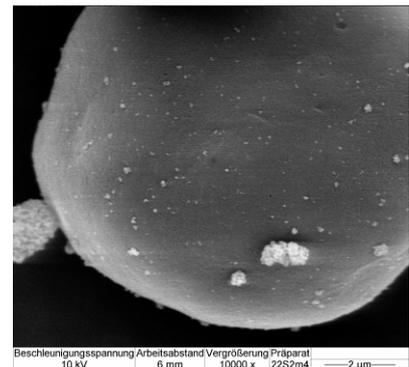


Abb. 5.66: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer 2 min, Mikroskop-Vergröß. 10.000x

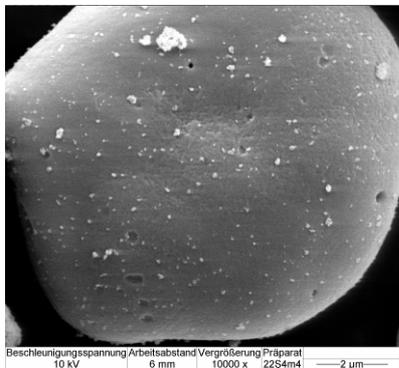


Abb. 5.67: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer 4 min, Mikroskop-Vergröß. 10.000x

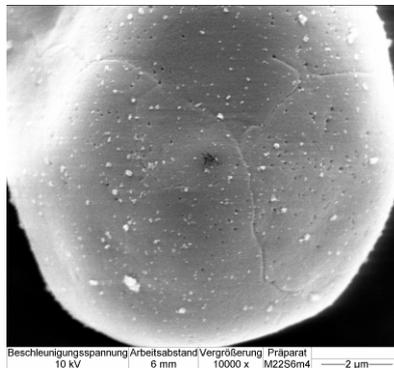


Abb. 5.68: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer 6 min, Mikroskop-Vergröß. 10.000x

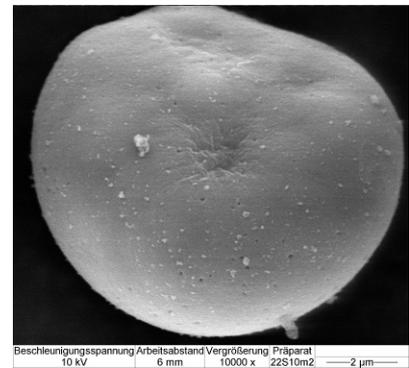


Abb. 5.69: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer 10 min, Mikrosk.-Vergröß. 10.000x

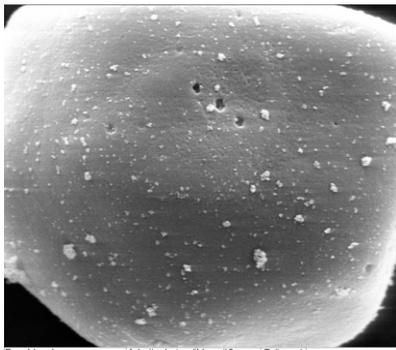


Abb. 5.70: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 22S, Mischdauer 12 min, Mikrosk.-Vergröß. 10.000x

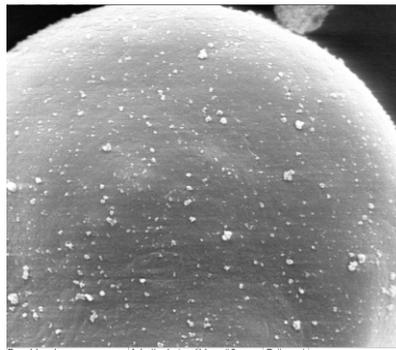


Abb. 5.71: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 22S, Mischdauer 15 min, Mikrosk.-Vergröß. 10.000x

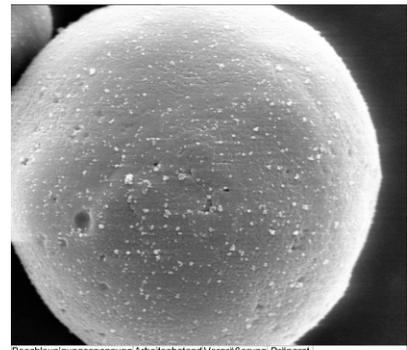


Abb. 5.72: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 22S, Mischdauer 30 min, Mikrosk.-Vergröß. 10.000x

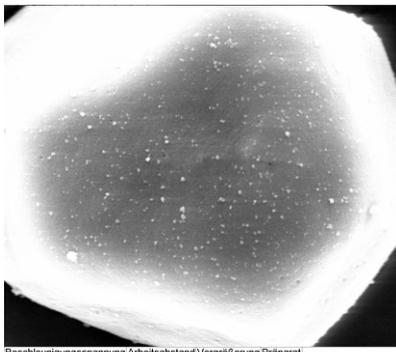


Abb. 5.73: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 22S, Mischdauer 60 min, Mikrosk.-Vergröß. 10.000x

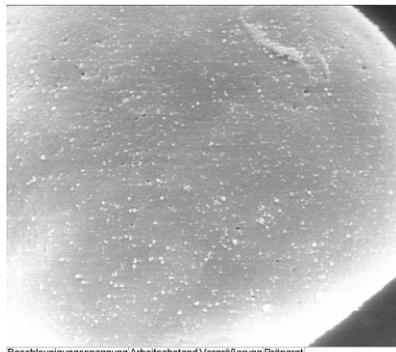


Abb. 5.74: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 22S, Mischdauer 120 min, Mikrosk.-Vergröß. 10.000x

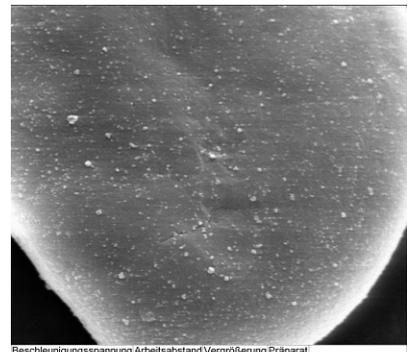


Abb. 5.75: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 22S, Mischdauer 180 min, Mikrosk.-Vergröß. 10.000x

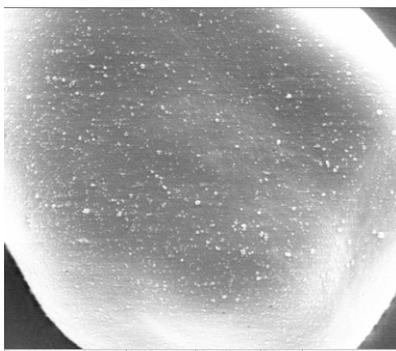


Abb. 5.76: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 22S, Mischdauer 360 min, Mikrosk.-Vergröß. 10.000x

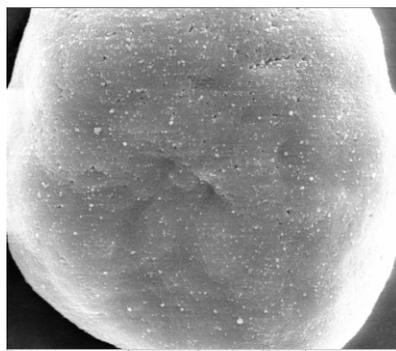


Abb. 5.77: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 22S, Mischdauer 720 min, Mikrosk.-Vergröß. 10.000x

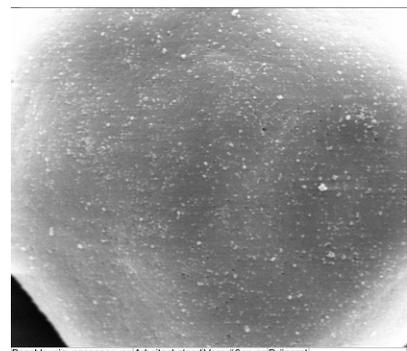


Abb. 5.78: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 22S, Mischdauer 1440 min, Mikro.-Vergröß. 10.000x

Kartoffelstärke als Trägermaterial

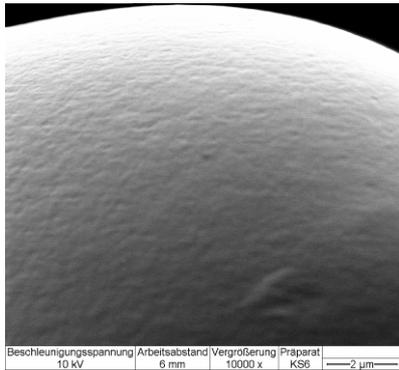


Abb. 5.79: REM-Aufnahme reiner Kartoffelstärke, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

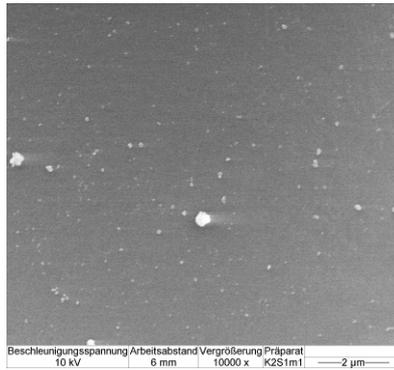


Abb. 5.80: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer 1 min, Mikroskop-Vergröß. 10.000x

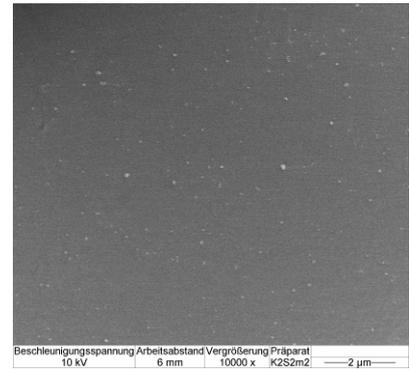


Abb. 5.81: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer 2 min, Mikroskop-Vergröß. 10.000x

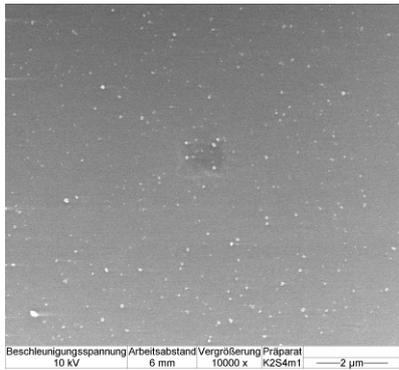


Abb. 5.82: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer 4 min, Mikroskop-Vergröß. 10.000x

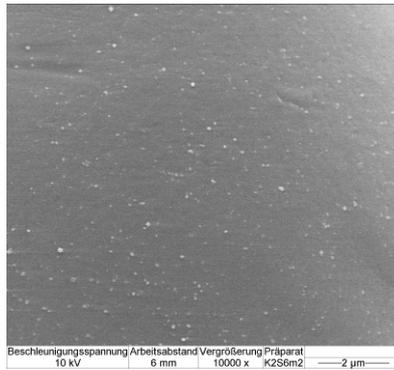


Abb. 5.83: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer 6 min, Mikroskop-Vergröß. 10.000x

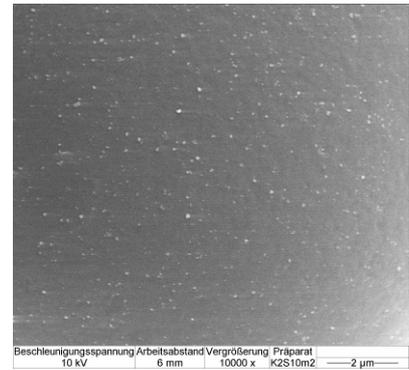


Abb. 5.84: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer 10 min, Mikrosk.-Vergröß. 10.000x

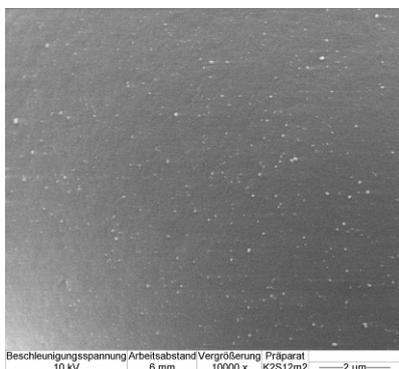


Abb. 5.85: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer 12 min, Mikrosk.-Vergröß. 10.000x

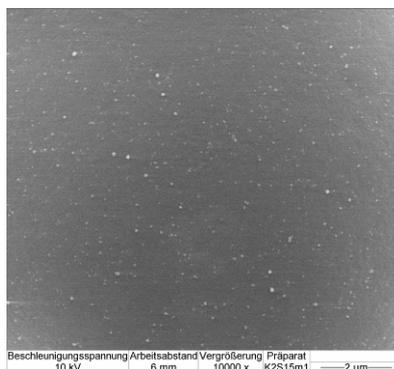


Abb. 5.86: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer 15 min, Mikrosk.-Vergröß. 10.000x

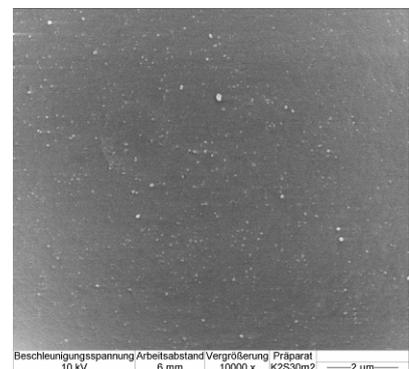


Abb. 5.87: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer 30 min, Mikrosk.-Vergröß. 10.000x

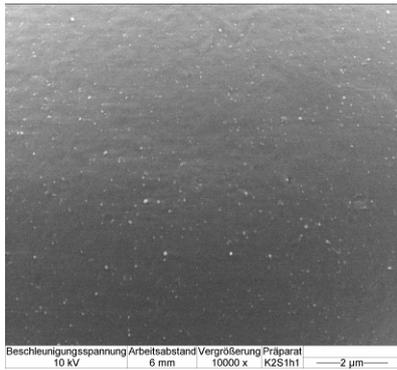


Abb. 5.88: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer **60 min**, Mikro.-Vergröß. 10.000x

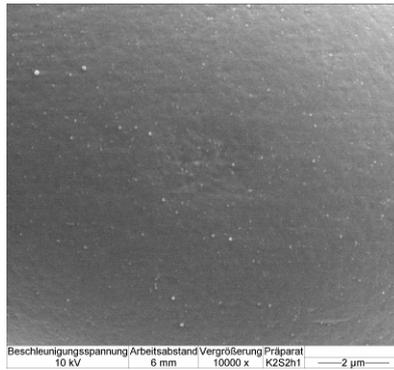


Abb. 5.89: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer **120 min**, Mikro.-Vergröß. 10.000x

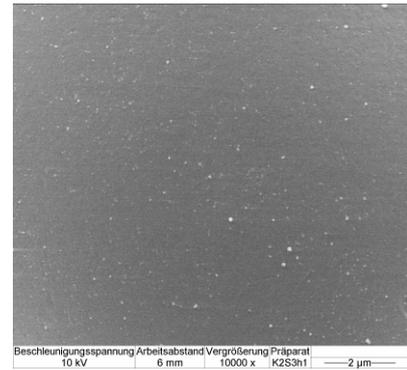


Abb. 5.90: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer **180 min**, Mikro.-Vergröß. 10.000x

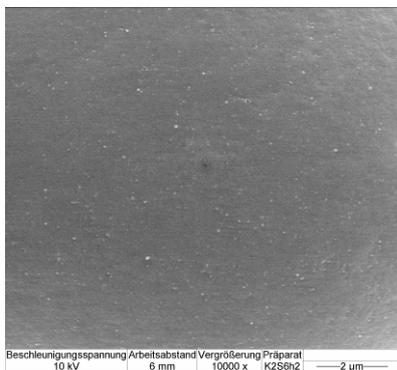


Abb. 5.91: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer **360 min**, Mikro.-Vergröß. 10.000x

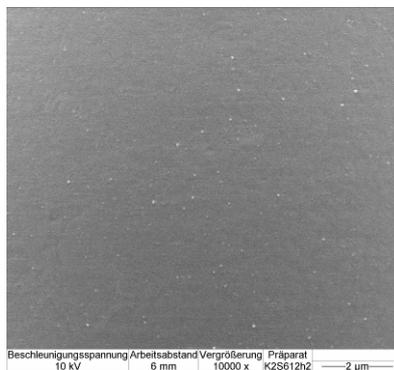


Abb. 5.92: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer **720 min**, Mikro.-Vergröß. 10.000x

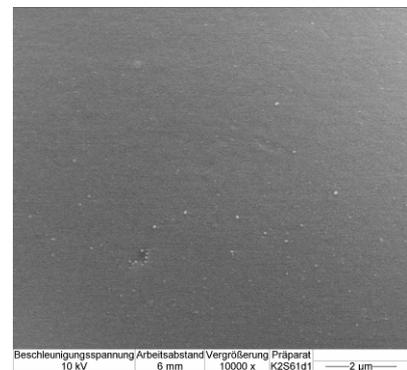


Abb. 5.93: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer **1440 min**, Mikro.-Vergröß. 10.000x

Wie die Abbildungen (Abb. 5.79 bis Abb. 5.93) der 0,01%igen (m/m) SIPERNAT® 22S-Kartoffelstärke-Mischungen zeigen, verfügt die Kartoffelstärke über eine sehr glatte Oberfläche. Die Kieselsäureadsorbate sind hier auch bei niedrigen Mischzeiten kleiner und gleichmäßiger verteilt als auf der Maisstärke. Nach einer Mischzeit von bereits 60 Minuten sind sie nur noch schlecht von der Oberfläche zu unterscheiden. Deshalb wurden die Auswertungen der Adsorbatanzahl und -größe bei Kartoffelstärke nur bis zu einer Mischzeit von 180 Minuten durchgeführt. An dieser Stelle ist es hilfreich, in Erinnerung zu rufen, dass sich schon nach 60minütigem Mischen eine Verschlechterung der Zugspannung einstellte. Die REM-Aufnahmen bekräftigen die Vermutung, dass die Adsorbate hier bereits zu klein sind, um noch fließregulierend wirksam zu werden.

5.4.1 Einteilung der Kieselsäuren nach Adsorbatanzahl und -größe

5.4.1.1 Kieselsäureadsorbate auf der Maisstärkeoberfläche

Abb. 5.94 und Abb. 5.95 illustrieren den Anstieg der Adsorbatanzahl sowie die Änderung des Adsorbatdurchmessers der einzelnen untersuchten SIPERNAT[®]-Typen auf dem Trägermaterial Maisstärke in Abhängigkeit von der Mischdauer.

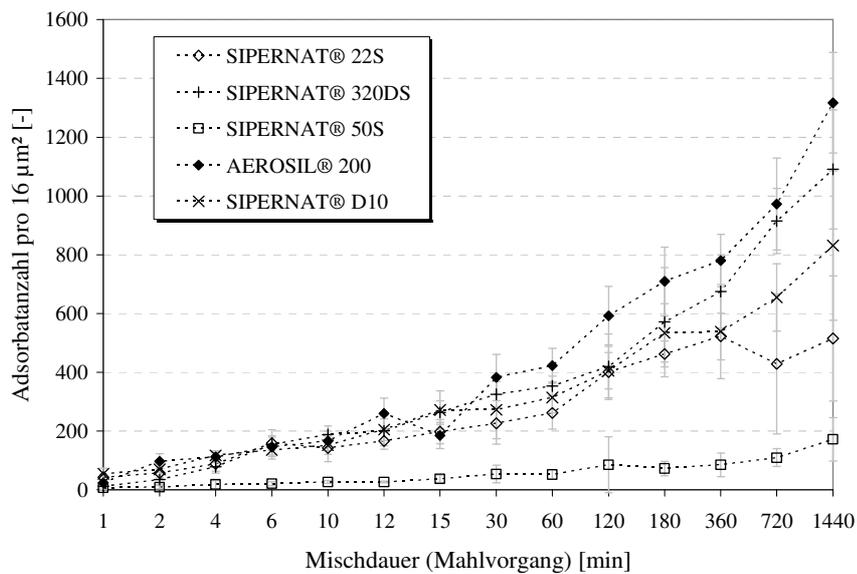


Abb. 5.94: Anzahl der Kieselsäureadsorbate auf der Maisstärke-Oberfläche in Abhängigkeit von der Mischdauer, Konzentration an Fließregulierungsmittel 0,2% (m/m); n=8; Abszisse nicht linear

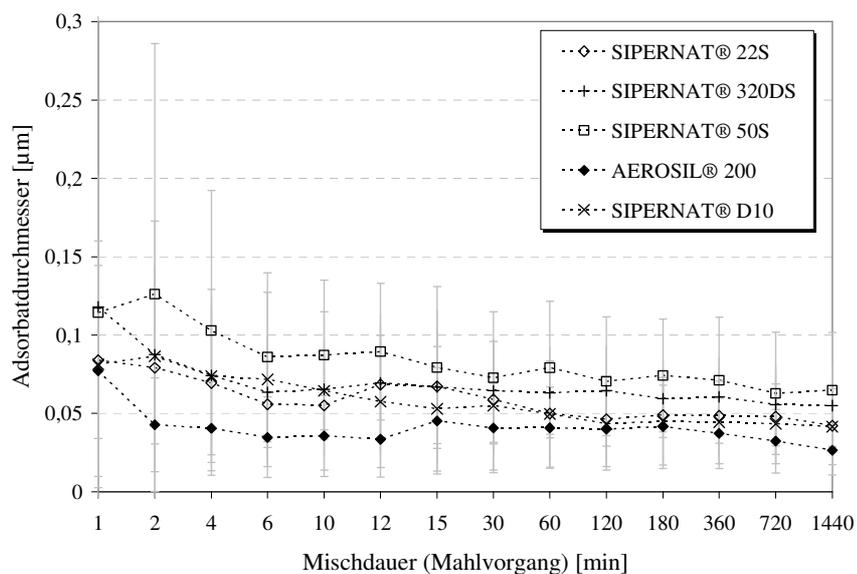


Abb. 5.95: Durchmesser der Kieselsäureadsorbate auf der Maisstärke-Oberfläche in Abhängigkeit von der Mischdauer, Konzentration an Fließregulierungsmittel 0,2% (m/m); n=8; Abszisse nicht linear

Die getesteten Kieselsäuren erreichen eine Belegungsdichte von bis zu 1000 Adsorbaten pro Auszählfeld. Der Durchmesser dieser Adsorbate beträgt dabei zwischen 40 und 80 nm. Dies kommt einem Belegungsgrad von rund 20% der Oberfläche nahe (vgl. Abschnitt 8.3.2). In Abb. 5.97 bis Abb. 5.110 sind REM-Aufnahmen der verschiedenen SIPERNAT[®]-Maisstärke-Mischungen nach einer Mischzeit von jeweils 1, 60 und 720 Minuten abgebildet. Besonders eindrucksvoll wird der Unterschied der Oberflächenbelegung durch die Kieselsäure SIPERNAT[®] 50S deutlich. Diese bildet weniger, aber dafür kompaktere und vor allem größere Adsorbate aus. Die pyrogene Kieselsäure AEROSIL[®] 200 bildet auf Maisstärke die kleinsten und zahlreichsten Rauigkeitserhebungen aus. Vergleicht man die hydrophobe Kieselsäure SIPERNAT[®] D10 mit den hydrophilen Fließregulierungsmitteln, so wird hier deutlich, dass nicht die Adsorbatgröße die bessere Leistungsfähigkeit bewirkt, denn die Adsorbate sind nicht kleiner, sondern eher groß. Stattdessen macht der lipophile Charakter die ausgezeichnete fließregulierende Potenz des Produktes aus.

Mischzeit 1 min

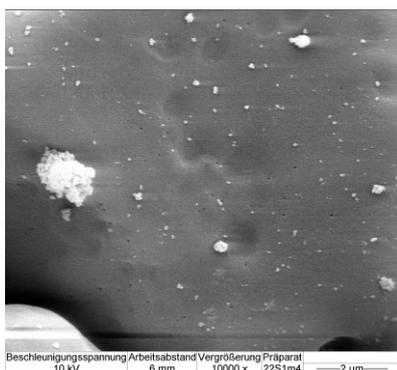


Abb. 5.96: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 22S, Mischd. 1 min, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

Mischzeit 60 min

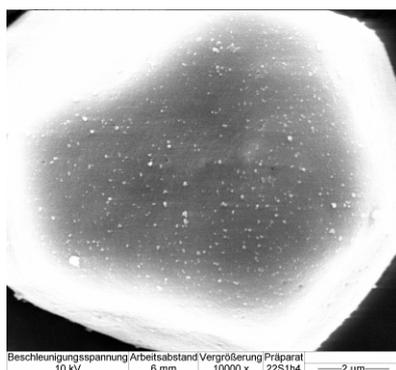


Abb. 5.97: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 22S, Mischd. 60 min, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

Mischzeit 720 min

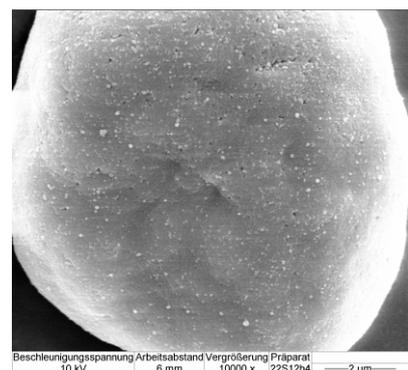


Abb. 5.98: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 22S, Mischd. 720 min, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

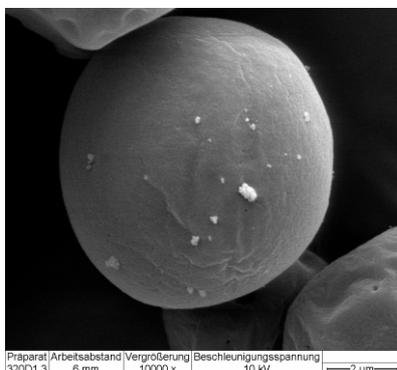


Abb. 5.99: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 320DS, Misch. 1 min, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

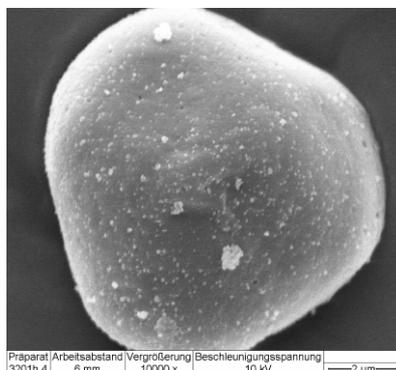


Abb. 5.100: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 320DS, Mischdauer 60 min, Mikr-Vergrößerung 10.000x

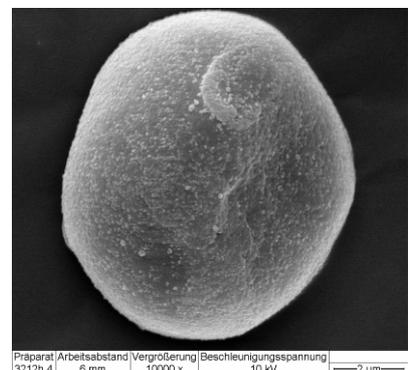


Abb. 5.101: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 320DS, Mischdauer 720 min, Mi-Vergrößerung 10.000x

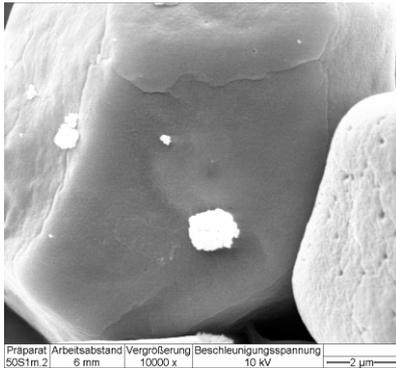
Mischzeit 1 min

Abb. 5.102: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) **SIPERNAT® 50S**, Mischd. 1 min, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

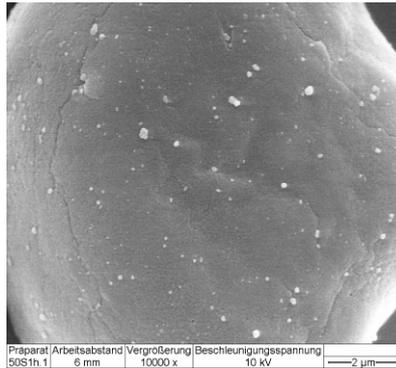
Mischzeit 60 min

Abb. 5.103: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) **SIPERNAT® 50S**, Mischdauer 60 min, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

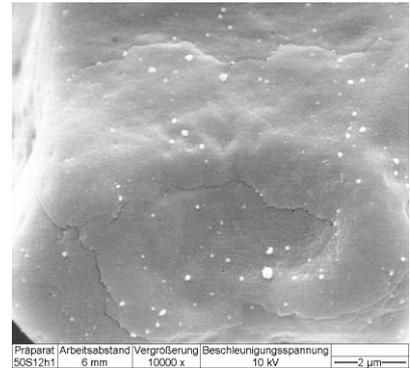
Mischzeit 720 min

Abb. 5.104: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) **SIPERNAT® 50S**, Mischdauer 720 min, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

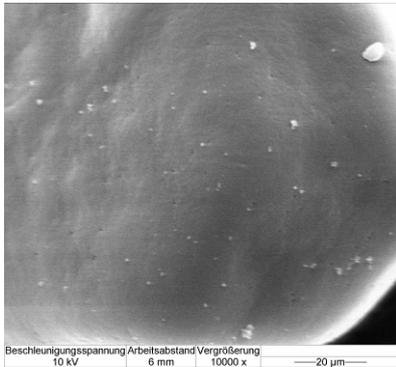


Abb. 5.105: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) **AEROSIL® 200**, Mischdauer 1 min, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

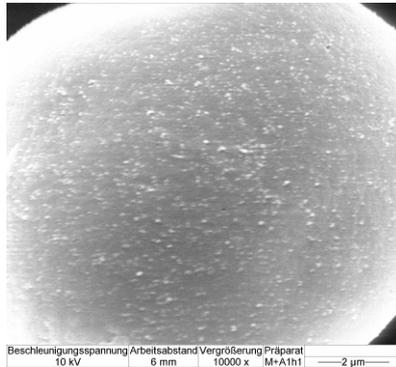


Abb. 5.106: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) **AEROSIL® 200**, Mischdauer 60 min, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

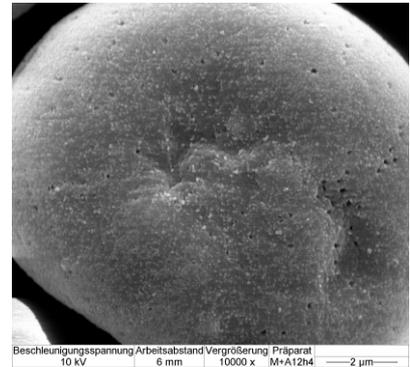


Abb. 5.107: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) **AEROSIL® 200**, Mischdauer 720 min, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

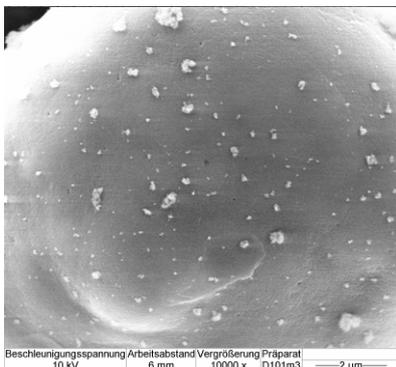


Abb. 5.108: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) **SIPERNAT® D10**, Mischdauer 1 min, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

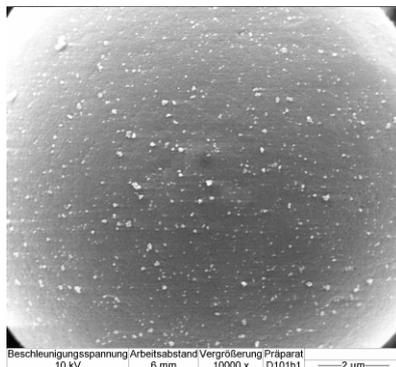


Abb. 5.109: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) **SIPERNAT® D10**, Mischdauer 60 min, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

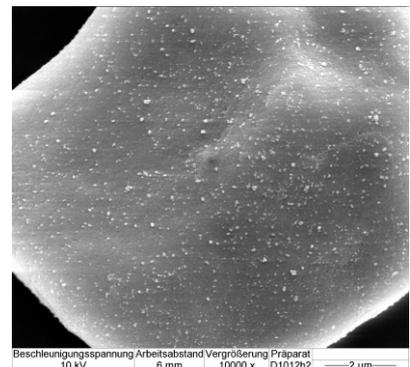


Abb. 5.110: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) **SIPERNAT® D10**, Mischdauer 720 min, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

5.4.1.2 Kieselsäureadsorbate auf der Kartoffelstärkeoberfläche

Die Oberflächenbelegung wird ebenfalls an den Kartoffelstärke-Mischungen untersucht. Die Ergebnisse für Adsorbatanzahl und -durchmesser sind in Abb. 5.111 und Abb. 5.112 dargestellt. Die Fließregulierungsmittel erreichen bei der Kartoffelstärke eine Adsorbatanzahl von bis zu 400 Adsorbaten pro Auszählfeld und einen Durchmesser von rund 20-40 nm. Der maximal erreichte Oberflächenbelegungsgrad liegt dabei bei rund 2% (vgl. Abschnitt 8.3.2).

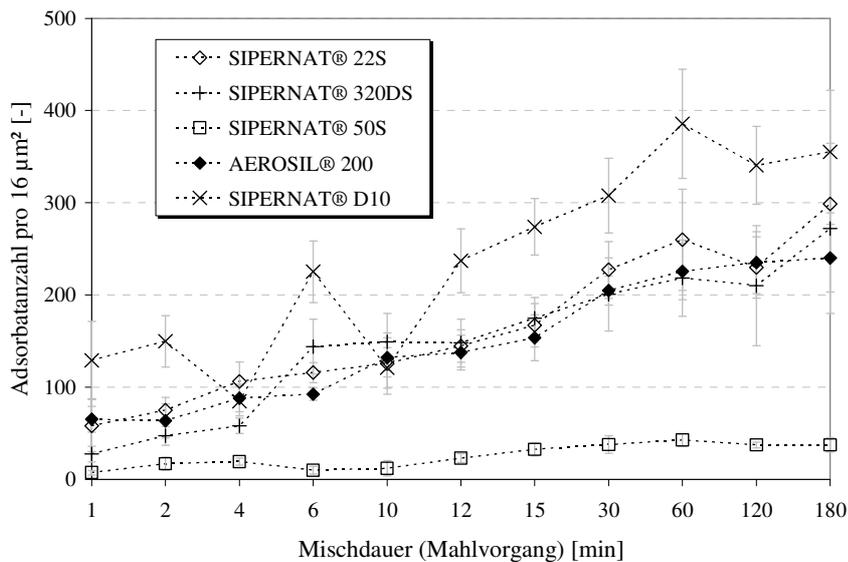


Abb. 5.111: Anzahl der Kieselsäureadsorbate auf der Kartoffelstärke-Oberfläche in Abhängigkeit von der Mischdauer, Konzentration an Fließregulierungsmittel 0,01% (m/m); n=8; Abszisse nicht linear

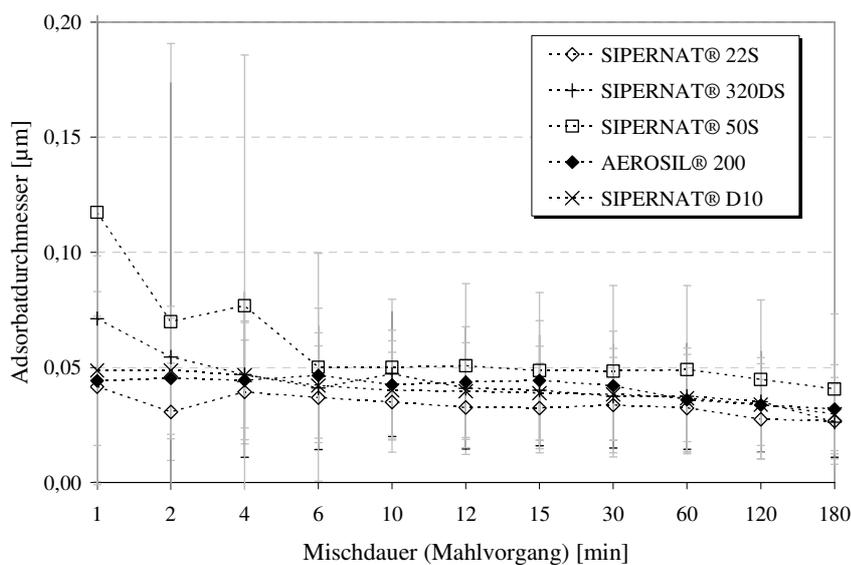


Abb. 5.112: Durchmesser der Kieselsäureadsorbate auf der Kartoffelstärke-Oberfläche in Abhängigkeit von der Mischdauer, Konzentration an Fließregulierungsmittel 0,01% (m/m); n=8; Abszisse nicht linear

Auch hier lassen sich die Ergebnisse mit REM-Aufnahmen veranschaulichen (Abb. 5.114 bis Abb. 5.126). Wieder zeigt SIPERNAT® 50S deutlich weniger und größere Adsorbate auf der Kartoffelstärke-Oberfläche. Dagegen ist die Überlegenheit des AEROSIL® 200 in Verbindung mit Kartoffelstärke nicht zu erkennen.

Mischzeit 1 min

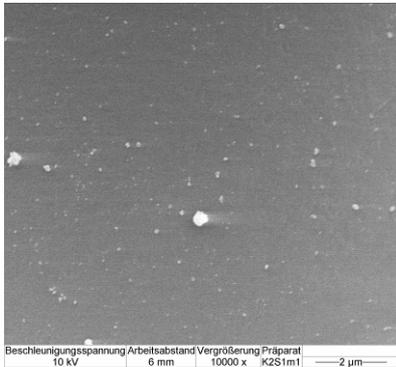


Abb. 5.113: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer 1 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

Mischzeit 60 min

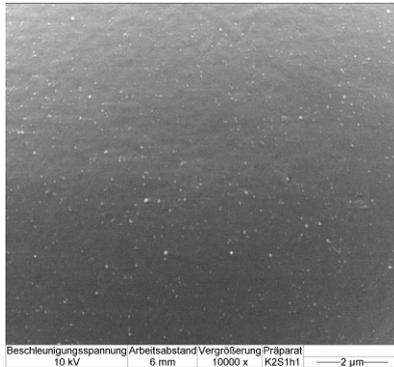


Abb. 5.114: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer 60 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

Mischzeit 720 min

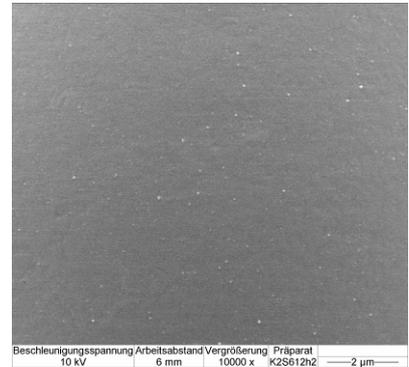


Abb. 5.115: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mischdauer 720 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

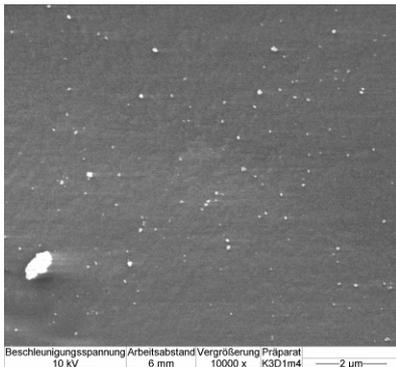


Abb. 5.116: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 320DS, Mischdauer 1 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

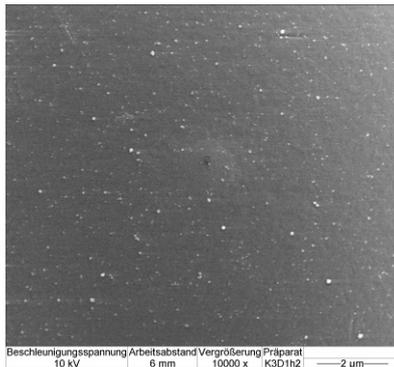


Abb. 5.117: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 320DS, Mischdauer 60 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

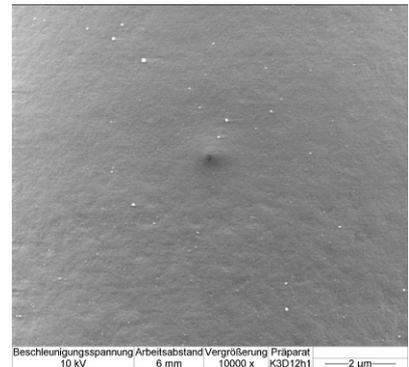


Abb. 5.118: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 320DS, Mischdauer 720 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

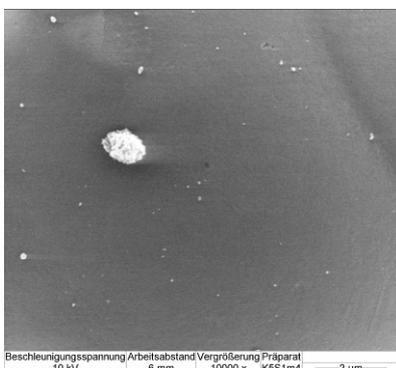


Abb. 5.119: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 50S, Mischdauer 1 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

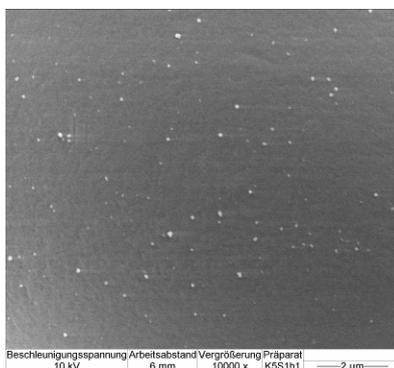


Abb. 5.120: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 50S, Mischdauer 60 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

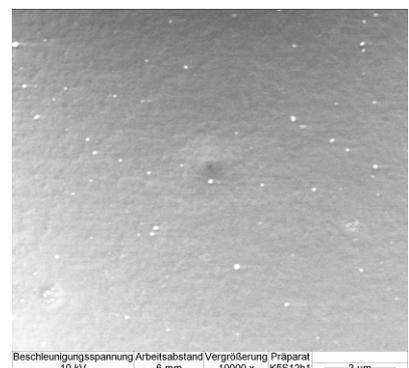


Abb. 5.121: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® 50S, Mischdauer 720 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

Mischzeit 1 min

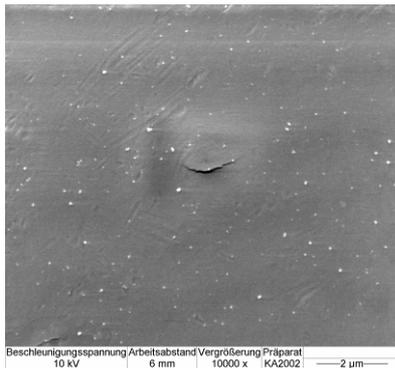


Abb. 5.122: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) AEROSIL® 200, Mischdauer 1 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

Mischzeit 60 min

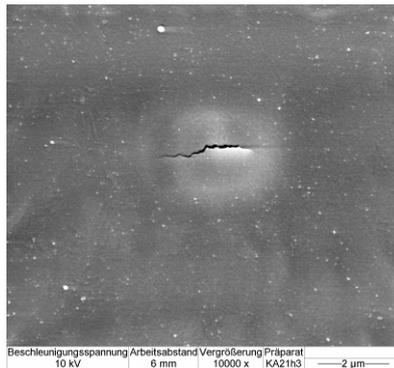


Abb. 5.123: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) AEROSIL® 200, Mischdauer 60 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

Mischzeit 720 min

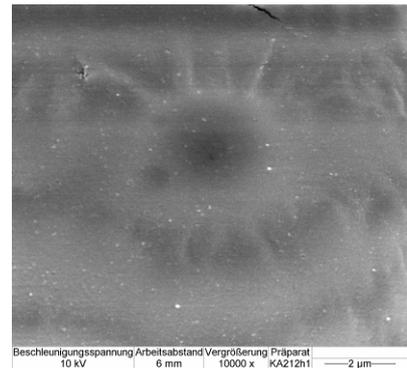


Abb. 5.124: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) AEROSIL® 200, Mischdauer 720 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

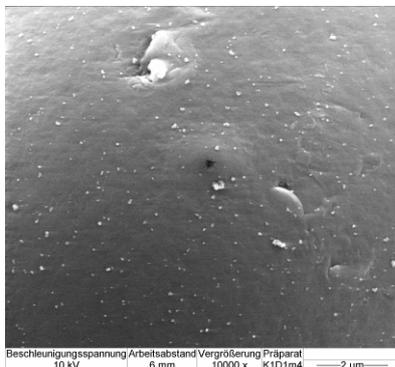


Abb. 5.125: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® D10, Mischdauer 1 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

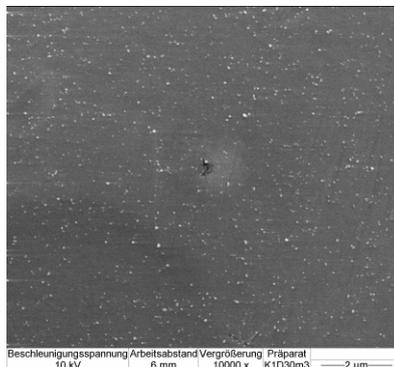


Abb. 5.126: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® D10, Mischdauer 60 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

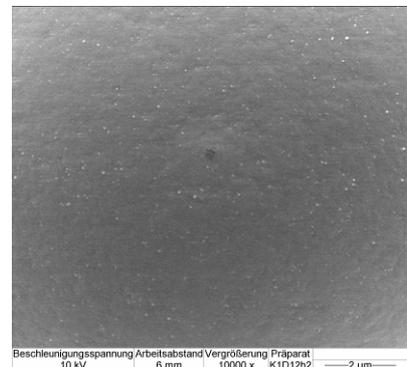


Abb. 5.127: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT® D10, Mischdauer 720 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

5.4.2 Vergleich der Zugspannung und Oberflächenbelegung in Bezug auf die Leistungsfähigkeit der Kieselsäuren

Im Folgenden soll ein Vergleich zwischen dem Effekt des 10minütigen Mischens auf die Zugspannung und auf die Oberflächenbelegung der untersuchten hydrophilen Fällungskieselsäuren SIPERNAT® 22S, 320 DS, 50S, 500LS, der hydrophoben Fällungskieselsäure SIPERNAT® D10 und der pyrogenen Kieselsäure AEROSIL® 200 gestellt werden. Der Anschaulichkeit halber wurde nicht die Adsorbatanzahl auf der Ordinate aufgetragen, sondern die reziproke Adsorbatanzahl, da letztere mit zunehmender Zugspannung wächst und somit ein direkter Vergleich möglich ist. Aus den Abb. 5.128 und Abb. 5.129 ist zu sehen, dass sich die „Rangliste“ der Fließregulierungsmittel sehr ähnlich zu der im Abschnitt 5.3.6 bestimmten Leistungsfähigkeiten der Kieselsäuren (Abb. 5.128 und Abb. 5.129) verhält.

SIPERNAT® 22S, 320DS, D10 und AEROSIL® 200 unterscheiden sich nicht signifikant voneinander. Diese Kieselsäuren bilden die meisten Adsorbate aus. Wobei wiederum zu erwähnen ist, dass die überragende fließregulierende Eigenschaft des SIPERNAT® D10 nicht durch den höchsten Oberflächenbedeckungsgrad zu begründen ist, sondern durch dessen chemische Eigenschaften, wie sich hier sehr schön zeigen lässt. SIPERNAT® 500LS weist eine niedrigere und SIPERNAT® 50S die geringste Adsorbatanzahl auf.

Maisstärke

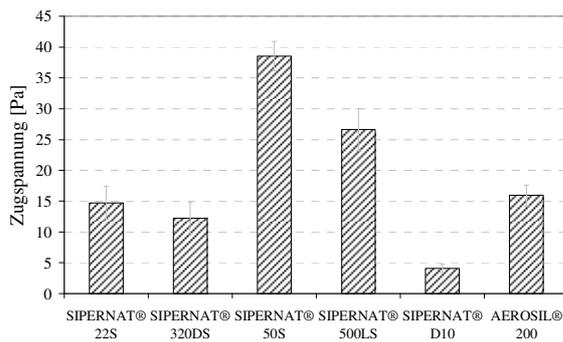


Abb. 5.28: Zugspannungsergebnisse der binären 0,2% (m/m) Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen nach einer Mischdauer von 10 min

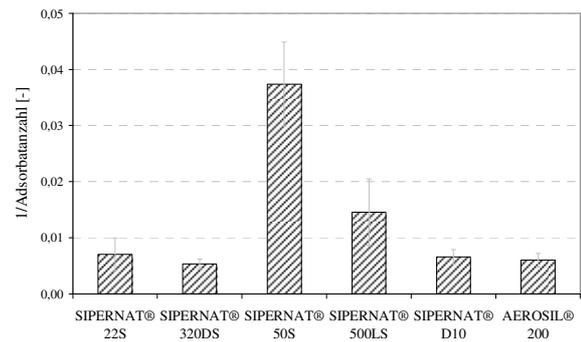


Abb. 5.128: reziproke Adsorbatanzahl der binären 0,2% (m/m) Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen nach einer Mischdauer von 10 min

Kartoffelstärke

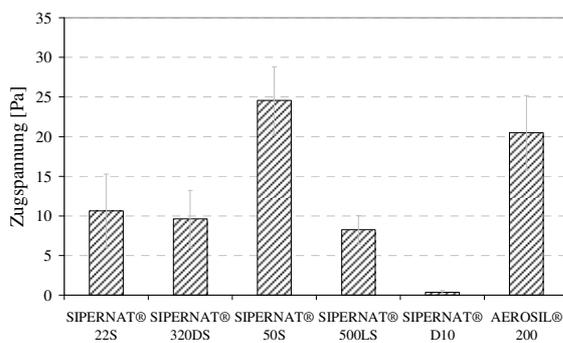


Abb. 5.29: Zugspannungsergebnisse der binären 0,2% (m/m) Kieselsäure-Kartoffelstärke-Mischungen nach einer Mischdauer von 10 min

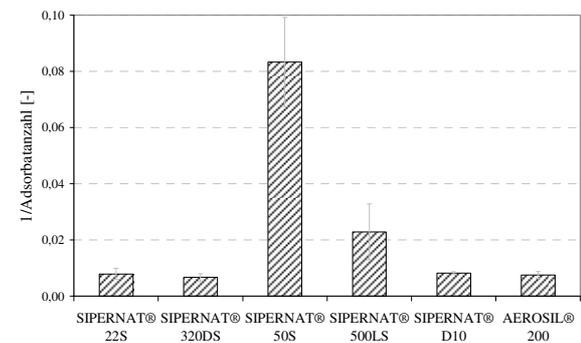


Abb. 5.129: reziproke Adsorbatanzahl der binären 0,2% (m/m) Kieselsäure-Kartoffelstärke-Mischungen nach einer Mischdauer von 10 min

5.4.3 Bedeutung des Vermahlungsgrades der Kieselsäure für die Belegung

Die Zugspannungsergebnisse in Abschnitt 5.3.5 haben gezeigt, dass der Erfolg eines Fließregulierungsmittels in besonderer Weise von dessen Vermahlungsgrad nach der Produktion beeinflusst wird. Die mikroskopische Oberflächenauswertung der Mischungen bestätigt diesen Sachverhalt, wie Abb. 5.130 und Abb. 5.131 belegen. Die Diagramme zeigen, wie die Adsorbatanzahl mit steigendem Vermahlungsgrad in prägnanter Weise zunimmt. Entsprechend nimmt die Größe der Rauigkeiten ab. Dies wird auch sehr anschaulich in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Abb. 5.132 bis Abb. 5.140 deutlich.

5.4.3.1 Kieselsäureadsorbate auf der Maisstärkeoberfläche

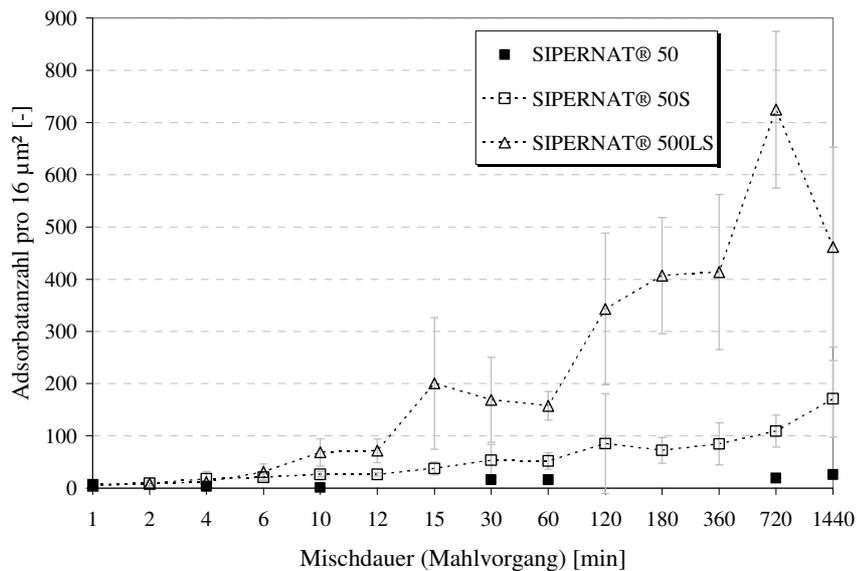


Abb. 5.130: Anzahl der Kieselsäureadsorbate auf der Maisstärke-Oberfläche in Abhängigkeit von der Mischdauer, Konzentration an Fließregulierungsmittel 0,2% (m/m); n=8; Abszisse nicht linear

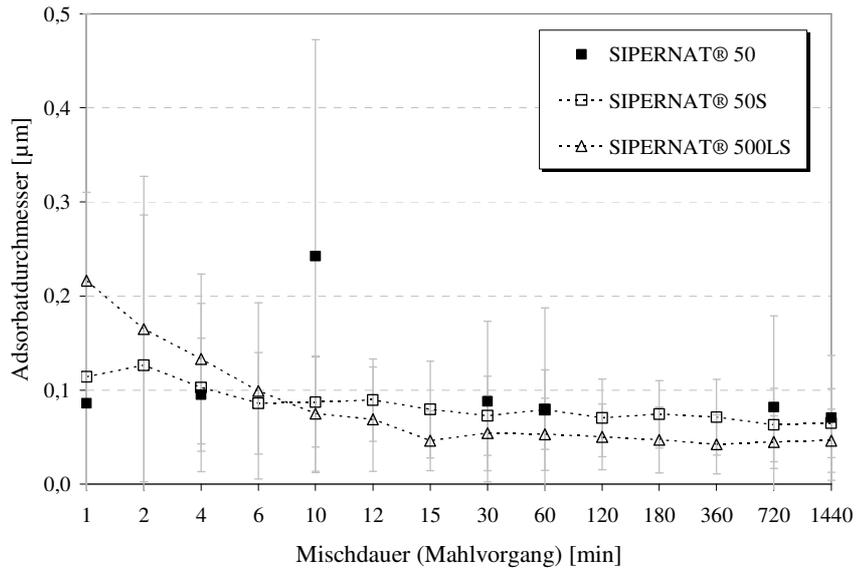


Abb. 5.131: Durchmesser der Kieselsäureadsorbate auf der Maisstärke-Oberfläche in Abhängigkeit von der Mischdauer, Konzentration an Fließregulierungsmittel 0,2% (m/m); n=8; Abszisse nicht linear

Mischzeit 1 min

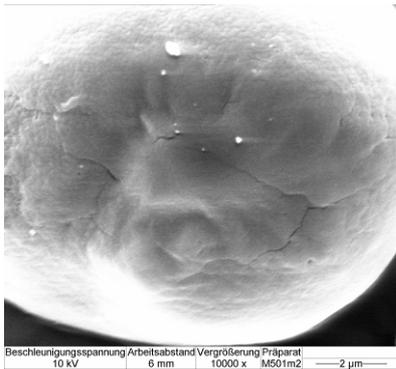


Abb. 5.132: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 50, Mischdauer 1 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

Mischzeit 60 min

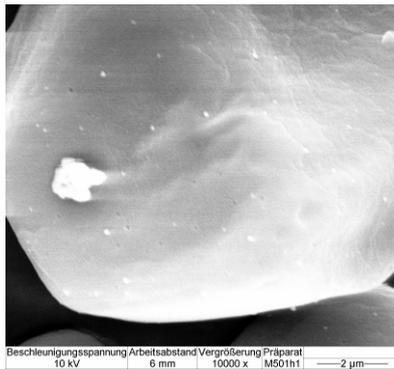


Abb. 5.133: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 50, Mischdauer 60 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

Mischzeit 720 min

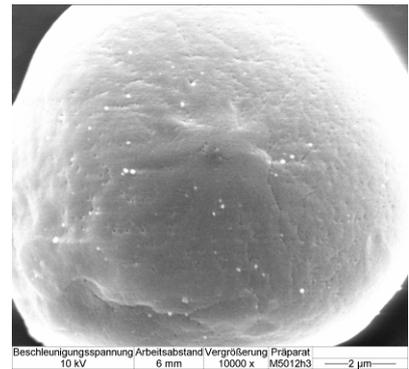


Abb. 5.134: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 50, Mischdauer 720 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

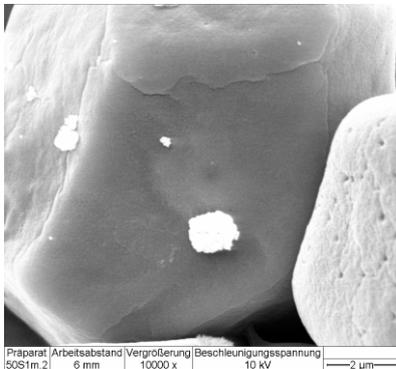


Abb. 5.135: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 50S, Mischdauer 1 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

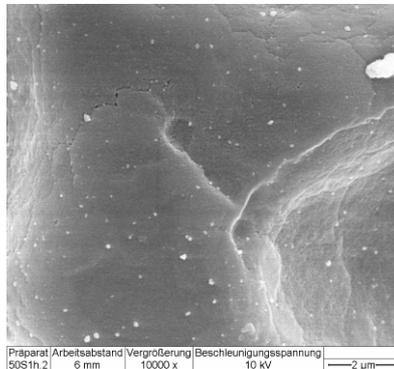


Abb. 5.136: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 50S, Mischdauer 60 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

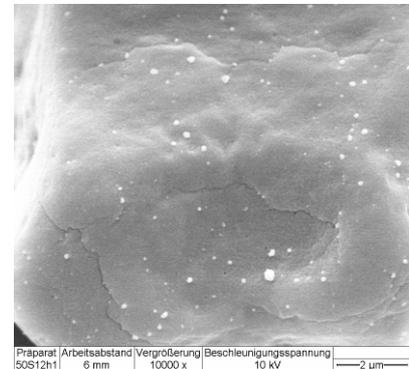


Abb. 5.137: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 50S, Mischdauer 720 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

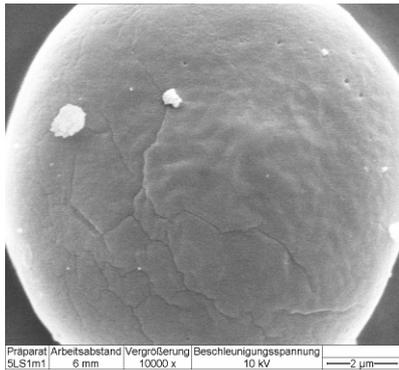


Abb. 5.138: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 500LS, Mischdauer 1 min, Mikr-Vergrößerung 10.000x

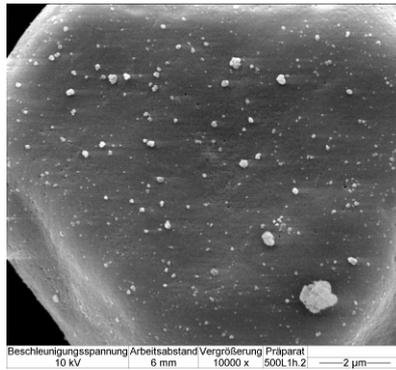


Abb. 5.139: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 500LS, Mischdauer 60 min, Mikr-Vergrößerung 10.000x

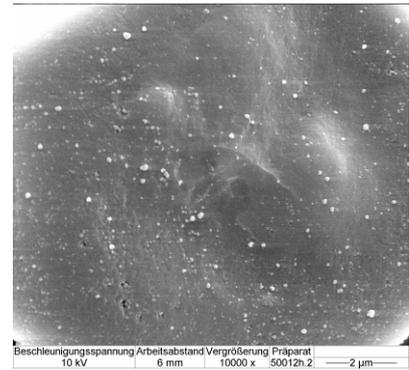


Abb. 5.140: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 500LS, Mischdauer 720 min, M.-Vergrößerung 10.000x

Ebenso wie bei der SIPERNAT® 50-50S-500LS-Reihe die Oberflächenbelegung und damit die fließverbessernde Potenz mit steigendem Vermahlungsgrad zunimmt, wächst auch bei den SIPERNAT®-Typen 22 und 22S deren Wirksamkeit mit der Vorzerkleinerung an. Der Unterschied besteht darin, dass hier die Abweichungen des unvermahlenden SIPERNAT® 22 vom fein vermahlenden 22S noch deutlicher zu Tage treten. Denn SIPERNAT® 22 zeigt keinerlei fließverbessernde Potenz, wogegen SIPERNAT® 22S ein gutes Fließregulierungsmittel darstellt. Dies zeigt sich auch anhand der REM-Aufnahmen der Abb. 5.141 bis Abb. 5.143. Mit SIPERNAT® 22 finden sich so gut wie keine Adsorbate auf der Maistärkeoberfläche.

Mischzeit 1 min

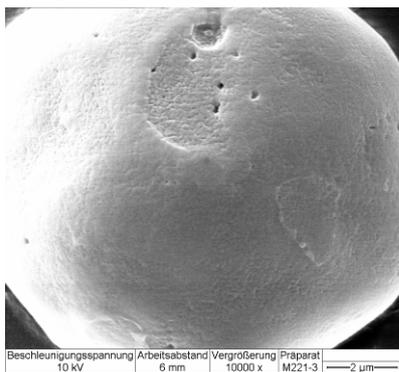


Abb. 5.141: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 22, Mischdauer 1 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

Mischzeit 60 min

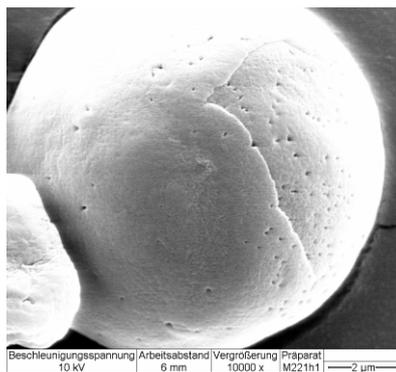


Abb. 5.142: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 22, Mischdauer 60 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

Mischzeit 720 min

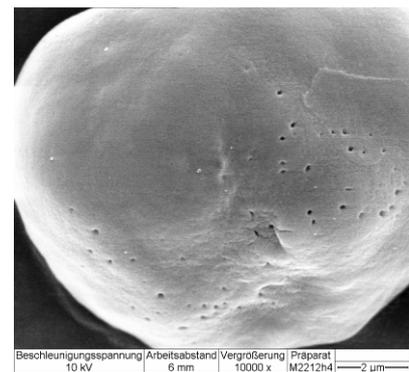


Abb. 5.143: REM-Aufnahme von Maisstärke mit 0,2% (m/m) SIPERNAT® 22, Mischdauer 720 min, Mikr.-Vergrößerung 10.000x

5.4.3.2 Kieselsäureadsorbate auf der Kartoffelstärkeoberfläche

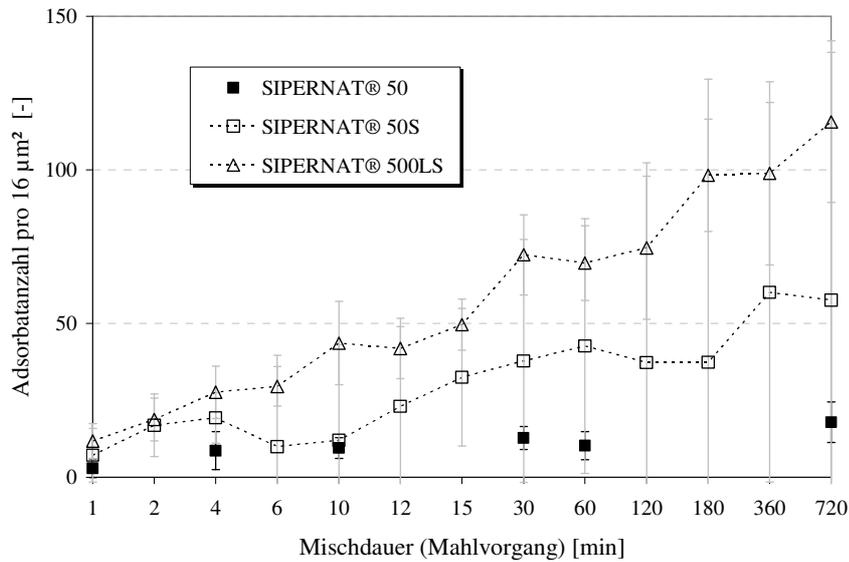


Abb. 5.144: Anzahl der Kieselsäureadsorbate auf der Kartoffelstärke-Oberfläche in Abhängigkeit von der Mischdauer, Konzentration an Fließregulierungsmittel 0,01% (m/m); n=8; Abszisse nicht linear

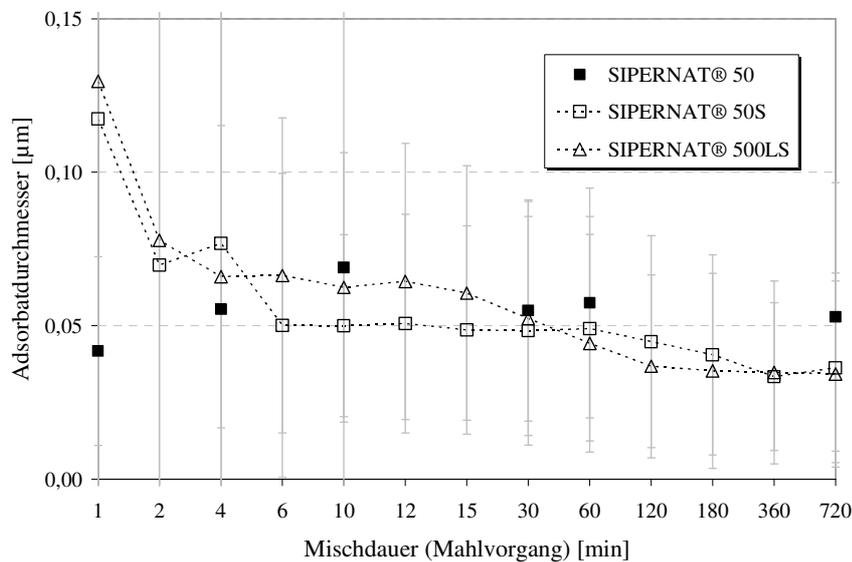


Abb. 5.145: Agglomeratdurchmesser der Kieselsäureadsorbate auf der Kartoffelstärke-Oberfläche in Abhängigkeit von der Mischdauer, Konzentration an Fließregulierungsmittel 0,01% (m/m); n=8; Abszisse nicht linear

Wie die Abb. 5.144 und Abb. 5.145 sowie die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Kartoffelstärkeoberfläche belegen, verhält es sich mit Kartoffelstärke als Trägermaterial ähnlich wie mit Maisstärke. Hier wird wieder deutlich, dass die Adsorbatanzahl mit

steigendem Vermahlungsgrad wächst, wogegen der Durchmesser der Adsorbate abnimmt, wie an der SIPERNAT[®]-Reihe 50, 50S und 500LS beobachten werden kann. Das unvermahlene Produkt SIPERNAT[®] 22 eignet sich in keinster Weise als Fließregulierungsmittel, da es keine Adsorbate bildet, wogegen SIPERNAT[®] 50 wenigstens einige wenige Rauigkeiten auf der Kartoffelstärkeoberfläche aufweist.

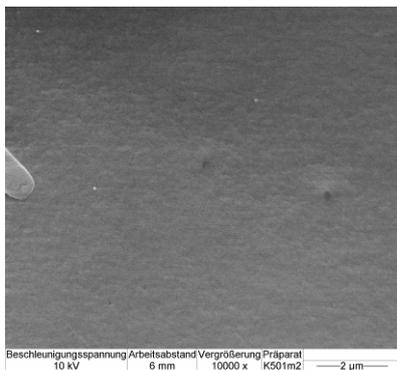


Abb. 5.146: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT[®] 50, Mischdauer 1 min, Mik.-Vergrößerung 10.000x

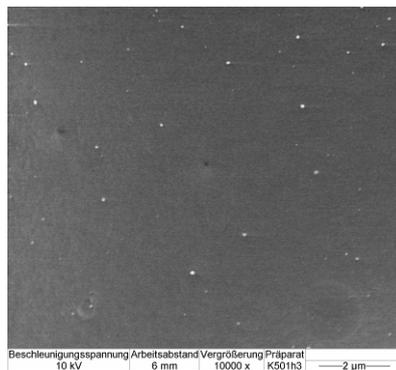


Abb. 5.147: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT[®] 50, Mischdauer 60 min, M.-Vergrößerung 10.000x

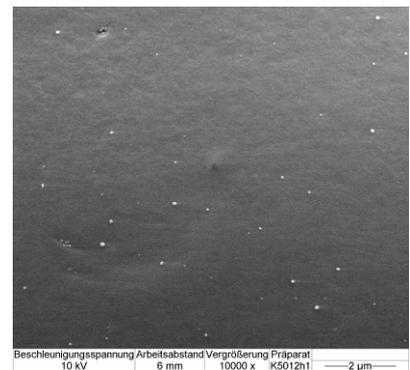


Abb. 5.148: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT[®] 50, Mischdauer 720 min, M.-Vergrößerung 10.000x

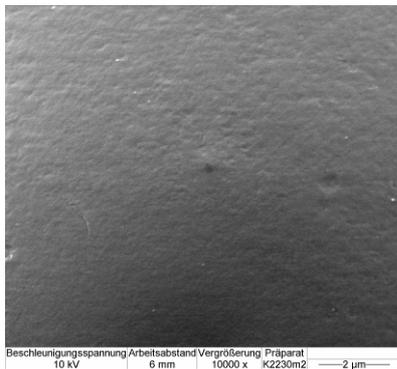


Abb. 5.149: REM-Aufnahme von Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) SIPERNAT[®] 22, Mischdauer 30 min, M.-Vergrößerung 10.000x

5.4.4 Oberflächenbelegungsmodell in Abhängigkeit von der Trägerpartikelgröße

Die Größe der Adsorbate bestimmt in entscheidender Weise die Haftkraft zwischen den Trägermaterialpartikeln, wie bereits in Abschnitt 2.5.1 ausführlich beschrieben.

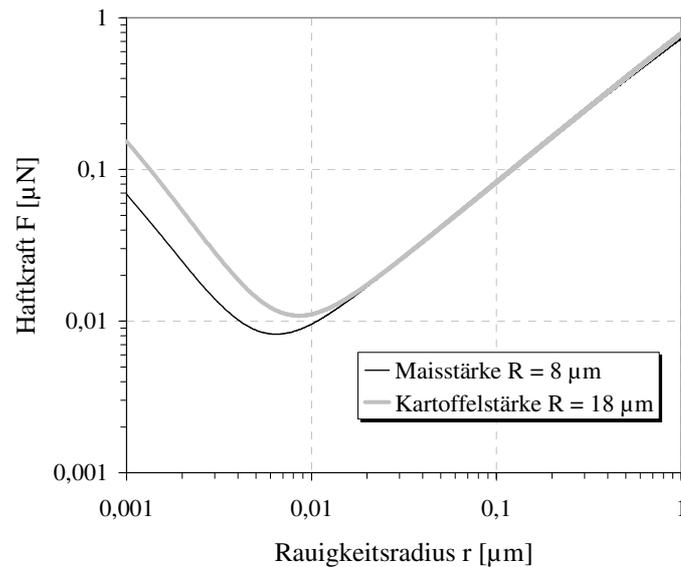


Abb. 5.150: VAN-DER-WAALS-Haftkraft zweier Maisstärke- bzw. Kartoffelstärke-Kugeln mit $R = R_1 = R_2 = 8 \mu\text{m}$ bzw. $18 \mu\text{m}$ und $H = H_0 = 0,4 \text{ nm}$ in Abhängigkeit vom Radius der kugelförmigen Rauigkeit, Sandwich-Modell

Wie Abb. 5.150 zeigt, erreicht die Haftkraft F_{vdw} für Maisstärke das Minimum bei einem Rauigkeitsradius von $r_{\text{min}} = 6 \text{ nm}$, bei Kartoffelstärke liegt der optimale Rauigkeitsradius zur Haftkraftreduktion bei $r_{\text{min}} = 8 \text{ nm}$ (Berechnung siehe Anhang Abschnitt 8.2.1). Wird dieser optimale Radius unterschritten, so nimmt die Haftkraft wieder zu, da in diesem Bereich der Einfluss der Rauigkeit vernachlässigbar klein wird und wieder die Anziehungskraft zwischen den beiden Trägerpartikeln dominiert. Bei Kartoffelstärke kann dieser optimale Radius durchaus unterschritten werden. Die ermittelten Adsorbatradien sind hier mit durchschnittlich $r = 10\text{-}20 \text{ nm}$ kleiner als auf Maisstärke ($r = 20\text{-}40 \text{ nm}$), weil durch die größeren Kartoffelstärkepartikel ein höherer Mahleffekt erzielt wird. Da es bei längeren Mischzeiten neben der Abnahme des Durchmessers wohl auch zu einer Abflachung der Adsorbate kommt, ist hiermit der frühe Wiederanstieg der Zugspannung bei Kartoffelstärke schon nach einer Mischdauer von circa 60 Minuten erklärbar. Denn die Abnahme der Dimension, die in den Raum

hineinragt, erscheint ausgeprägter als diejenige, welche sich horizontal zur Trägerpartikeloberfläche befindet.

Neben der Größe der Fließregulierungsmitteladsorbate wird die Haftkraft ebenfalls durch die Anzahl der auf der Trägermaterialoberfläche haftenden Agglomerate beeinflusst. Diese bestimmt den Abstand zwischen den einzelnen Adsorbaten und legt somit fest, ob es zu Träger-Träger-, Träger-Adsorbat-Träger- oder Träger-Adsorbat-Adsorbat-Träger-Kontakten kommt. Von Interesse ist weiterhin der prozentuale Anteil der Kieselsäurezugabe, der auf der Oberfläche adsorbiert wird. Denn besonders bei kurzen Mischzeiten finden sich neben adsorbierten auch nicht adsorbierte Kieselsäureagglomerate in der Mischung. Dieser nicht adsorbierte Anteil lässt sich durch die Kenntnis der Adsorbatanzahl, -form und -größe rechnerisch kalkulieren.

Tab. 5.7: Oberfläche der Maisstärke und der Kartoffelstärke

	Berechnete Gesamtoberfläche [m ² /g] (siehe Anhang Abschnitt 8.2.2.1)	BET-Oberfläche [m ² /g] aus [121]
Maisstärke	0,25	0,41-0,43
Kartoffelstärke	0,12	0,11

In Tab. 5.7 sind die berechneten sowie die BET-Oberflächen für Maisstärke und Kartoffelstärke aufgeführt. Die theoretische Masse an Fließregulierungsmittel m_{FRM} , die für eine monopartikuläre, dichteste Belegung der gesamten Trägermaterialoberfläche nötig wäre, berechnet sich nach Gleichung (5.3) (Herleitung siehe Abschnitt 8.2.4) mit $m_{Träger}$, $\rho_{Träger}$ und R als Masse, Feststoffdichte und Radius des Trägermaterials sowie ρ_{FRM} und r als Dichte und Primärpartikelradius des Fließregulierungsmittels:

$$m_{FRM} = \frac{2\pi r \cdot m_{Träger} \cdot \rho_{FRM}}{\sqrt{3} \cdot \rho_{Träger} \cdot R} \quad (5.3)$$

Für Maisstärke ergäbe sich daraus ein Massebedarf von 0,31 g Fließregulierungsmittel pro 100 g Mischung. Für Kartoffelstärke wären ungefähr 0,14 g zur vollständigen Bedeckung nötig (Rechnung siehe Abschnitt 8.2.4). Eine flächendeckende Oberflächenbelegung ist für den Rauigkeitseffekt jedoch gar nicht erwünscht, ja sogar kontraproduktiv. Geht man von einer durchschnittlichen Primärpartikelgröße der Kieselsäuren von 10 nm aus und legt den Berechnungen eine monopartikuläre, hexagonale Belegung zugrunde, so ergäbe sich aus 0,2%

(m/m) Fließregulierungsmittelzugabe ein Bedeckungsgrad für Maisstärke von maximal 65% (bzw. 39% mit dem Literatur-BET-Wert). Für Kartoffelstärke ergibt sich mit einer Silicazugabe von 0,01% (m/m) eine maximale Oberflächenbelegung von nur 7%, was bei Betrachtung der mikroskopischen Aufnahmen durchaus plausibel erscheint.

Der berechnete, tatsächlich auf der Oberfläche adsorbierte Anteil des Fließregulierungsmittels liegt zum Teil weit unter dem Betrag der Zugabe. Die entsprechenden Daten finden sich im Anhang Abschnitt 8.2.5.

Von besonderem Interesse ist der Vergleich der Oberflächenbelegungsstruktur zwischen Modellrechnung und experimentell ermittelten Werten. Denn hiermit kann eine Aussage darüber getroffen werden, ob der Belegungsgrad, der durch Größe, Anzahl und Abstand der Fließregulierungsmitteladsorbate bestimmt ist, für eine Vergrößerung des Haftabstands zwischen den Schüttgutpartikeln und eine damit verbundene Reduktion der interpartikulären Haftkräfte überhaupt ausreicht. Für diese Betrachtungen wird das 3-Rauigkeiten-Modell nach MEYER [135] (vgl. 2.5.1) herangezogen. Danach lässt sich der **Abstand** x zwischen den einzelnen Adsorbaten nach den Gleichungen (5.4) und (5.5) berechnen, sofern die Größe der Agglomerate bekannt ist.

$$x = 2x_1 \quad (5.4)$$

mit

$$x_1 = \frac{1}{2} \sqrt{3} \cdot \sqrt{(R+r)^2 - (R+h)^2} - r \quad (5.5)$$

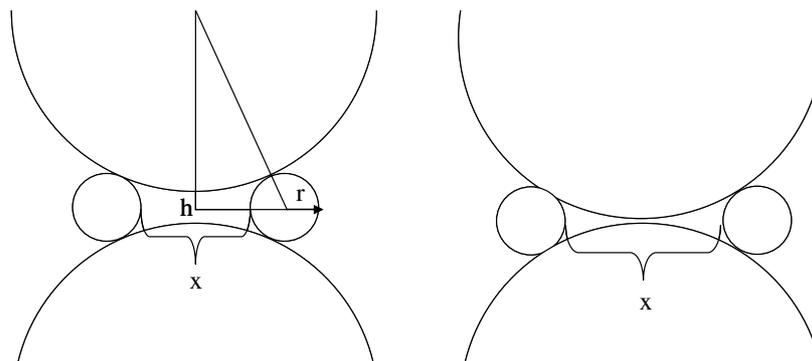


Abb. 5.151: Schematische Darstellung zum Kontaktabstand zweier großer Kugeln in Abhängigkeit vom Radius dreier Rauigkeiten (3-Rauigkeiten-Modell nach MEYER [135])

Ist der Abstand x zwischen den Rauigkeiten klein, so rücken die großen Schüttgutpartikel vermehrt auseinander. Je weiter die Adsorbate jedoch voneinander entfernt liegen, desto kleiner wird der Abstand $2h$ zwischen den großen Trägerpartikeln. Es soll nun der **Grenzfall** betrachtet werden, bei dem sich die beiden Trägerpartikel, wie in Abb. 5.151 rechts

schematisch dargestellt, gerade berühren ($2h = H_0 = 0,4 \text{ nm}$). In diesem Zustand ist der Abstand x zwischen den Fließregulierungsmitteladsorbaten bereits zu groß, als dass die Silica noch einen positiven Einfluss auf die Haftkraft ausüben könnte. Die Abhängigkeit zwischen dem Rauigkeitsradius r und dem Adsorbatabstand x ist für den Extremfall einer Berührung mit $2h = 0,4 \text{ nm}$ in Abb. 5.152 aufgezeigt.

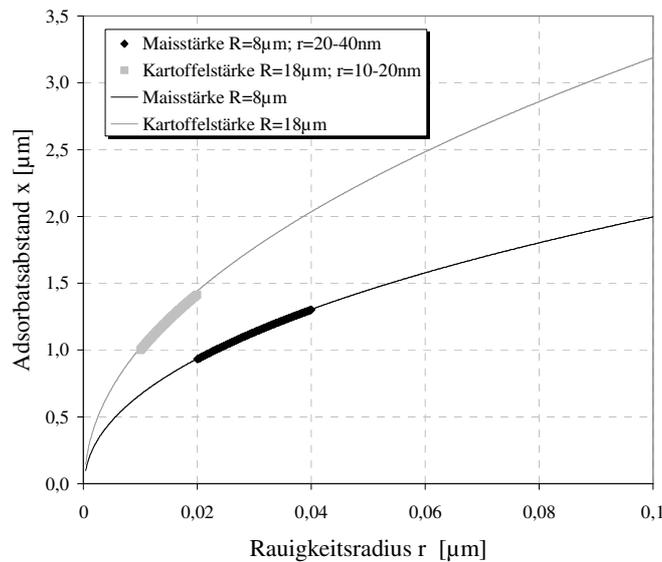


Abb. 5.152: größter Abstand x zwischen zwei Rauigkeiten auf Maisstärke bzw. Kartoffelstärke, bevor sich die Trägerpartikel berühren, berechnet nach dem 3-Rauigkeitsmodell nach MEYER [135] mit $2h = 0,4 \text{ nm}$

Je kleiner die Rauigkeitserhebungen, desto geringer muss auch der Abstand zueinander sein. Sind die Adsorbate größer, so dürfen sie auch weiter auseinander liegen, ohne dass sich die Schüttgutpartikel zu berühren drohen (vgl. Abb. 5.153). Die Bereiche oberhalb der dargestellten Kurven beschreiben den Zustand eines Stärke-Stärke-Kontaktes, unterhalb der Kurve berühren sich die Stärkepartikel nicht. In diesem Fall sind sie durch Fließregulierungsmitteladsorbate voneinander getrennt.

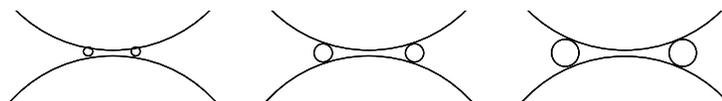


Abb. 5.153: Abhängigkeit des Abstandes von der Rauigkeitsgröße

Die Kurve für die Kartoffelstärke mit $R = 18 \mu\text{m}$ lässt eine größere Steigung erkennen als die Maisstärkekurve. Dies wird durch die geringere Krümmung, die ein Kartoffelstärkekorn aufweist, erklärbar. Wird nämlich der Adsorbatriadius nur geringfügig größer, so müssen die Rauigkeiten vermehrt auseinander rücken als bei der stärker gekrümmten Maisstärke, damit sich die Stärkepartikel berühren.

Der hervorgehobene Kurvenbereich gibt jeweils die Abstände für die tatsächlich gefundenen Adsorbatradien von 20-40 nm auf Maisstärke und 10-20 nm auf Kartoffelstärke wieder.

Demnach dürfen die Adsorbatabstände bei beiden Stärkesorten nicht größer sein als 1-1,5 μm , andernfalls berühren sich die Schüttgutpartikel (vgl. Abb. 5.154). Wären die Kieselsäureadsorbate auf Kartoffelstärke genauso groß wie auf Maisstärke, nämlich ca. 40 bis 80 nm, so dürften sie weiter auseinander liegen, ohne

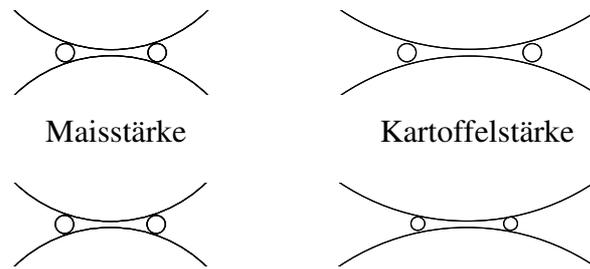


Abb. 5.154: Abhängigkeit des Adsorbatabstandes von der Größe des Trägerpartikels und der Adsorbate; oben: Änderung des Adsorbatabstandes bei gleicher Adsorbatgröße; unten: Änderung der Adsorbatgröße bei gleichem Adsorbatabstand

dass die Trägerpartikel sich berührten (vgl. Abb. 5.154). Da sie jedoch kleiner sind, ist auch für Kartoffelstärke eine ausreichende Belegungsdichte notwendig, um deren Fließfähigkeit zu verbessern. Die Belegungsdichte wird in besonderer Weise auch durch die Anzahl der Fließregulierungsmitteladsorbate bestimmt. Aufgrund der Kenntnis der Adsorbatgrößen soll nun auf diese Anzahl geschlossen werden. KURFEB, HINRICHSSEN und ZIMMERMANN [154] stellen hierbei den Zusammenhang zwischen **Adsorbatanzahl** N_A und Rauigkeitsradius r nach Gleichung (5.6) dar (Herleitung siehe Anhang Abschnitt 8.2.7).

$$x = \frac{2}{\sqrt[4]{3}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi R^2}{N_A}} - 2r \quad (5.6)$$

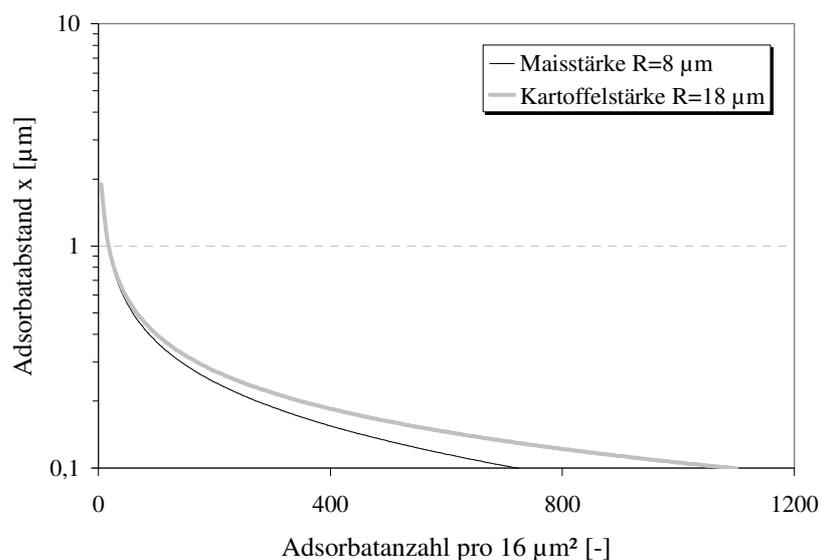


Abb. 5.155: Adsorbatabstand in Abhängigkeit von der Adsorbatanzahl pro $16 \mu\text{m}^2$ Auszählfeld, $r = 30 \text{ nm}$ für Maisstärke und $r = 15 \text{ nm}$ für Kartoffelstärke

Abb. 5.155 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Adsorbatabstand x und der Adsorbatanzahl pro $16 \mu\text{m}^2$ Auszählfeld für Maisstärke und Kartoffelstärke. Den Berechnungen wird die Annahme zugrunde gelegt, dass die Adsorbate auf Maisstärke, angelehnt an die mikroskopischen Ergebnisse, einen Radius von 30 nm aufweisen, auf Kartoffelstärke 15 nm. Die beiden Kurven verlaufen für eine niedrige Adsorbatanzahl beinahe deckungsgleich. Dies bedeutet, dass der Abstand zwischen den einzelnen Adsorbaten bei beiden Trägermaterialien gleich ist, vorausgesetzt die Anzahl pro Auszählfeld ist ähnlich. Für den kritischen Adsorbatabstand von 1-1,5 μm bedeutet dieser Zusammenhang, dass sowohl auf Maisstärke als auch auf Kartoffelstärke ca. 10-15 der 30 bzw. 60 nm großen Adsorbate pro $16 \mu\text{m}^2$ vorhanden sein müssen, damit es nicht zu einem Stärke-Stärke-Kontakt kommt. Dies ist für beinahe jedes SIPERNAT[®] gegeben (vgl. Daten im Anhang Abschnitt 8.3.2). Wird der Belegungsgrad und damit die Anzahl der Adsorbate größer, so kommt der Unterschied der Rauigkeitsradien vermehrt zum Tragen. Die Kurven rücken immer weiter auseinander. Für den gleichen Adsorbatabstand x ist in diesem Fall bei Kartoffelstärke eine deutlich höhere Anzahl erforderlich (vgl. Abb. 5.156 links). Ist der Bedeckungsgrad dagegen klein, so spielt es eine untergeordnete Rolle, ob die Rauigkeiten einen Radius von 15 nm im Fall von Kartoffelstärke oder 30 nm bei Maisstärke aufweisen. Die Adsorbatgröße ist in diesem Beispiel im Vergleich zum Abstand so klein, dass die Größe r vernachlässigbar wird. Dieser Sachverhalt wird durch Abb. 5.156 rechts verdeutlicht.

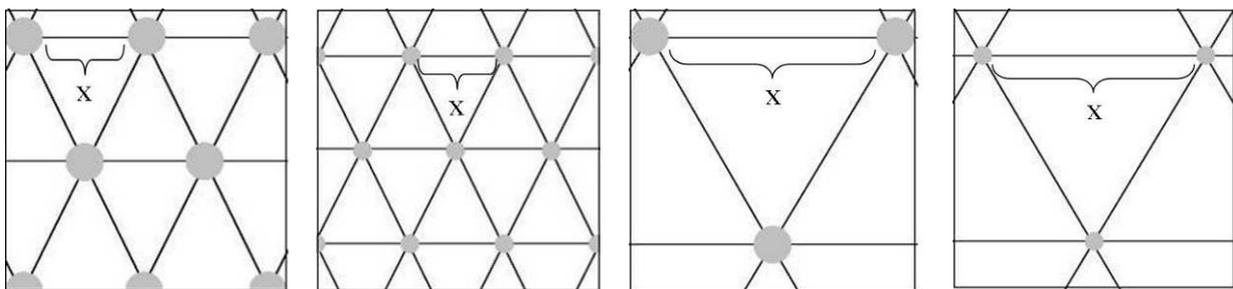


Abb. 5.156: Schematische Darstellung einer Oberfläche mit großen Adsorbaten und einer mit kleinen Adsorbaten, wobei der Abstand zwischen den Adsorbaten aber gleich ist, links großer Bedeckungsgrad – Rauigkeitsradius beeinflusst die Anzahl sehr stark, rechts niedriger Bedeckungsgrad – Rauigkeitsradius beeinflusst die Anzahl nur gering

Besteht, wie gezeigt, ein Zusammenhang zwischen dem Rauigkeitsradius r und dem Abstand der Adsorbate x und gleichzeitig ein Zusammenhang zwischen Abstand x und Anzahl der Rauigkeitserhebungen N_A , so folgt daraus die unmittelbare Abhängigkeit zwischen dem Rauigkeitsradius r und der Anzahl der Adsorbate N_A . Diese Abhängigkeit vereinfacht die Interpretation der Daten aus der Bildauswertung, da genau diese beiden Kenngrößen, Adsorbatradius und -anzahl hierbei ermittelt wurden. Für den Extremfall einer

Trägerpartikelberührung ($2h = 0,4 \text{ nm}$) lässt sich der Zusammenhang in Abb. 5.157 veranschaulichen.

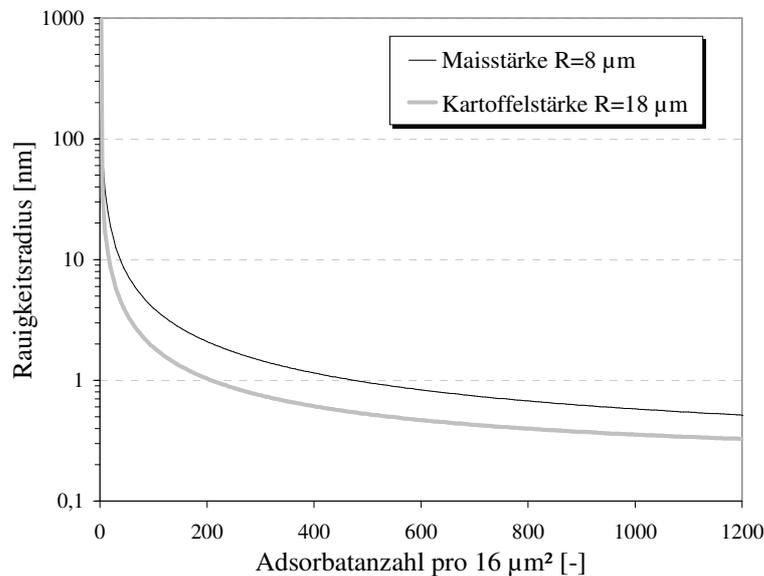


Abb. 5.157: Rauigkeitsradius in Abhängigkeit von der Adsorbatanzahl pro $16 \mu\text{m}^2$ Auszählfeld, $2h = 0,4 \text{ nm}$, verwendete Formel siehe Anhang Abschnitt 8.2.8

Dabei gilt für die Fläche oberhalb der Mais- bzw. Kartoffelstärkekurve, dass sich hier die Stärkepartikel nicht berühren. Unterhalb der jeweiligen Kurve sind die Rauigkeiten zu klein oder deren Anzahl zu niedrig, als dass sie den Abstand zwischen den Trägerpartikeln zu erhöhen vermögen. Für eine Vergrößerung des Haftabstands sind demnach entweder wenige große oder viele kleine Adsorbate erforderlich. Gut zu erkennen ist hier wiederum, dass durch die geringere Krümmung der Kartoffelstärke bei gleicher Anzahl der Rauigkeiten ein kleinerer Adsorbatradius notwendig ist.

Werden im Folgenden die realen Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen des Rauigkeitsradius und der Adsorbatanzahl (vgl. Abschnitt 5.4.1) mit diesem theoretischen Oberflächenbelegungsmodell verglichen, so lässt sich die Aussage treffen, dass jeweils Radius und Anzahl der Rauigkeitserhebungen sowohl auf Maisstärke (vgl. Abb. 5.159) als auch auf Kartoffelstärke (vgl. Abb. 5.160) geeignet sind, um den Kontaktabstand zwischen den Trägerpartikeln zu erhöhen und somit eine fließregulierende Wirkung zu erzie-

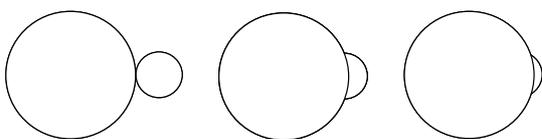


Abb. 5.158: Anzunehmende Abplattung eines Adsorbats mit zunehmender Mischzeit

len. Die real ermittelten Werte liegen in beiden Fällen oberhalb der Grenzkurven, die wie oben beschrieben, die Gegebenheiten bei direktem Trägerpartikelkontakt wiedergeben. Allein die Oberflächenbelegung der Kartoffelstärke mit

SIPERNAT® 50S reicht kaum aus, um den Haftabstand zwischen zwei Schüttgutpartikeln nach der Modellrechnung zu erhöhen. Die Zugspannungsergebnisse bestätigen hier zum wiederholten Male die schlechte Eignung dieser Fällungskieselsäure als Fließregulierungsmittel. Der Wiederanstieg der Zugspannung nach langen Mischzeiten ist durch dieses Modell allerdings nicht erklärbar, denn auch bei einer hohen Adsorbatanzahl sind die ermittelten Radien theoretisch groß genug, um einen direkten Stärkekontakt zu vermeiden. Die Wahrscheinlichkeit liegt aber nahe, dass die Adsorbate mit zunehmender Mischzeit abplatteten und die Wölbung der Adsorbate dadurch kleiner wird als der gemessene Durchmesser (Abb. 5.158).

Maisstärke

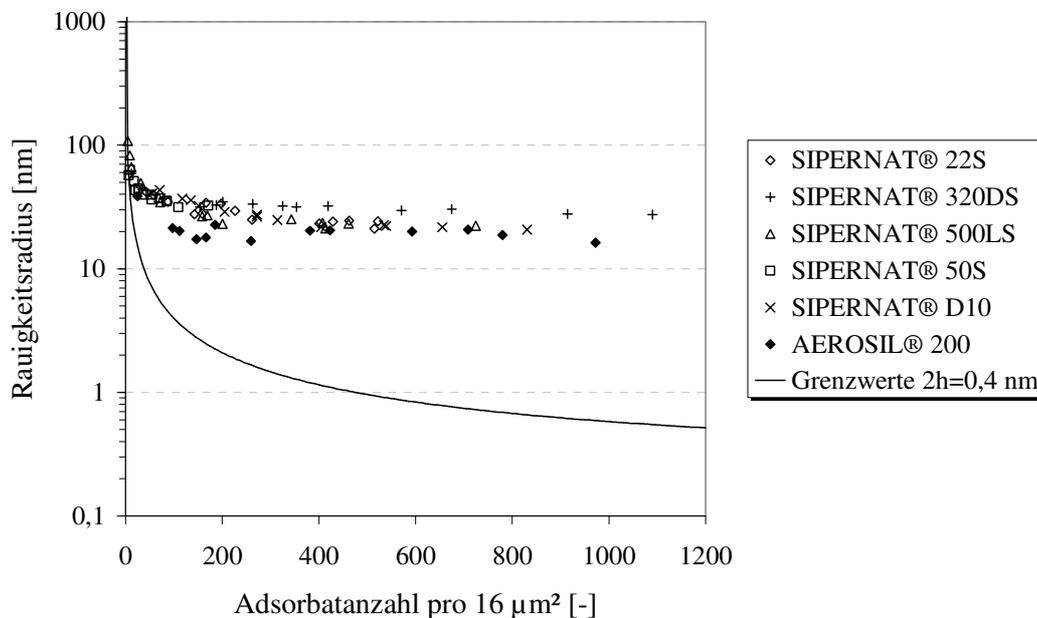


Abb. 5.159: Rauigkeitsradius in Abhängigkeit von der Adsorbatanzahl für die realen Systeme Maisstärke-0,2% (m/m) Fließregulierungsmittel

Darüber hinaus lässt sich feststellen, dass sowohl bei Maisstärke als auch bei Kartoffelstärke die Werte näher am Grenzbereich liegen dürften, um noch eine ausreichende Haftabstandsvergrößerung zur Folge zu haben. Unter Berücksichtigung des Sandwichmodells und des ermittelten optimalen Rauigkeitsradius von $r_{\text{min}} = 6 \text{ nm}$ für Maisstärke und $r_{\text{min}} = 8 \text{ nm}$ für Kartoffelstärke könnten noch effizientere Resultate erzielt werden, wären die Adsorbate auf der Stärkeoberfläche kleiner. Aus dem optimalen Rauigkeitsradius r_{min} ergibt sich nach obigem Zusammenhang eine optimale Adsorbatanzahl N_{opt} für das Trägermaterial Maisstärke von mehr als 65, für Kartoffelstärke sollten mindestens 25 solcher Adsorbate pro Auszählfeld vorhanden sein.

Kartoffelstärke

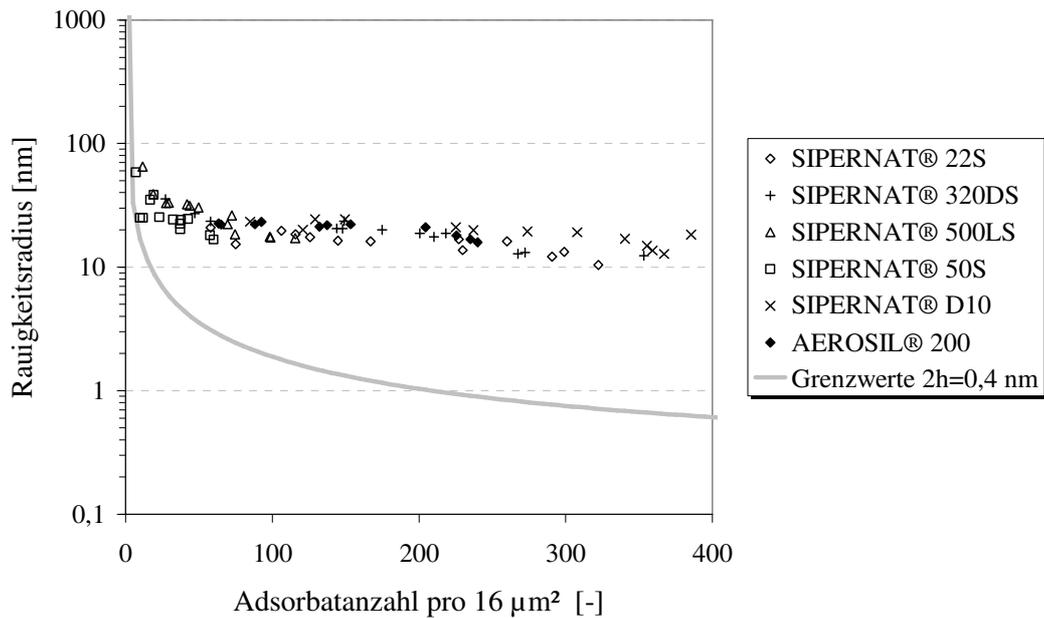


Abb. 5.160: Rauigkeitsradius in Abhängigkeit von der Adsorbantanzahl für die realen Systeme Kartoffelstärke-0,01% (m/m) Fließregulierungsmittel

In den bisherigen Betrachtungen wurde stets der Sonderfall einer Trägerpartikelberührung ($2h = 0,4 \text{ nm}$) und deren Voraussetzungen für die Oberflächenbelegung betrachtet. Wie groß jedoch die **Vergrößerung des Trägerpartikelabstands** im Einzelfall wirklich ist, wurde nicht im Detail geklärt. Anhand des 3-Rauigkeiten-Modells nach MEYER [135] lässt sich aber ebenfalls die Abhängigkeit des Trägerpartikelabstandes $2h$ von Radius und Anzahl der Rauigkeiten aufzeigen. ZIMMERMANN et al. [86] führten für Maisstärke ähnliche Berechnungen durch, jedoch mit dem Unterschied, dass nicht die Abhängigkeit von der Adsorbantanzahl, sondern vom Adsorbatabstand dargestellt wurde. Abb. 5.161 und Abb. 5.162 geben je für Maisstärke und Kartoffelstärke den Einfluss der Adsorbantanzahl auf den Abstand der großen Schüttgutpartikel bei Rauigkeitsradien von $r = 1, 10$ und 100 nm wieder. Auffällig ist die Form der dargestellten Kurven. Zu Beginn steigt der Partikelabstand bei kleinsten Änderungen der Adsorbantanzahl sehr schnell an und nähert sich asymptotisch an den Abstand an, der durch den Rauigkeitsdurchmesser selber bestimmt wird. In diesem Fall hat sich durch die hohe Anzahl der Adsorbate bereits eine Art zusätzlicher Film auf der Schüttgutpartikeloberfläche ausgebildet. Die Kurven unterscheiden sich jeweils im Grad ihrer Steigung. So steigt der Trägerpartikelabstand bei der Kartoffelstärke schneller an, als es bei Maisstärke der Fall ist, und zwar bei großen Adsorbaten am schnellsten. Aufgrund ihrer weniger ausgepräg-

ten Krümmung ist für Kartoffelstärke eine niedrigere Adsorbatanzahl erforderlich, um den Abstand zwischen den Trägerpartikeln in gleicher Weise zu erhöhen wie bei Maisstärke.

Maisstärke

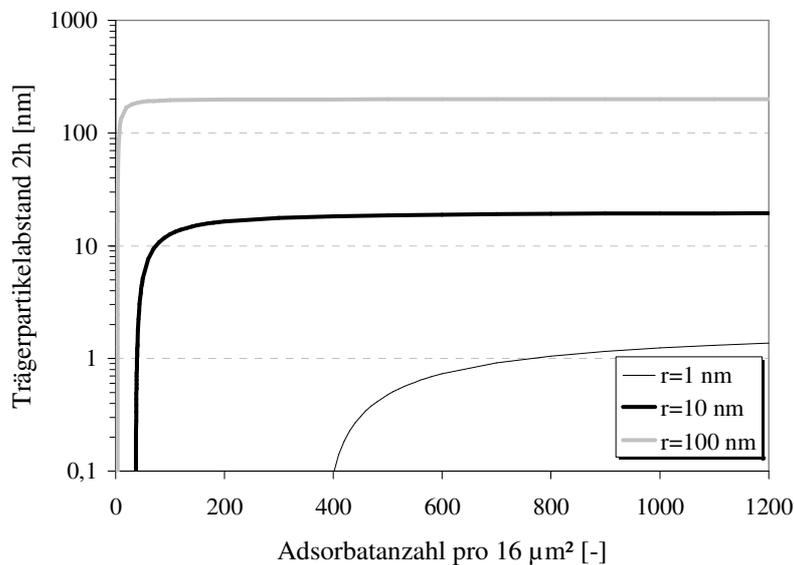


Abb. 5.161: Abhängigkeit des Trägerpartikelabstandes 2h von der Adsorbatanzahl pro 16 μm² Auszählfeld bei Adsorbatradien von 1, 10 und 100 nm auf dem Trägermaterial Maisstärke, verwendete Formel siehe Anhang Abschnitt 8.2.8

Interessant ist, dass sich für Maisstärke bei einer Rauigkeitsgröße von $r = 10$ nm schon ab einer Anzahl von etwa 200 Adsorbaten der Trägerpartikelabstand nur noch geringfügig ändert. Bei Kartoffelstärke spielt die Anzahl ab rund 100 Adsorbaten keine große Rolle mehr. Diese Beobachtung kann erklären, warum sich bei der Zugspannung eine Plateauphase einstellt, in der trotz Anwachsens der Oberflächenbelegung kein signifikanter Unterschied in der gemessenen Zugspannung mehr auftritt. Da bei Maisstärke die Anzahl von 200 Adsorbaten sehr schnell erreicht wird, kommt es hier zu einer ausgeprägten Plateauphase. Bei Kartoffelstärke ist diese kaum vorhanden, da die Anzahl von 100 Adsorbaten bei der Fließregulierungsmittelkonzentration von 0,01% (m/m) erst bei längeren Mischzeiten erreicht wird.

Kartoffelstärke

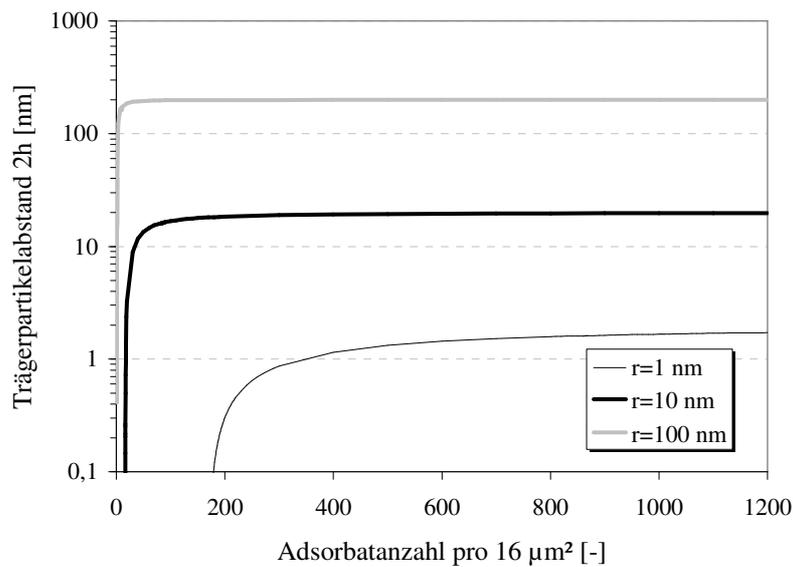


Abb. 5.162: Abhängigkeit des Trägerpartikelabstandes 2h von der Adsorbatanzahl pro $16 \mu\text{m}^2$ Auszählfeld bei Adsorbatradien von 1, 10 und 100 nm auf dem Trägermaterial Kartoffelstärke, verwendete Formel siehe Anhang Abschnitt 8.2.8

5.4.5 Oberflächenbelegung der Versuche mit fraktionierter Kieselsäure

Die Auswertung der REM-Aufnahmen zu den Versuchen mit fraktionierter Kieselsäure (vgl. Abschnitt 5.3.7) kann ebenfalls die Ergebnisse der entsprechenden Zugspannungsmessungen untermauern. In Abb. 5.163 bis Abb. 5.167 ist die Adsorbatanzahl der 0,2%igen (m/m) Mischungen mit fraktioniertem SIPERNAT[®] 22S neben der ermittelten Zugspannung aufgetragen. Die Werte verlaufen gegenläufig.

Die Diagramme zeigen sogar, dass nach 5minütiger Mischdauer noch feine Unterschiede in der Oberflächenbelegung zu erkennen sind. Diese sind jedoch wie auch die entsprechenden Zugspannungsergebnisse nicht mehr statistisch signifikant.

Die Ergebnisse für die Versuche mit 0,1% (m/m) fraktioniertem SIPERNAT[®] 22S befinden sich wie auch die anderen Ergebnisse im Anhang Abschnitt 8.3.2. Auf die Abbildung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wird verzichtet.

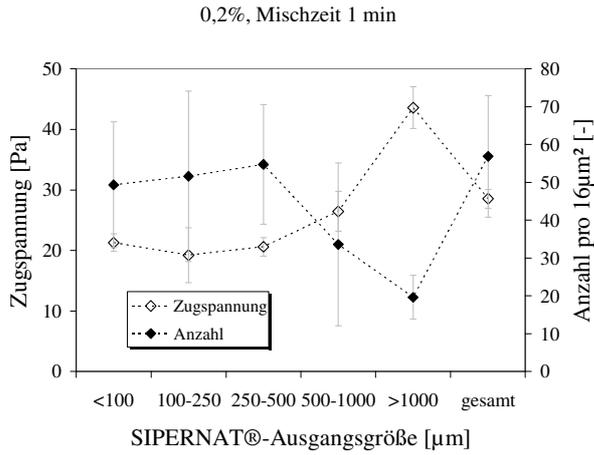


Abb. 5.163: Adsorbatanzahl und Zugspannung der Maisstärke-Mischungen mit 0,2% (m/m) fraktioniertem SIPERNAT® 22S, Mischzeit 1 min

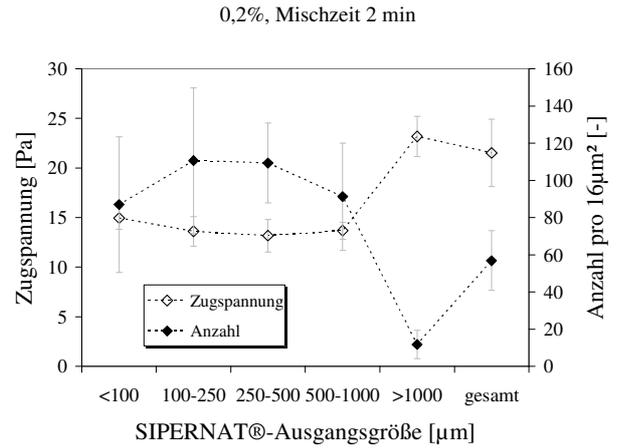


Abb. 5.164: Mischzeit 2 min

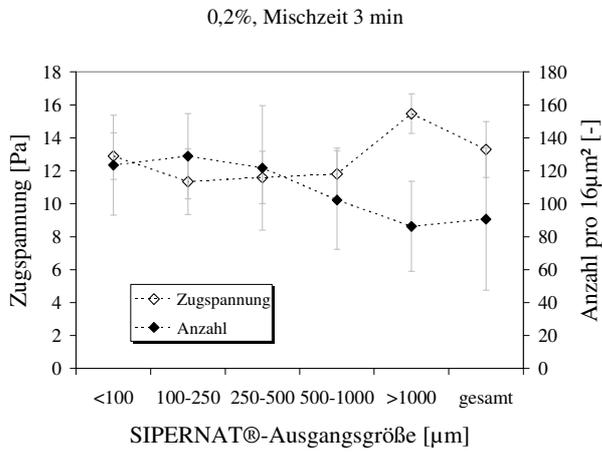


Abb. 5.165: Mischzeit 3 min

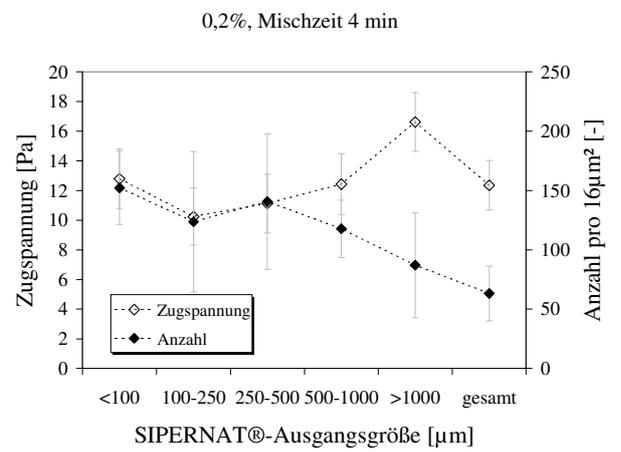


Abb. 5.166: Mischzeit 4 min

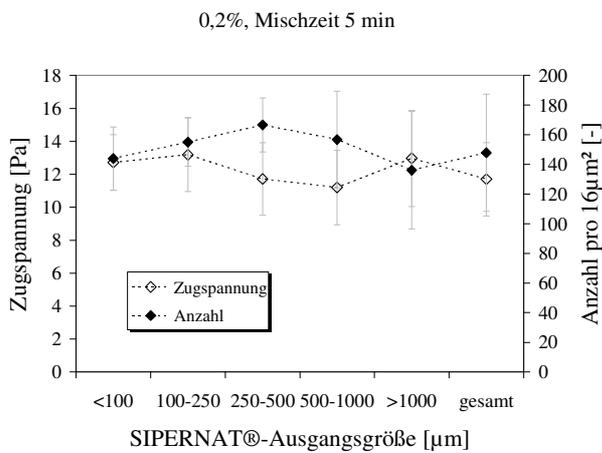


Abb. 5.167: Mischzeit 5 min

5.4.6 Oberflächenbelegung des Hoechst Wachs C Micropulvers[®]

Von besonderem Interesse ist die Untersuchung der Oberfläche des Hoechst Wachs C Micropulvers[®], da sich mit SIPERNAT[®]-Zugabe nicht die gewohnte Zugspannungsreduktion einstellte. Abb. 5.168 zeigt, dass sich keinerlei Adsorbate auf der Oberfläche des Hoechst Wachs C[®] befinden. Somit kommt es nicht zur Zunahme der Rauigkeit und deshalb zu keiner Abnahme der Pulverkohäsivität (vgl. Zugspannungsergebnisse Abschnitt 5.3.8). Das Wachs kann während des Mischvorgangs nicht die für die Zerkleinerung des SIPERNAT[®] notwendige Energie aufbringen. Deshalb bleiben die Fließregulierungsmittelagglomerate unzerstört im Mikrometerbereich, wie in der mikroskopischen Aufnahme mittig zu sehen ist. Wird jedoch das SIPERNAT[®] zuvor mit Maisstärke gemischt, so sollte es auf der Stärkeoberfläche zerkleinert vorliegen und auf die Wachsoberfläche übertragbar sein. Man spricht in diesem Zusammenhang von einem Prämix (vgl. Abschnitt 2.8).

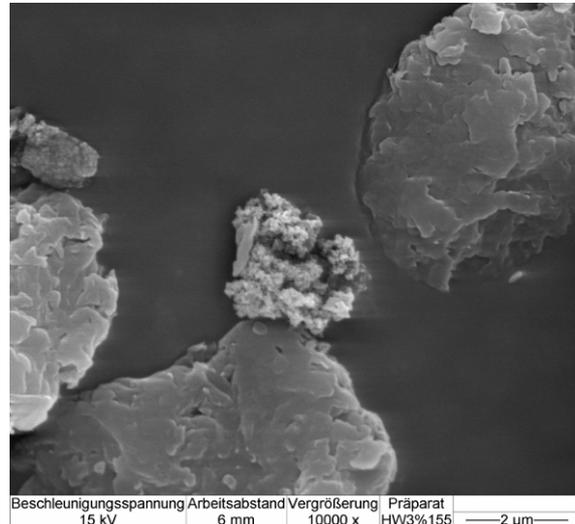


Abb. 5.168: REM-Aufnahme von Hoechst Wachs C Micropulver mit 2% (m/m) SIPERNAT[®] 22S, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

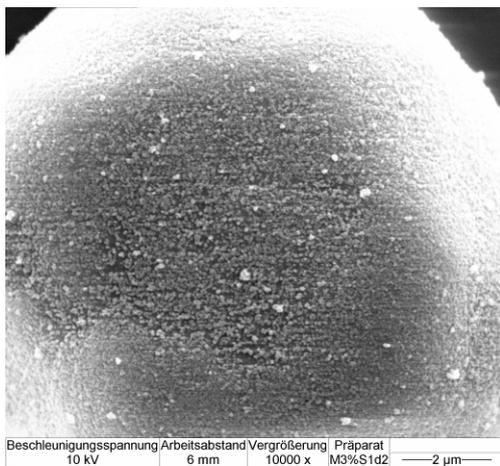


Abb. 5.169: REM-Aufnahme gecoateter Maisstärke mit 2% (m/m) SIPERNAT[®] 22S, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

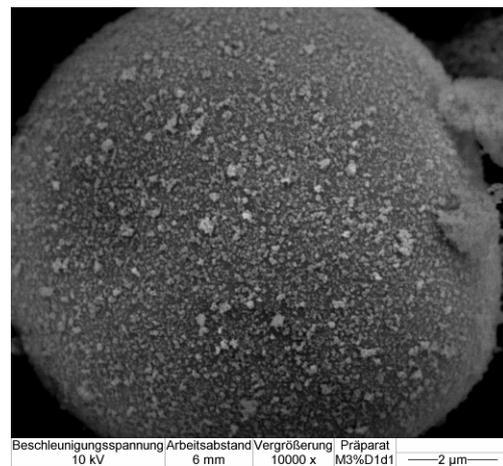


Abb. 5.170: REM-Aufnahme gecoateter Maisstärke mit 2% (m/m) SIPERNAT[®] D10, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

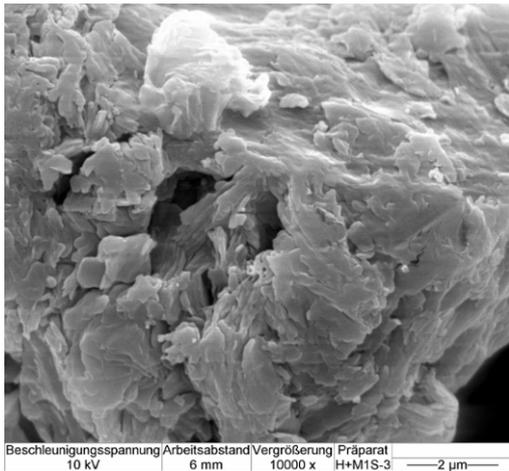


Abb. 5.171: REM-Aufnahme von Hoechst Wachs C Micropulver in einer Mischung mit gecoateter Maisstärke (SIPERNAT® 22S 2%(m/m)), Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

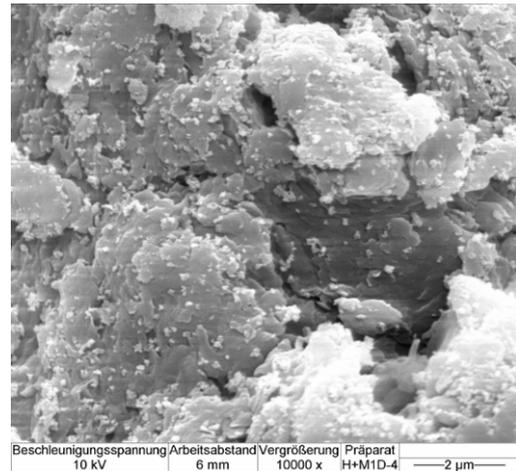


Abb. 5.172: REM-Aufnahme von Hoechst Wachs C Micropulver in einer Mischung mit gecoateter Maisstärke (SIPERNAT® D10 2%(m/m)), Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

Jedoch lassen sich die Silicaadsorbate nur im Falle des hydrophoben SIPERNAT® D10 auf die hydrophobe Wachsoberfläche transferieren. Das hydrophile SIPERNAT® 22S bleibt auf der hydrophilen Maisstärkeoberfläche, ohne auf die Wachsoberfläche überzugehen (vgl. Abb. 5.171 und Abb. 5.172).

Wird allerdings eine ternäre Mischung, bestehend aus Hoechst Wachs C®, Maisstärke und SIPERNAT®, hergestellt, so fungiert die Maisstärke ausschließlich als Mahlkörper. Die Silicaadsorbate lagern sich unter diesen Bedingungen sowohl auf der Wachs-, als auch auf der Stärkeoberfläche an (vgl. Abb. 5.173 und Abb. 5.174).

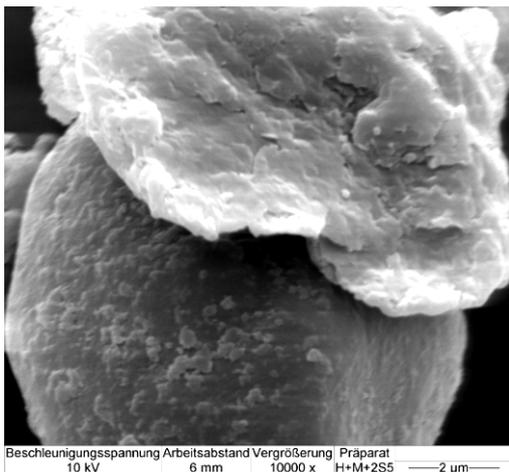


Abb. 5.173: REM-Aufnahme von Hoechst Wachs C Micropulver und Maisstärke, versetzt mit 1% (m/m) SIPERNAT® 22S, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

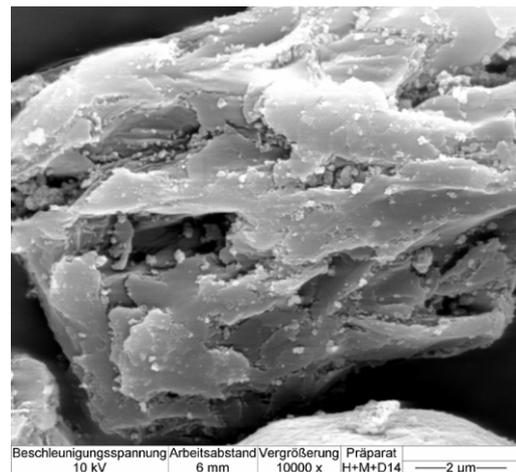


Abb. 5.174: REM-Aufnahme von Hoechst Wachs C Micropulver und Maisstärke, versetzt mit 1% (m/m) SIPERNAT® D10, Mikroskop-Vergrößerung 10.000x

5.5 Schüttgutporosität und Zugspannung

Die Schüttdichte wird oft als erster Anhaltspunkt für das Fließverhalten eines Pulvers herangezogen [153]. ABDULLAH und GELDART zeigten, dass Schüttdichte und Packungsstruktur einen nachweislichen Einfluss auf die Fließeigenschaften eines Schüttgutes ausüben [60]. Allerdings muss bei der Beurteilung der Schüttdichte darauf geachtet werden, dass hier nur vergleichende Aussagen zwischen Pulvern mit gleicher Feststoffdichte und Partikelgrößenverteilung zulässig sind. In den folgenden Versuchen soll gezeigt werden, wie sich die Schüttgutporosität mit steigender Mischzeit verändert. Sie verhält sich dabei wie die Zugspannung und nimmt mit zunehmender Fließfähigkeit der Mischungen ab. In Abb. 5.175 bis Abb. 5.181 sind zum Vergleich Zugspannung und Porosität der binären Mischungen mit Maisstärke als Trägersubstanz gegen die jeweilige Mischdauer aufgetragen.

5.5.1 Maisstärke als Trägermaterial

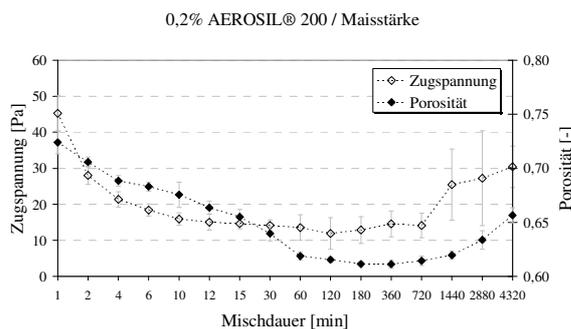


Abb. 5.175: Schüttgutporosität und Zugspannung der binären 0,2% (m/m) AEROSIL® 200-Maisstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, $n=5$; Abszisse nicht linear

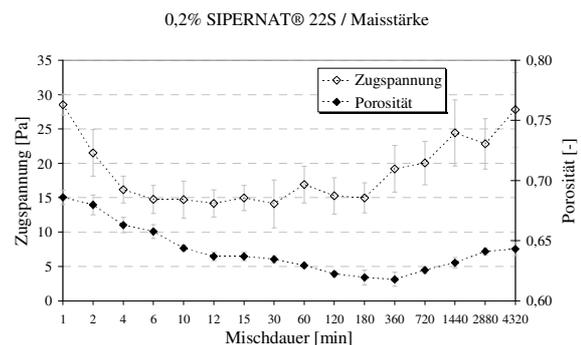


Abb. 5.176: Schüttgutporosität und Zugspannung der binären 0,2% (m/m) SIPERNAT® 22S-Maisstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, $n=5$; Abszisse nicht linear

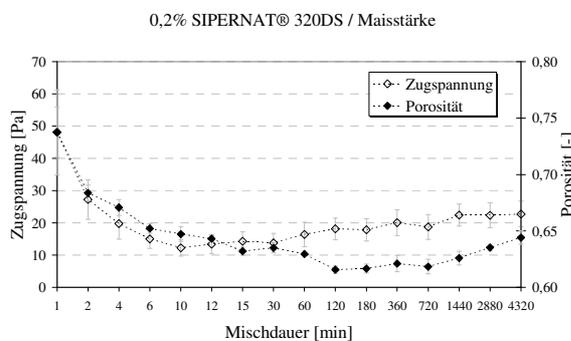


Abb. 5.177: Schüttgutporosität und Zugspannung der binären 0,2% (m/m) SIPERNAT® 320DS-Maisstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, $n=5$; Abszisse nicht linear

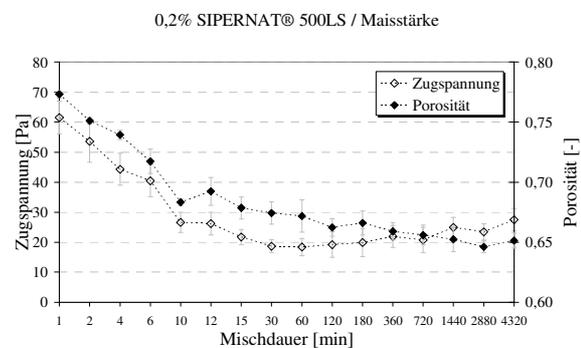


Abb. 5.178: Schüttgutporosität und Zugspannung der binären 0,2% (m/m) SIPERNAT® 500LS-Maisstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, $n=5$; Abszisse nicht linear

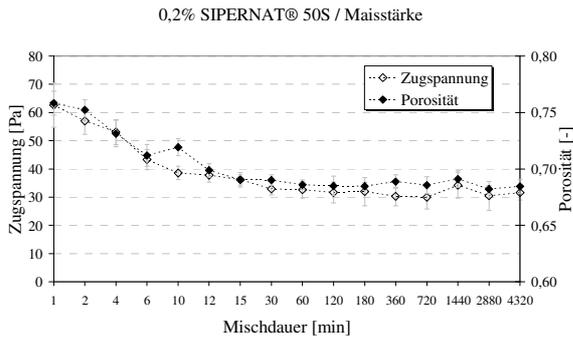


Abb. 5.179: Schüttgutporosität und Zugspannung der binären 0,2% (m/m) SIPERNAT® 50S-Maisstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=5; Abszisse nicht linear

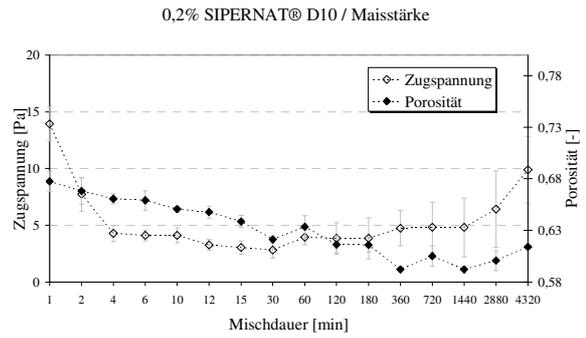


Abb. 5.180: Schüttgutporosität und Zugspannung der binären 0,2% (m/m) SIPERNAT® D10-Maisstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=5; Abszisse nicht linear

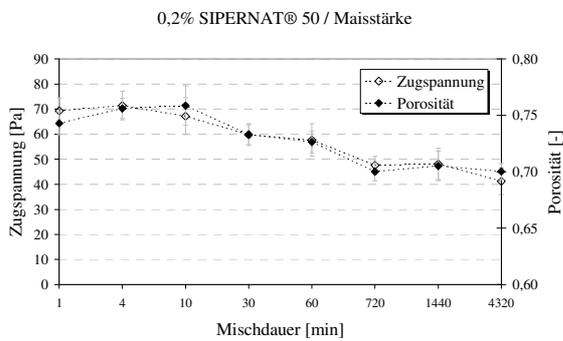


Abb. 5.181: Schüttgutporosität und Zugspannung der binären 0,2% (m/m) SIPERNAT® 50-Maisstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=5; Abszisse nicht linear

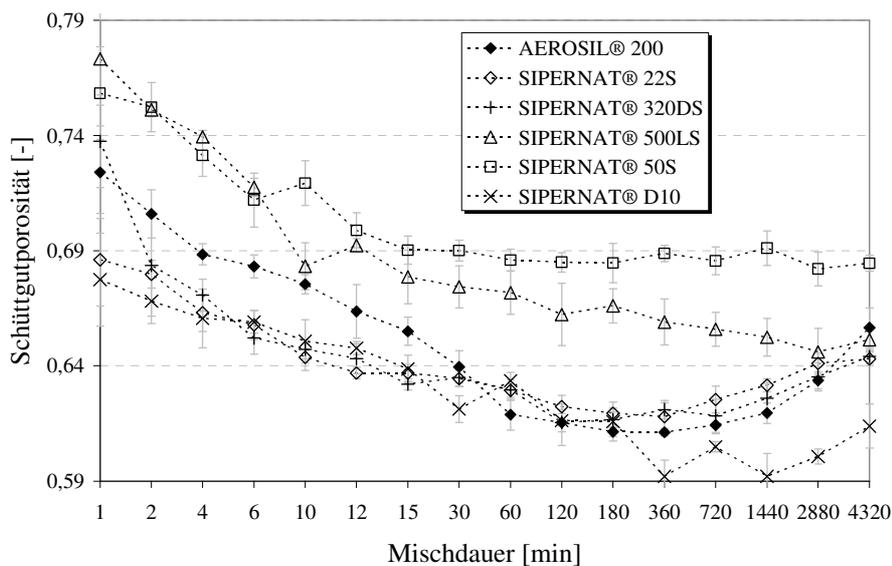


Abb. 5.182: Schüttgutporositäten der binären 0,2% (m/m) Fließregulierungsmittel-Maisstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=5; Abszisse nicht linear

Eine gute Übereinstimmung der Zugspannungsergebnisse mit der Schüttgutporosität wird hier deutlich. Die statistische Auswertung bezüglich der Korrelation zwischen den Werten der Schüttgutporosität und der Zugspannung finden sich im Anhang Abschnitt 8.4.5.1. Die Korrelation ist für alle SIPERNAT[®]-Maisstärke-Mischungen signifikant mit Ausnahme der Mischungen mit SIPERNAT[®] 22S und D10. In Abb. 5.182 sind alle Porositätskurven für jede Fließregulierungsmittel-Maisstärke-Messreihe vergleichend dargestellt.

Ebenso wird die Schüttgutporosität der binären Kartoffelstärke-Mischungen untersucht. Die Abb. 5.183 bis Abb. 5.189 zeigen die graphischen Auswertungen. Hier korrelieren Zugspannungs- und Porositätswerte alle signifikant miteinander. Abb. 5.190 zeigt eine vergleichende Gesamtübersicht der verschiedenen Fließregulierungsmittel.

5.5.2 Kartoffelstärke als Trägermaterial

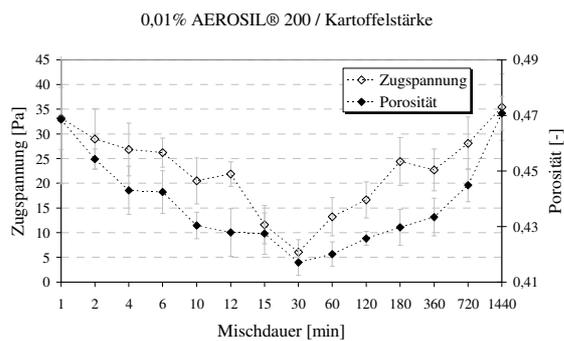


Abb. 5.183: Schüttgutporosität und Zugspannung der binären 0,01% (m/m) AEROSIL[®] 200-Kartoffelstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=5; Abszisse nicht linear

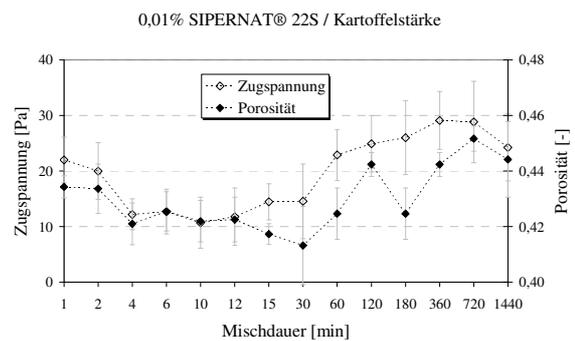


Abb. 5.184: Schüttgutporosität und Zugspannung der binären 0,01% (m/m) SIPERNAT[®] 22S-Kartoffelstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=5; Abszisse nicht linear

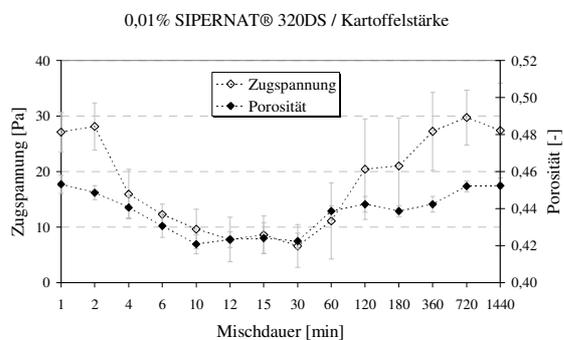


Abb. 5.185: Schüttgutporosität und Zugspannung der binären 0,01% (m/m) SIPERNAT[®] 320DS-Kartoffelstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=5; Abszisse nicht linear

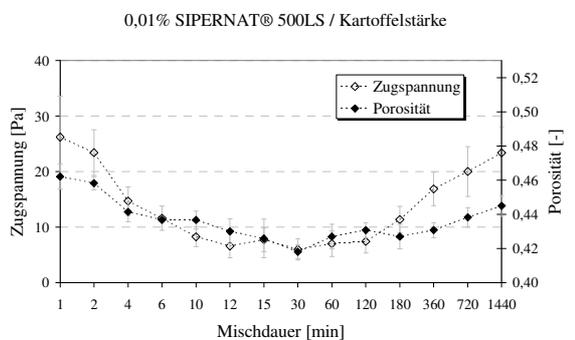


Abb. 5.186: Schüttgutporosität und Zugspannung der binären 0,01% (m/m) SIPERNAT[®] 500LS-Kartoffelstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=5; Abszisse nicht linear

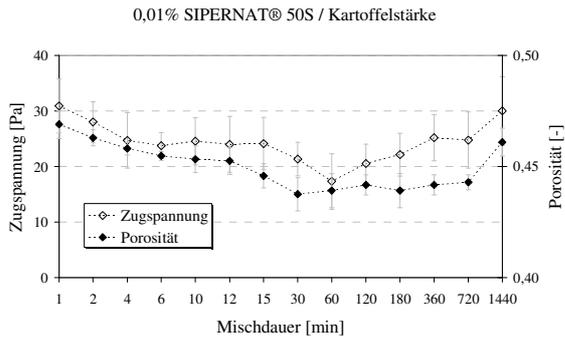


Abb. 5.187: Schüttgutporosität und Zugspannung der binären 0,01% (m/m) SIPERNAT® 50S-Kartoffelstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=5; Abszisse nicht linear

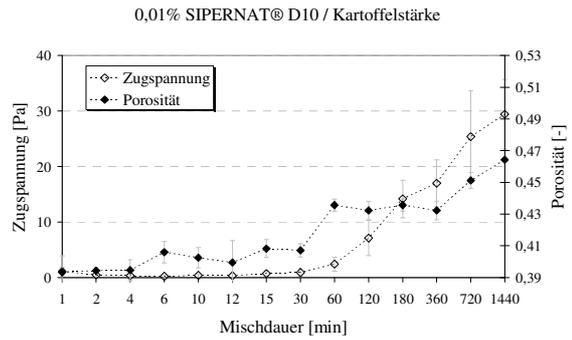


Abb. 5.188: Schüttgutporosität und Zugspannung der binären 0,01% (m/m) SIPERNAT® D10-Kartoffelstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=5; Abszisse nicht linear

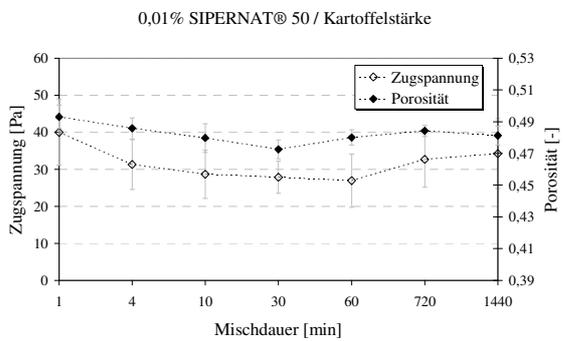


Abb. 5.189: Schüttgutporosität und Zugspannung der binären 0,01% (m/m) SIPERNAT® 50-Kartoffelstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=5; Abszisse nicht linear

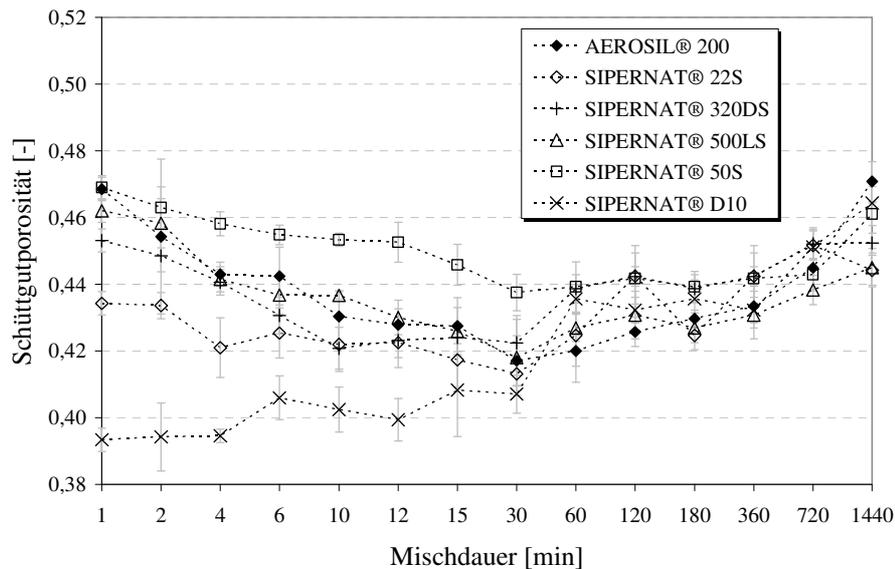


Abb. 5.190: Schüttgutporositäten der binären Kieselsäure-Kartoffelstärke-Mischungen in Abhängigkeit von der Mischdauer, n=5; Abszisse nicht linear

5.5.3 Vergleich der Zugspannung, Oberflächenbelegung und Schüttgutporosität in Bezug auf die Leistungsfähigkeit der Kieselsäuren

Maisstärke

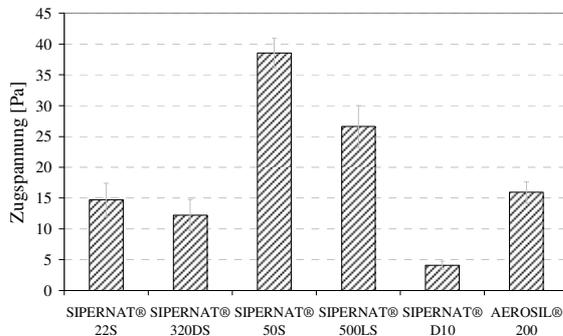


Abb. 5.28: Zugspannungsergebnisse der binären 0,2% (m/m) Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen nach einer Mischdauer von 10 min

Kartoffelstärke

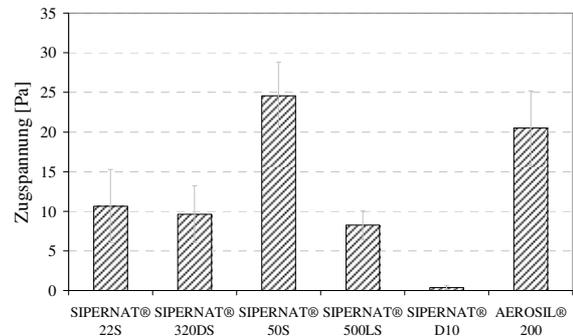


Abb. 5.29: Zugspannungsergebnisse der binären 0,2% (m/m) Kieselsäure-Kartoffelstärke-Mischungen nach einer Mischdauer von 10 min

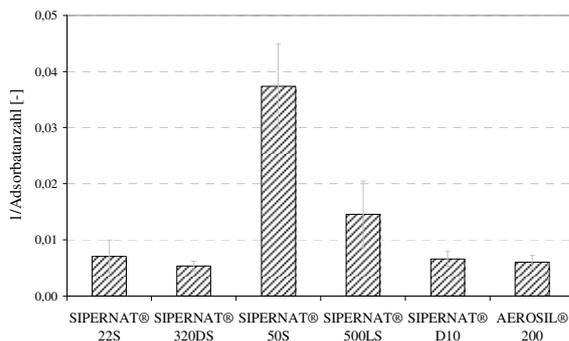


Abb. 5.128: reziproke Adsorbatanzahl der binären 0,2% (m/m) Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen nach einer Mischdauer von 10 min

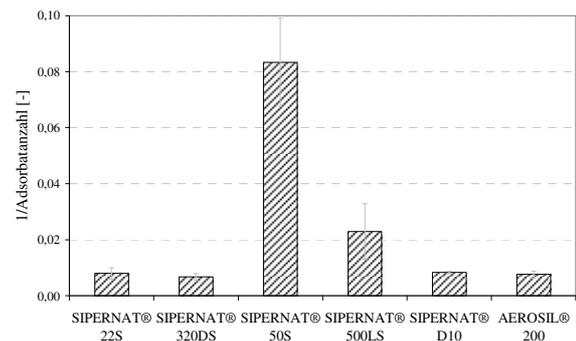


Abb. 5.129: reziproke Adsorbatanzahl der binären 0,2% (m/m) Kieselsäure-Kartoffelstärke-Mischungen nach einer Mischdauer von 10 min

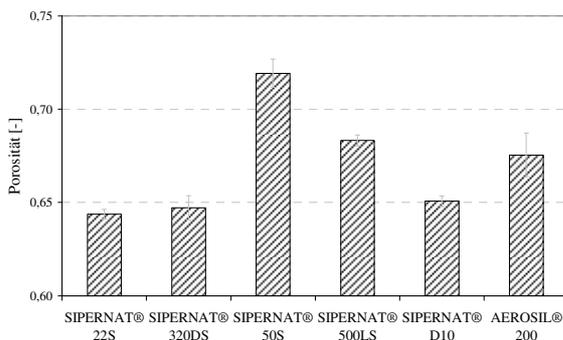


Abb. 5.191: Porositätswerte der binären 0,2% (m/m) Kieselsäure-Maisstärke-Mischungen nach einer Mischdauer von 10 min

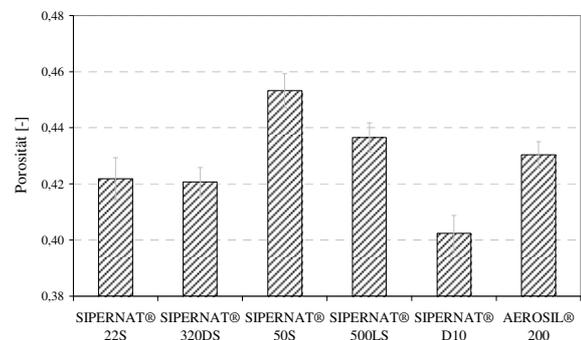


Abb. 5.192: Porositätswerte der binären 0,2% (m/m) Kieselsäure-Kartoffelstärke-Mischungen nach einer Mischdauer von 10 min

Die Abb. 5.191 und Abb. 5.192 belegen, dass sich auch bei den Porositätsmessungen nach einer Mischdauer von 10 Minuten dieselbe Reihenfolge der Leistungsfähigkeit der Kieselsäuren ergibt. In Tab. 5.8 ist diese Reihenfolge für alle drei Untersuchungsmethoden, Zugspannungsmessung, Bestimmung der Oberflächenbelegung und der Schüttgutporosität, zusammenfassend dargestellt. Die zugehörigen statistischen Auswertungen finden sich in den Abschnitten 8.4.3.3, 8.4.4.1 und 8.4.5.4.

Tab. 5.8: Reihenfolge der ermittelten Leistungsfähigkeiten bei Zugspannung, Oberflächenbelegung und Schüttgutporosität (der Übersichtlichkeit halber wurde die Bezeichnung SIPERNAT[®] weggelassen und AEROSIL[®] mit A abgekürzt)

Zugspannung	
Maisstärke	D10 < 22S, 320DS, A200 < 500LS < 50S
Kartoffelstärke	D10 < 22S, 320DS, 500LS < A200 < 50S
Oberflächenbelegung	
Maisstärke	D10, 22S, 320DS, A200 < 500LS < 50S
Kartoffelstärke	D10, 22S, 320DS, A200 < 500LS < 50S
Schüttgutporosität	
Maisstärke	D10, 22S, 320DS < A200, 500LS < 50S
Kartoffelstärke	D10 < 22S, 320DS A200 < 500LS < 50S

5.5.4 Versuche mit fraktionierter Kieselsäure

Die Porositätsmessungen der Maisstärke-Mischungen mit fraktioniertem SIPERNAT[®] 22S bestätigen, wie Abb. 5.193 bis Abb. 5.197 zeigen, die zum Teil starken Abweichungen der einzelnen Pulver untereinander. Bis hin zu einer Mischzeit von 5 Minuten kommt es zu signifikanten Unterschieden (vgl. Abschnitt 8.4.5.2). Die Ausgangsagglomeratgröße des Fließregulierungsmittels beeinflusst die Werte erheblich. Ebenso wie bei den Zugspannungsmessungen besitzen auch hier die Mischungen mit den zugefügten Agglomeratgrößen > 1000 µm meist die höchste Pulverporosität.

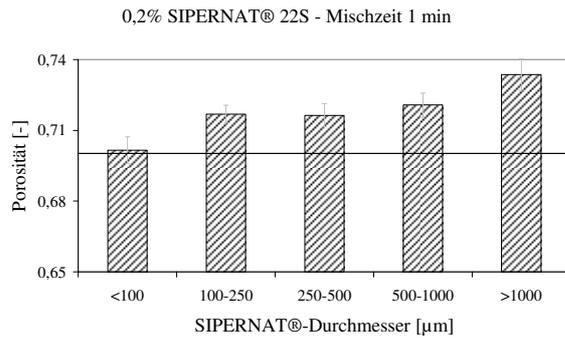


Abb. 5.193: Porosität mit fraktioniertem SIPERNAT® 22S, Konzentration 0,2% (m/m), Mischdauer 1 min, n=5

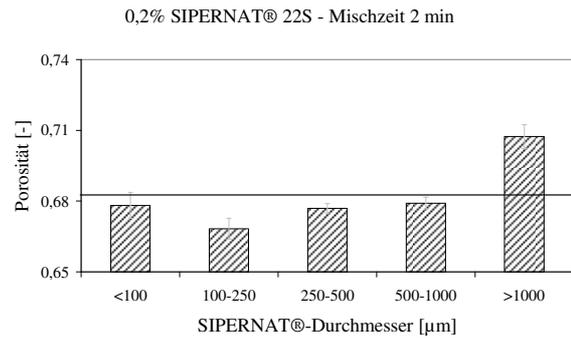


Abb. 5.194: Porosität mit fraktioniertem SIPERNAT® 22S, Konzentration 0,2% (m/m), Mischdauer 2 min, n=5

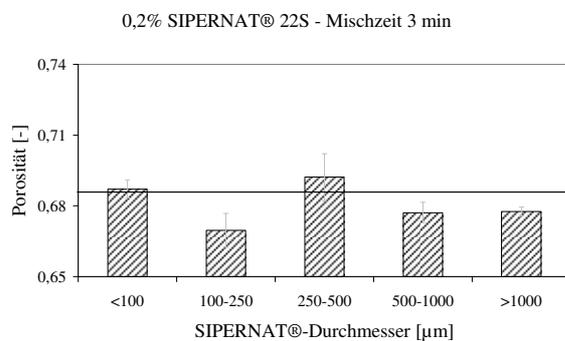


Abb. 5.195: Porosität mit fraktioniertem SIPERNAT® 22S, Konzentration 0,2% (m/m), Mischdauer 3 min, n=5

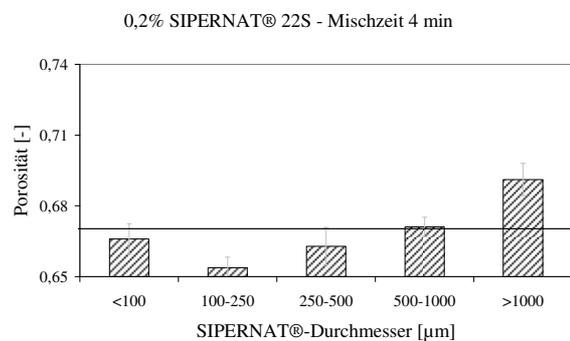


Abb. 5.196: Porosität mit fraktioniertem SIPERNAT® 22S, Konzentration 0,2% (m/m), Mischdauer 4 min, n=5

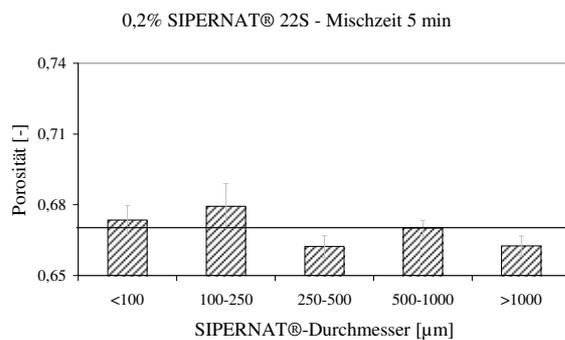


Abb. 5.197: Porosität mit fraktioniertem SIPERNAT® 22S, Konzentration 0,2% (m/m), Mischdauer 5 min, n=5

5.5.5 Hoechst Wachs C Micropulver[®]

Die Ergebnisse der Porositätsmessungen mit Hoechst Wachs C Micropulver[®] aus Abb. 5.198 bis Abb. 5.200 zeigen wiederum eine Korrelation mit den experimentell ermittelten Zugspannungswerten. Die Zugabe von SIPERNAT[®] 22S zum Wachs bewirkt sogar eine Volumenzunahme, was für eine schlechte Fließeigenschaft der Mischungen spricht. Die Fließregulierungsmittelagglomerate tragen nicht zur Reduktion der interpartikulären Haftkräfte bei, da sie während des Mischens im Turbula[®]-Mischer nicht zu adsorbierbaren Aggregaten zerkleinert werden können.

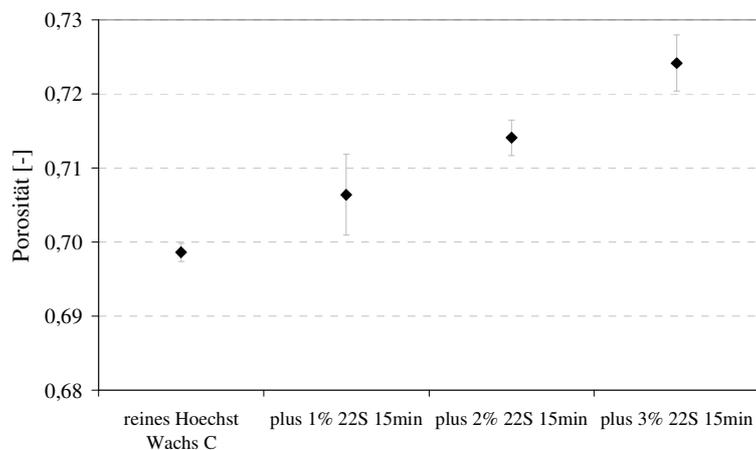


Abb. 5.198: Porositäten von Hoechst Wachs C Micropulver[®] ohne und mit Zugabe von SIPERNAT[®] 22S in den Konzentrationen 1%, 2% und 3% (m/m), n=5

Auch mit der hydrophoben Kieselsäure SIPERNAT[®] D10 wird keine signifikante Reduktion der Schüttgutporosität erzielt (vgl. Abb. 5.199).

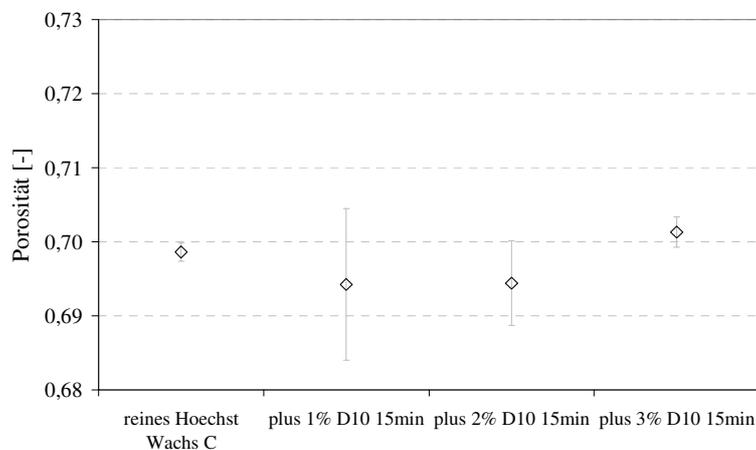


Abb. 5.199: Porositäten von Hoechst Wachs C Micropulver[®] ohne und mit Zugabe von SIPERNAT[®] D10 in den Konzentrationen 1%, 2% und 3% (m/m), n=5

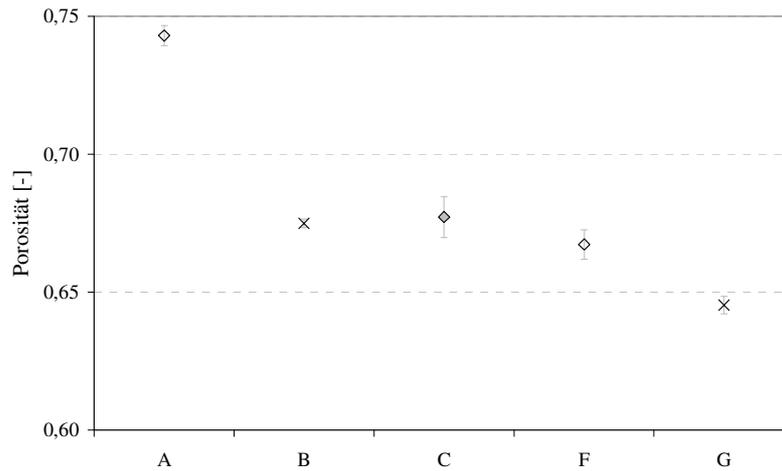


Abb. 5.200: Porositäten, n=5:

- A 1:1 Hoechst Wachs C – gecoatete Maisstärke (SIPERNAT 22S), Mischzeit 15min
- B 1:1 Hoechst Wachs C – gecoatete Maisstärke (SIPERNAT D10), Mischzeit 15min
- C 1:1 Hoechst Wachs C – ungecoatete Maisstärke
- F 1:1 Hoechst Wachs C – Maisstärke (1% SIPERNAT 22S), Mischzeit 1 Tag 15min
- G 1:1 Hoechst Wachs C – Maisstärke (1% SIPERNAT D10), Mischzeit 1 Tag 15min

In Abb. 5.200 wird noch einmal deutlich, dass es nicht von Vorteil ist, ein Prämix aus Maisstärke und Fließregulierungsmittel herzustellen, von dem im nachfolgenden Schritt die Silica-Agglomerate auf das Wachs übertragen werden sollen. Die ternären Mischungen aus SIPERNAT[®], Hoechst Wachs C[®] und Maisstärke, in der Abbildung mit F und G gekennzeichnet, besitzen nicht nur eine niedrigere Zugspannung als die Mischungen A und B, sondern weisen auch niedrigere Porositätswerte auf.

5.6 Agglomeratstabilität

Die Untersuchung der einzelnen SIPERNAT[®]-Typen mittels Siebturm soll zum direkten Vergleich der Agglomeratstabilität der verschiedenen Kieselsäuren dienen. Es ist anzunehmen, dass während des Mischvorgangs im Turbula[®]-Mischer die SIPERNAT[®]-Agglomerate unabhängig vom Kieselsäure-Typ der gleichen Beanspruchung ausgesetzt sind. Während des Siebens, bei dem keine Maisstärke als Mahlkörper zugesetzt wird, sind sie ebenfalls Kräften ausgesetzt, die zu deren Zerkleinerung führen. Mit dieser Methode soll ein Rückschluss darauf gezogen werden können, inwiefern unterschiedlich starke Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen SIPERNAT[®]-Typen herrschen, die entweder zu einem starken oder zu einem lockeren Agglomeratgefüge beitragen. Dies könnte zur Klärung der Unterschiede in

der zur Zerkleinerung benötigten Energie der einzelnen Fällungskieselsäuren beitragen, die deren Leistungsfähigkeit bestimmt. Abb. 5.201 zeigt die Änderung der Verteilungssumme der SIPERNAT® 22S-Agglomeratdurchmesser mit steigender Siebdauer.

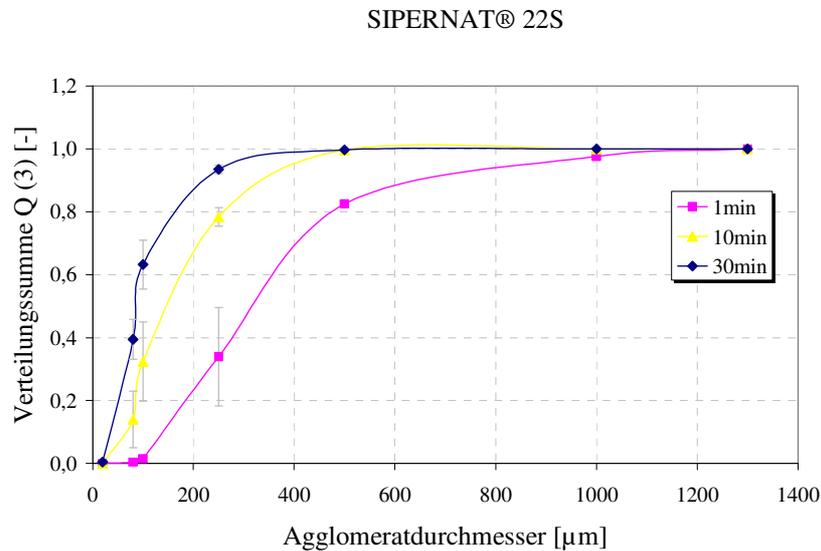


Abb. 5.201: Verteilungssumme der Agglomeratdurchmesser des SIPERNAT® 22S nach einer Siebdauer von 1, 10 und 30 min, n=3

In Abb. 5.202 ist die entsprechende Verteilungsdichte dargestellt. Aus den Abbildungen kann entnommen werden, dass mit zunehmender Siebdauer die Agglomerate immer kleiner werden.

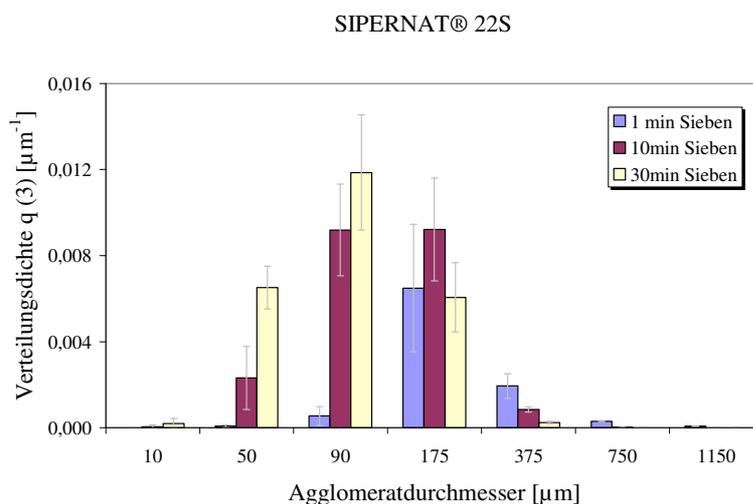


Abb. 5.202: Verteilungsdichte der Agglomeratdurchmesser des SIPERNAT® 22S nach einer Siebdauer von 1, 10 und 30 min, n=3

Von Interesse ist allerdings auch, welche Agglomeratgröße die höchste Zerfallstendenz aufweist. Hierdurch wären Aussagen darüber möglich, welcher Fraktion eine besondere Bedeutung für die fließregulierenden Eigenschaften der Kieselsäure zukommt. Dazu wird das

SIPERNAT[®] durch ein 1minütiges Sieben in sieben Fraktionen unterteilt (0-20 μm , 20-80 μm , 80-100 μm , 100-250 μm , 250-500 μm , 500-1000 μm und 1000-1300 μm). Jede dieser Größenklassen wird anschließend einem erneuten Siebprozess unterzogen, entweder weiteren 9 min oder 29 min. Somit kann darauf rückgeschlossen werden, aus welcher Ursprungsfraktion die einzelnen Agglomerate nach 10 und 30minütigem Sieben stammen. Ein Beispiel mit SIPERNAT[®] 22S ist in Abb. 5.203 und Abb. 5.204 gezeigt. Die farbigen Balken geben jeweils Aufschluss über die Ausgangsagglomeratfraktion der Silica.

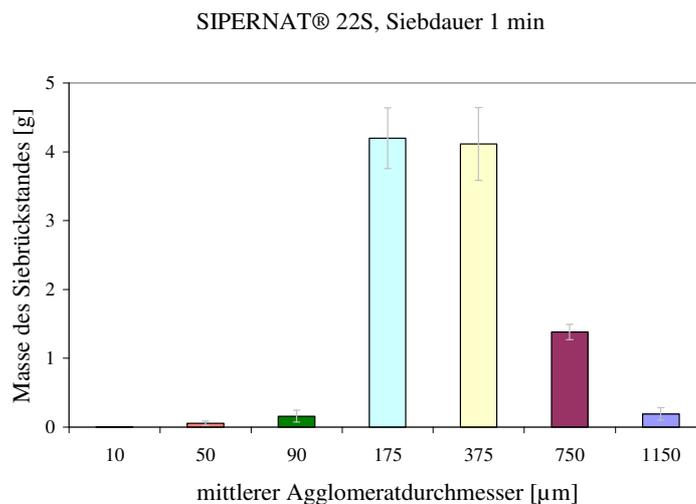


Abb. 5.203: Verteilung der Masse des Siebrückstandes nach Agglomeratdurchmesser des SIPERNAT[®] 22S, Siebdauer 1 min, n=3

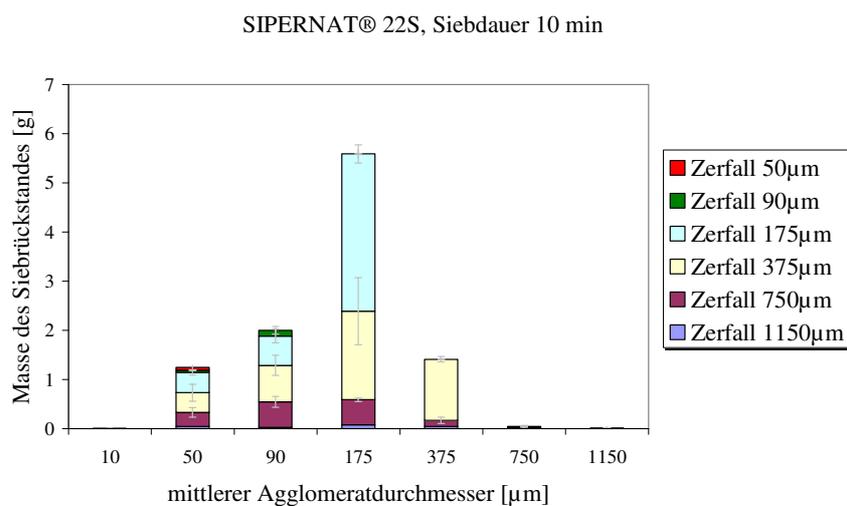


Abb. 5.204: Verteilung der Masse des Siebrückstandes nach Agglomeratdurchmesser des SIPERNAT[®] 22S mit Angabe der Herkunftsgröße, Siebdauer 10 min, n=3

Auf die gleiche Weise lässt sich die Herkunft der Agglomerate nach 30minütigem Sieben ermitteln. Dies wird durch Abb. 5.205 verdeutlicht.

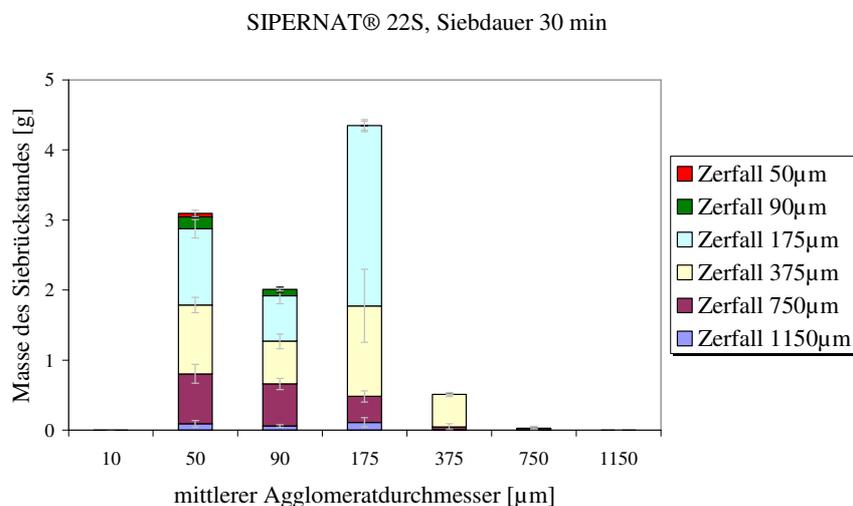


Abb. 5.205: Verteilung der Masse des Siebrückstands nach Agglomeratdurchmesser des SIPERNAT® 22S mit Angabe der Herkunftsgröße, Siebdauer 30 min, n=3

Für die untersuchten Fällungskieselsäuren SIPERNAT® 22S, 50S, 320DS und 500LS sind die Zerfallscharakteristika nach 10 bzw. 30minütiger Siebzeit in den Tab. 5.9 bis Tab. 5.16 zusammengestellt. Die relativen Standardabweichungen liegen dabei unter 20%. Die Tabellenwerte geben jeweils die Prozentzahlen an, in welche die Ausgangsagglomeratgröße zerfällt. Beispielsweise zerfallen Agglomerate des SIPERNAT® 22S der Größe 50 µm nach 10minütigem Sieben nur zu 5-6% in kleinere Agglomerate, 95% bleiben unzerkleinert.

SIPERNAT® 22S

Tab. 5.9: SIPERNAT® 22S, Zerfall nach 10 min Siebdauer

m/m [%]	750 µm	375 µm	175 µm	90 µm	50 µm	10 µm
1150 µm	9,86	18,31	33,80	12,68	18,31	0,00
750 µm	1,37	8,66	34,85	35,51	19,82	0,00
375 µm	-	29,70	42,99	17,75	9,55	0,00
175 µm	-	-	76,05	14,20	9,75	0,00
90 µm	-	-	-	71,74	28,26	0,00
50 µm	-	-	-	-	94,44	5,56
10 µm	-	-	-	-	-	-

Tab. 5.10: SIPERNAT[®] 22S, Zerfall nach 30 min Siebdauer

m/m [%]	750 µm	375 µm	175 µm	90 µm	50 µm	10 µm
1150 µm	2,87	3,45	33,80	12,68	18,31	0,00
750 µm	1,15	2,11	21,26	34,48	19,82	0,00
375 µm	-	13,84	38,65	18,23	9,55	0,00
175 µm	-	-	59,63	15,08	25,29	0,00
90 µm	-	-	-	34,21	28,26	0,00
50 µm	-	-	-	-	93,75	6,25
10 µm	-	-	-	-	-	-

SIPERNAT[®] 50S**Tab. 5.11:** SIPERNAT[®] 50S, Zerfall nach 10 min Siebdauer

m/m [%]	750 µm	375 µm	175 µm	90 µm	50 µm	10 µm
1150 µm	25,00	31,25	37,50	6,25	0,00	0,00
750 µm	5,36	5,36	30,36	26,79	32,14	0,00
375 µm	-	2,00	22,69	36,16	39,15	0,00
175 µm	-	-	31,14	22,96	45,78	0,12
90 µm	-	-	-	38,73	60,40	0,87
50 µm	-	-	-	-	94,16	5,84
10 µm	-	-	-	-	-	-

Tab. 5.12: SIPERNAT[®] 50S, Zerfall nach 30 min Siebdauer

m/m [%]	750 µm	375 µm	175 µm	90 µm	50 µm	10 µm
1150 µm	0,00	15,38	23,08	23,08	30,77	0,00
750 µm	5,13	7,69	15,38	41,03	30,77	0,00
375 µm	-	0,47	9,74	23,78	65,92	0,09
175 µm	-	-	14,29	14,29	14,29	14,29
90 µm	-	-	-	23,43	76,57	0,00
50 µm	-	-	-	-	92,68	7,32
10 µm	-	-	-	-	-	-

SIPERNAT[®] 320DS**Tab. 5.13:** SIPERNAT[®] 320DS, Zerfall nach 10 min Siebdauer

m/m [%]	750 µm	375 µm	175 µm	90 µm	50 µm	10 µm
1150 µm	11,78	8,27	38,60	29,57	8,27	0,00
750 µm	25,90	19,46	21,91	22,68	10,05	0,00
375 µm	-	65,25	19,43	13,38	1,93	0,00
175 µm	-	-	69,17	20,97	9,85	0,00
90 µm	-	-	-	61,25	38,75	0,00
50 µm	-	-	-	-	100,00	0,00
10 µm	-	-	-	-	-	-

Tab. 5.14: SIPERNAT[®] 320DS, Zerfall nach 30 min Siebdauer

m/m [%]	750 µm	375 µm	175 µm	90 µm	50 µm	10 µm
1150 µm	4,35	2,61	38,60	29,57	8,27	0,00
750 µm	5,46	14,52	19,27	26,17	10,05	0,00
375 µm	-	50,13	21,92	13,91	1,93	0,00
175 µm	-	-	66,87	16,26	16,87	0,00
90 µm	-	-	-	37,93	62,07	0,00
50 µm	-	-	-	-	100,00	0,00
10 µm	-	-	-	-	-	-

SIPERNAT[®] 500LS

Tab. 5.15: SIPERNAT[®] 500LS, Zerfall nach 10 min Siebdauer

m/m [%]	750 µm	375 µm	175 µm	90 µm	50 µm	10 µm
1150 µm	2,84	7,11	50,24	32,23	5,21	0,00
750 µm	12,46	17,25	41,69	24,28	4,31	0,00
375 µm	-	39,32	48,89	10,22	1,57	0,00
175 µm	-	-	79,36	14,71	5,93	0,00
90 µm	-	-	-	53,85	46,15	0,00
50 µm	-	-	-	-	100,00	0,00
10 µm	-	-	-	-	-	-

Tab. 5.16: SIPERNAT[®] 500LS, Zerfall nach 30 min Siebdauer

m/m [%]	750 µm	375 µm	175 µm	90 µm	50 µm	10 µm
1150 µm	1,29	4,31	50,24	32,23	5,21	0,00
750 µm	1,75	6,38	25,04	21,85	4,31	0,00
375 µm	-	26,17	42,49	13,99	1,57	0,00
175 µm	-	-	57,86	20,44	21,70	0,00
90 µm	-	-	-	32,61	46,15	0,00
50 µm	-	-	-	-	100,00	0,00
10 µm	-	-	-	-	-	-

Beim Vergleich der Tabellen fällt auf, dass die Kieselsäure SIPERNAT[®] 50S mit der schlechten fließregulierenden Potenz auch nach 10 und 30minütigem Sieben noch über eine große Anzahl von Agglomeraten verfügt, die eine Größe über 750 µm besitzen. Dies könnte eine mögliche Erklärung dafür sein, warum diese Kieselsäure über eine mangelnde Leistungsfähigkeit verfügt.

In den Tab. 5.17 und Tab. 5.18 ist zum einen die rechnerisch ermittelte Agglomeratanzahl nach verschiedenen Siebzeiten für jede der untersuchten Kieselsäuren zusammengestellt. Zum

anderen ist der Fragmentierungsgrad der einzelnen SIPERNAT[®]-Typen aufgezeigt. Unter dem Fragmentierungsgrad wird hier der Quotient aus der Anzahl der Agglomerate N vor und nach dem Sieben verstanden. Er ist eine Maßzahl für den Fortschritt der Zerkleinerung.

Tab. 5.17: Agglomeratanzahl der verschiedenen SIPERNAT[®]-Typen nach unterschiedlicher Siebdauer

Agglomeratanzahl nach unterschiedlicher Siebdauer [-]				
Siebdauer [min]	SIPERNAT [®] 22S	SIPERNAT [®] 50S	SIPERNAT [®] 320DS	SIPERNAT [®] 500LS
1	14.700.000	64.100.000	10.900.000	8.360.000
10	163.000.000	838.000.000	99.900.000	63.400.000
30	302.000.000	1.150.000.000	215.000.000	223.000.000

Tab. 5.18: Fragmentierungsgrad der verschiedenen SIPERNAT[®]-Typen nach unterschiedlicher Siebdauer

Fragmentierungsgrad bei unterschiedlicher Siebdauer [-]				
	SIPERNAT [®] 22S	SIPERNAT [®] 50S	SIPERNAT [®] 320DS	SIPERNAT [®] 500LS
N(10)/N(1)	11	13	9	8
N(30)/N(1)	21	18	20	27
N(30)/N(10)	1,9	1,4	2,2	3,5

Vergleicht man nun die Agglomeratanzahl während des Siebens, so fällt auf, dass SIPERNAT[®] 50S über eine hohe Anzahl verfügt. Doch der Fragmentierungsgrad gibt an, dass die Zahl anfänglich zwar hoch ist, mit zunehmender Siebzeit aber nicht so stark zunimmt wie bei den anderen drei Materialien. Dies könnte ein weiteres Indiz für die schlechte Leistungsfähigkeit des SIPERNAT[®] 50S sein. Besonders auffällig ist hier auch, dass sich die SIPERNAT[®]-Typen in ihrer Zerfallscharakteristik sehr ähneln mit Ausnahme des SIPERNAT[®] 50S, das in jeder Hinsicht eine Sonderstellung einnimmt.

Soll jedoch auch berücksichtigt werden, welche der Fraktionen den höchsten Fragmentierungsgrad besitzt, d.h. welche Agglomeratgröße am stärksten in kleinere Bruchstücke zerfällt, so muss der Fragmentierungsgrad für jede einzelne Größenklasse ausgewertet werden. Dies ist in Abb. 5.206 bis Abb. 5.211 dargestellt. Der Fragmentierungsgrad ist bei den großen Agglomeratgrößen noch sehr hoch und wird zu den kleinen Fraktionen hin stetig kleiner, was nicht überrascht. Denn die großen Agglomerate zerfallen während des Siebens in zahlreiche kleinere Bruchstücke, wogegen kleinere Agglomerate schwerer zu zerstören sind.

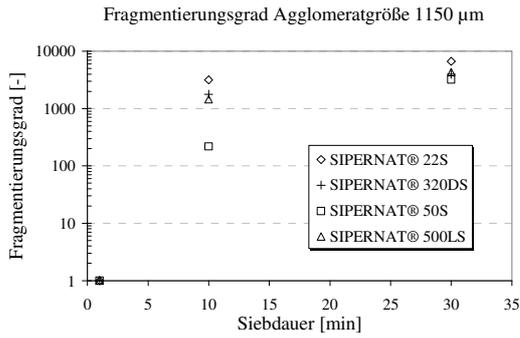


Abb. 5.206: Fragmentierungsgrad der Agglomeratfraktion 1150 µm

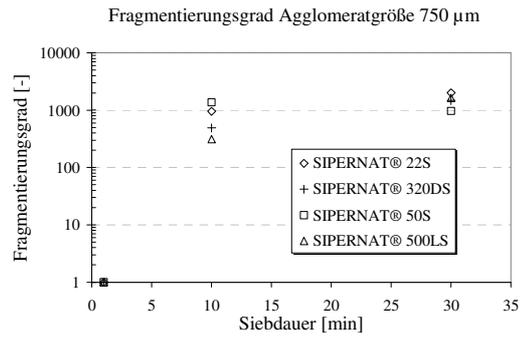


Abb. 5.207: Fragmentierungsgrad der Agglomeratfraktion 750 µm

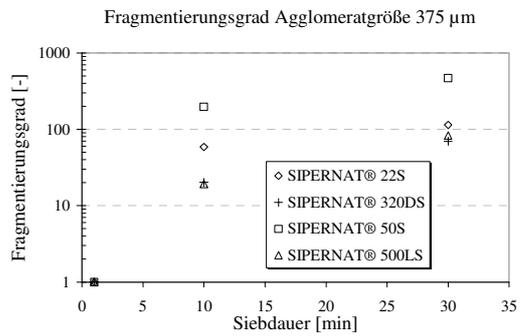


Abb. 5.208: Fragmentierungsgrad der Agglomeratfraktion 375 µm

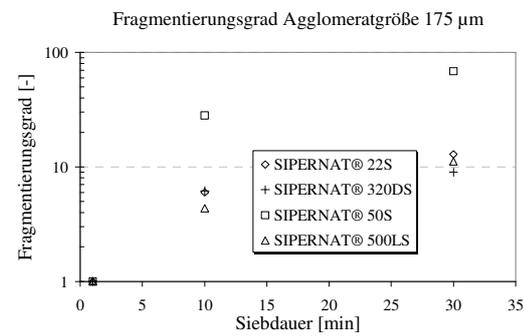


Abb. 5.209: Fragmentierungsgrad der Agglomeratfraktion 175 µm

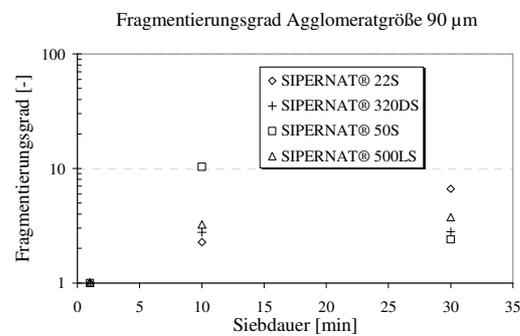


Abb. 5.210: Fragmentierungsgrad der Agglomeratfraktion 90 µm

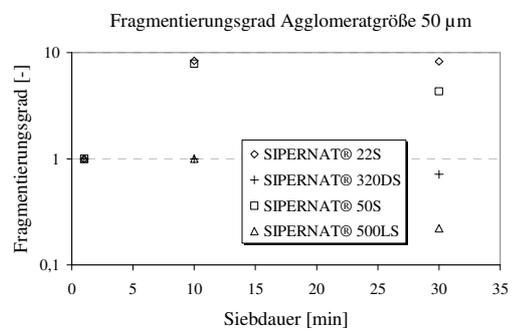


Abb. 5.211: Fragmentierungsgrad der Agglomeratfraktion 50 µm

6 Zusammenfassende Diskussion

Dem Einfluss verschiedener Kieselsäuren auf die Fließeigenschaften dreier Schüttgüter (Maisstärke, Kartoffelstärke und Hoechst Wachs C Micropulver[®]) sollte experimentell nachgegangen werden. Aus früheren Arbeiten von ANSTETT [134], MEYER [135], EBER [147] und DÜNISCH [136] ist bekannt, dass hochdisperse Fließregulierungsmittel kleine Adsorbate auf der Schüttgutoberfläche ausbilden. Die daraus resultierende Haftabstandsvergrößerung und die Verkleinerung der Kontaktfläche führen zu einer Reduktion der interpartikulären Anziehungskräfte und einer verbesserten Fließfähigkeit.

Eine eingehende Untersuchung der verwendeten Testsubstanzen, Trägermaterialien wie Fließregulierungsmittel, kann dazu beitragen, die Eigenschaften und Verhaltensweisen der eingesetzten Produkte zu erklären. Feuchtegehalt und Partikelgrößenverteilung der Stoffe verändern sich, wie gezeigt werden konnte, während der Lagerung kaum oder gar nicht. Besonders die Eigenheiten der Trägerpartikel wie Größe und Form, aber auch die Präsenz eines Feinanteils beeinflussen die Fließeigenschaften der hergestellten Mischungen. Die Größenverteilung der Maisstärkepartikel weist mit einem Median von rund 16 μm deutlich kleinere Körner auf als Kartoffelstärke (Median bei 36 μm). Aus der kleineren Teilchengröße und der damit verbundenen größeren Schüttgutporosität resultieren höhere interpartikuläre Anziehungskräfte zwischen den Maisstärkekugeln. Die Zugspannung nimmt um den gleichen Faktor zu wie die Größe der Maisstärkepartikel im Verhältnis zu Kartoffelstärke entsprechend kleiner ist. Die BET-Oberfläche der Maisstärke ist mit rund 0,42 m^2/g viermal so groß wie die der Kartoffelstärke mit 0,12 m^2/g . Dadurch und durch die niedrigere Kohäsion der Kartoffelstärkepartikel sind bereits 0,01% (m/m) an Fließregulierungsmittel ausreichend, um die Zugspannung deutlich abzusenken. Für Maisstärke ist dazu eine Konzentration von 0,2% (m/m) erforderlich. Berechnungen mit dem Rauigkeitsmodell nach RUMPF [39] und dem 3-Rauigkeiten-Modell nach MEYER [135] haben gezeigt, dass die Adsorbate für Maisstärke einen optimalen Radius von $r = 6 \text{ nm}$ und für Kartoffelstärke von $r = 8 \text{ nm}$ aufweisen sollten, wobei auf der Maisstärke mindestens 65 dieser Rauigkeitserhebungen pro $16 \mu\text{m}^2$ Auszählfeld und auf Kartoffelstärke mindestens 25 Adsorbate nötig wären, um einen direkten Trägerpartikelkontakt zu vermeiden.

Die Auswahl der verschiedenen Fließregulierungsmittel umfasst die feinteilige pyrogene Kieselsäure AEROSIL[®] 200, die unvermahlenden Fällungskieselsäuren SIPERNAT[®] 22 und 50, die fein vermahlenden Typen SIPERNAT[®] 22S und 50S sowie die sehr fein vermahlenden Varianten SIPERNAT[®] 320DS und 500LS und letztendlich die hydrophobe Fällungskie-

selsäure SIPERNAT® D10. Die verschiedenen vermahlenden Fällungskieselsäure-Typen SIPERNAT® 22S, 320DS, 50S und 500LS unterscheiden sich in ihrer Agglomeratgrößenverteilung kaum. Dies kommt dadurch zustande, dass sie alle aus Primärpartikeln ähnlicher Größe (etwa 10-20 nm) zusammengesetzt sind. Da sie sich mit Ausnahme des lipophilen SIPERNAT® D10 chemisch nicht unterscheiden, haben alle diese vermahlenden Produkte eine ähnliche Agglomerationstendenz. Diese durch Lagerung und Transport forcierten „Verdichtungsagglomerate“ werden im Laufe des Mischprozesses mit Mais- und Kartoffelstärke zu kleineren Agglomeraten oder Aggregaten zermahlen. Sind sie klein genug, adsorbieren sie auf der Stärkeoberfläche und setzen somit die Haftkräfte herab. Eine Verlängerung der Mischzeit führt somit zu einer immer stärkeren Zerkleinerung der Ausgangsagglomerate. Um die Adsorbatgröße zu minimieren, wurde deshalb die Mischdauer kontinuierlich erhöht, bis dabei die Zeitspanne von 24 Stunden erreicht wurde. Spätestens danach schienen die Adsorbate ihre Größe nicht weiter zu ändern.

Tab. 6.1: optimale Oberflächenbelegung nach Modellrechnung und beobachteten Werten

Oberflächenbelegung für beste Haftkraftreduktion nach Modellrechnung		
	Rauigkeitsradius r [nm]	Adsorbatanzahl N [-]
Maisstärke	6	65 < N < ca. 800
Kartoffelstärke	8	25 < N < ca. 400
Erzielte Oberflächenbelegung bei maximaler Zugspannungsreduktion		
	Rauigkeitsradius r [nm]	Adsorbatanzahl N [-]
Maisstärke	20-30	200-600
Kartoffelstärke	15-20	150-200

Die Auswertung rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen konnte zeigen, dass die Adsorbate auf der Maisstärke eine Größe von 40-80 nm, auf Kartoffelstärke eine Größe von 20-40 nm aufwiesen, was bereits sehr nahe an die Primärpartikelgröße der Kieselsäuren heranreicht. Die Anzahl der Rauigkeiten auf Maisstärke betrug bis zu 1000 pro $16 \mu\text{m}^2$ Auszählfeld, auf Kartoffelstärke wurden bis zu 400 pro $16 \mu\text{m}^2$ beobachtet. Sowohl Radius als auch Anzahl der gefundenen Adsorbate reichen nach dem erstellten Modell zur Oberflächenbelegungsichte aus, um einen fließregulierenden Effekt zu erzielen. Die besten Resultate für Maisstärke wurden allerdings erreicht, wenn sich 200 bis 600 Rauigkeiten mit einer Größe von rund 50 nm auf $16 \mu\text{m}^2$ der Oberfläche befanden. Für Kartoffelstärke war die Fließfähigkeit am besten, wenn 150 bis 200 ca. 30-40 nm große Rauigkeiten an die Stärkeoberfläche adsorbiert hatten. Ein Vergleich zwischen berechnetem Oberflächenmodell

zur optimalen Haftkraftreduktion und gefundenen Werten bei maximaler Zugspannungsreduktion findet sich in Tab. 6.1. Auf Maisstärke dürften die Adsorbate insgesamt noch etwas kleiner sein, ansonsten konnte eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten gezeigt werden.

Je instabiler die Agglomerate der einzelnen Fällungskieselsäuren sind, desto schneller und effektiver lassen sie sich zerkleinern und führen somit zu einer feinen, dichten Belegung der Trägermaterialoberfläche. Dies wird durch den Begriff Leistungsfähigkeit wiedergegeben. Die Wirksamkeit der verschiedenen Materialien spiegelt sich in deren Vermögen wider, die Zugspannung maximal herabzusetzen, d.h. die Fließeigenschaften so gut wie möglich zu verbessern. Anhand von Zugspannungsmessungen, Porositätsbestimmungen und mikroskopischen Untersuchungen mit diversen SIPERNAT[®]-Typen und AEROSIL[®] 200 konnte gezeigt werden, dass die Leistungsfähigkeit und Wirksamkeit geeigneter Fällungskieselsäuren der pyrogenen Kieselsäure in nichts nachstehen. Die Leistungsfähigkeit kann dabei sogar leicht übertroffen werden. Außerdem ist die Staubentwicklung beim Gebrauch der Fällungskieselsäuren weniger stark ausgeprägt, wodurch der Einsatz auf Seiten des Anwenders erleichtert wird.

Innerhalb der eingesetzten Fällungskieselsäure-Typen gibt es jedoch starke Unterschiede in der Agglomeratstabilität und somit in ihrer Leistungsfähigkeit. So konnte anhand der SIPERNAT[®]-Typen 50 und 50S mit der hohen spezifischen Oberfläche von 450 m²/g gezeigt werden, dass diese eine kleinere Primärpartikelgröße besitzen und daher festere Agglomeratgefüge ausbilden. Diese Kieselsäuren sind als Fließverbesserer wenig geeignet. Doch kann durch einen zusätzlichen Vermahlungsschritt nach der Produktion auch bei zuvor unwirksamen Kieselsäuren eine höhere Wirksamkeit erreicht werden. Dies wird an den Versuchsreihen der SIPERNAT[®]-Typen 22 und 22S, sowie 50, 50S und 500LS deutlich. Je feiner der Vermahlungsgrad, desto lockerer und instabiler ist die Agglomeratstruktur.

Unabhängig davon, welche der beiden Stärkesorten, Mais- oder Kartoffelstärke, verwendet wurde und welche Untersuchungsmethode den Messungen zugrunde lag, zeigten die getesteten Fließregulierungsmittel doch eine gleich bleibende Reihenfolge ihrer Leistungsfähigkeit. So ist die hydrophobe Kieselsäure SIPERNAT[®] D10 für beide Trägersubstanzen die leistungsfähigste, gefolgt von den hydrophilen SIPERNAT[®]-Typen 320DS und 22S. Auch die pyrogene Kieselsäure AEROSIL[®] 200 ist in diesem Bereich anzusiedeln, wobei sie tendenziell schlechtere Resultate lieferte, ebenso wie die Kieselsäure SIPERNAT[®] 500LS. Deutlich am schlechtesten schnitt SIPERNAT[®] 50S ab.

In jedem Fall sollte aber berücksichtigt werden, dass die Ausgangsagglomeratgröße der verwendeten Kieselsäure eine große Rolle spielt. Anhand der Versuche mit fraktionierter Kieselsäure konnte gezeigt werden, dass eine unterschiedliche Wirksamkeit erreicht wird, wenn sich die Größe der zugegebenen Agglomerate unterscheidet. So kann es beispielsweise auch bei Chargen, die unter verschiedenen Bedingungen und für verschiedene Zeiträume gelagert wurden, zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen. Je nach Agglomeratgröße ist eine andere Energie zur Zerstörung erforderlich. Es wird deshalb empfohlen, das Fließregulierungsmittel vor dem Zumischen zum jeweiligen kohäsiven Schüttgut zu sieben, und damit die Ausgangsagglomeratgröße auf einen definierten Bereich zu beschränken. Dadurch kann die Reproduzierbarkeit des gewünschten fließregulierenden Effekts verbessert und dessen Intensität gesteuert werden. Der Unterschied in der Wirksamkeit der verschiedenen Größensfraktionen tritt jedoch in solch prägnanter Weise nur für kurze Mischzeiten auf. Nach längerer Mischdauer zeigt sich keine signifikante Abweichung mehr. Als positives Resümee lässt sich daraus ziehen, dass auch die großen „Verdichtungsagglomerate“ nach einem bestimmten mischungsbedingten Energieeintrag in kleine Bruchstücke zerfallen, die gut fließregulierend wirksam werden. Somit könnte durch die zielgerichtete Auswahl speziell dieser großen Agglomerate ein neues Produkt entwickelt werden, das für den Anwender den Vorteil einer geringst möglichen Staubentwicklung mit sich bringt.

Hoechst Wachs C Micropulver[®] wurde aufgrund seines wachsartigen Charakters ausgewählt, um die Eigenheiten der Fällungskieselsäuren bei der Fließregulierung einer „weichen“ Trägersubstanz zu untersuchen. Jedoch stellte sich bei der rasterelektronenmikroskopischen Visualisierung heraus, dass es selbst über einen großen Feinanteil verfügt, der bereits fließregulierend wirksam wird. Dadurch weist es auch, trotz ähnlichem Median der Partikelgrößenverteilung wie Maisstärke von 20 µm, deutlich niedrigere Zugspannungswerte als diese auf. Bedingt durch die zerklüfteten Oberflächen, den hohen Feinanteil und den weichen Stoffcharakter, kann Hoechst Wachs C Micropulver[®] während des Mischens nicht die nötige Energie zur Zerkleinerung der Kieselsäureagglomerate aufbringen. Die beiden Testsilicas SIPERNAT[®] 22S (hydrophil) und SIPERNAT[®] D10 (hydrophob) werden in der Mischung nicht zu adsorbierbaren Agglomeraten zerkleinert und verbessern somit trotz hoher Konzentrationen von bis zu 3% (m/m) die Fließeigenschaften des Wachses nicht. Wird allerdings ein Prämix (Vormischung) mit Maisstärke hergestellt, wodurch die Silicaagglomerate bereits fein zerkleinert und auf der Maisstärke adsorbiert vorliegen, so kommt es beim hydrophoben SIPERNAT[®] D10 zum Austausch dieser Adsorbate zwischen Maisstärke und Hoechst Wachs C Micropulver[®]. Jedoch liefert das Prämix keinen Vorteil im Vergleich

zur Verwendung reiner Maisstärke als zusätzliche dritte Mischkomponente. Denn hierbei kommt es sogar beim hydrophilen SIPERNAT[®] 22S zum Adsorbataustausch, was unter Verwendung des Prämixes nicht zu beobachten war.

Mit Hilfe der Siebanalyse sollte, ungeachtet der gewählten Trägersubstanz, die reine Agglomeratstabilität der Fällungskieselsäuren SIPERNAT[®] 22S, 320DS, 50S und 500LS untersucht werden. Dabei ist aufgefallen, dass die drei Typen 22S, 320DS und 500LS neben ihrer ähnlichen fließregulierenden Eigenschaft auch über eine vergleichbare Fragmentierungstendenz verfügen. Lediglich SIPERNAT[®] 50S weicht von diesem Schema ab. Diese Silica verfügt zwar über eine große Anzahl an Agglomeraten, doch nimmt diese Zahl mit zunehmender Siebzeit nicht in gleichem Maße zu wie bei den anderen SIPERNAT[®]-Typen. Der Fragmentierungsgrad ist hier kleiner. Dies könnte möglicherweise die schlechte fließregulierende Fähigkeit dieser Kieselsäure erklären.

Mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass Fällungskieselsäuren sich in gleicher Weise als Fließregulierungsmittel eignen können wie die bereits breit eingesetzten pyrogenen Kieselsäuren. Jedoch müssen die Agglomerate der gewählten Silica über eine gute Fragmentierungstendenz verfügen, d.h. sie müssen leicht und schnell zerkleinerbar sein. Dies trifft in besonderer Weise für vermahlene Produkte zu, da deren Agglomeratgefüge lockerer sind als bei unvermahlenden Substanzen. Je feiner die Silica im Vorfeld vermahlen wurde, desto effektiver ist ihre fließverbessernde Eigenschaft. Am Beispiel des SIPERNAT[®] 50S konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass solche Fließregulierungsmittel mit einer großen spezifischen Oberfläche, das bedeutet kleiner Größe der Primärpartikel, über besonders feste Agglomeratstrukturen verfügen, die sich beim Mischen nur schwer zerkleinern lassen. Diese Typen sind deshalb zur Fließregulierung nur wenig geeignet. Weiterhin sind hydrophobe Kieselsäuren den hydrophilen überlegen, wenn es darum geht, die Fließeigenschaften der Pulver zu verbessern. Das Fehlen zusätzlicher Wasserstoffbrückenbindungen wird für die hervorragende fließverbessernde Potenz der hydrophoben Materialien verantwortlich gemacht. Spielt jedoch das Wasseraufnahmevermögen der Silica eine Rolle, so ist es von Vorteil eine hydrophile Kieselsäure einzusetzen. Hierbei übertreffen die Fällungskieselsäuren die pyrogenen Kieselsäuren sogar in der Absorptionsfähigkeit.

Mit den durchgeführten Versuchen konnte ein Fortschritt in der Charakterisierung der verschiedenen Silica-Typen gemacht werden. Besonders, da der Kieselsäuretyp SIPERNAT[®] im Vergleich zum Typ AEROSIL[®] noch wenig erforscht und etabliert ist. Seine Einsatzmöglichkeiten dürften nun etwas klarer sein. Nachteilig für die Verwendung im Pharmabereich ist

allerdings die im Vergleich zu den pyrogenen Kieselsäuren niedrigere chemische Reinheit. Die Auswahl beschränkt sich hier ausschließlich auf SIPERNAT[®] 160 PQ, das über einen hohen SiO₂-Gehalt verfügt und somit allein den Ansprüchen der Ph. Eur. genügt. Die getesteten Substanzen bleiben somit interessanter für den lebensmittel- oder futtermittel-technologischen Bereich.

7 Summary

This study sets out to experimentally investigate the influence of the addition of various types of silica to three cohesive bulk powders: corn starch, potato starch and Hoechst Wachs C Micropulver[®]. ANSTETT [134], MEYER [135], EBER [147] and DÜNISCH [136] have previously shown that high disperse flow regulators form small adsorbates on the host particle surface. This results in an increase in the contact distance and a reduction of the contact area. This in turn leads to a reduction of inter-particle adhesion forces and an improvement in the flow properties of the powder.

A detailed analysis of the test substances used for the experiments can contribute to providing information about the characteristics and the behaviour of the powders. It has been shown that moisture content and particle size distribution of the materials do not change to a great extent during storage. In particular, the flow behaviour of the mixtures has been found to be determined by the idiosyncrasies of the cohesive bulk material such as the size and the form of the grains but also the presence of a fine fraction. The particle size distribution of corn starch shows a median value of around 16 μm . These grains are smaller than the potato starch particles with a median value of 36 μm . As a result of the smaller particle size and the superior bulk porosity, the forces between corn starch particles are higher than those between potato starch. The quotient of the different diameters of the two starches stands in reciprocal relation to the tensile strength of both materials. The BET-surface of corn starch which is around 0.42 m^2/g is four times higher than the potato starch's surface of 0.12 m^2/g . This combined with the lower cohesion of potato starch means that 0.01% (m/m) of a flow regulator is sufficient to diminish tensile strength. Corn starch on the other hand requires a concentration of 0.2% (m/m) to diminish tensile strength. Calculations making use of the roughness-models of RUMPF [39] and MEYER [135] revealed that the adsorbates on corn starch should have a radius of $r = 6 \text{ nm}$ and those on potato starch of $r = 8 \text{ nm}$. These small nano-sized roughnesses should compose a number of at least 65 adsorbates per 16 μm^2 on corn starch and at least 25 adsorbates on potato starch. Thereby a direct particle-to-particle contact can be inhibited.

The selection of various flow regulators includes the fine fumed silica AEROSIL[®] 200, the un-ground precipitated silicas SIPERNAT[®] 22 and 50, the fine ground types SIPERNAT[®] 22S and 50S, the very fine ground SIPERNAT[®] 320DS and 500LS and finally the hydrophobic precipitated silica SIPERNAT[®] D10. The agglomerate size distributions of the different ground silica-types SIPERNAT[®] 22S, 320DS, 50S and 500LS hardly vary. This is

not surprising given that they all consist of primary particles with a similar size (around 10-20 nm). With the exception of lipophilic SIPERNAT[®] D10 which has different chemical structure, all ground products have approximately the same tendency to agglomerate. These “compaction agglomerates” forced by storage and transport are broken up by corn starch and potato starch into smaller aggregates during the mixing process. If the aggregates are small enough, they adsorb on the starch’s surface and reduce the adhesion forces. An increase in mixing time leads to a gradual comminution of the agglomerates. To reduce the size of the adsorbates to its minimum, the blending period was raised continuously up to a term of 24 hours. Microscopical investigation has revealed adsorbate sizes between 40 to 80 nm on corn starch and of between 20 to 40 nm on potato starch. These adsorbate sizes correspond closely to the primary particle size of the silica. The number of roughnesses varied up to 1000 per $16 \mu\text{m}^2$ for corn starch and up to 400 per $16 \mu\text{m}^2$ for potato starch. Both the size and the number of the adsorbates are sufficient for an inter-particle force reduction effect. These findings have been confirmed by a theoretical model. The best flow regulating results were found with a surface coverage of 200 to 600 adsorbates per $16 \mu\text{m}^2$ for corn starch. These roughnesses showed a size of about 50 nm. On potato starch 150 to 200, 30-40 nm sized adsorbates led to the best flow properties. The results of the calculated and experimentally found surface coverage which reduce the interparticle cohesion are concluded in Tab. 7.1.

Tab. 7.1: best surface coverage leading to maximal reduction in cohesion, by model calculation and by experimental setup

Surface coverage for the best results reducing interparticular cohesion (by model calculation)		
	Radius of the adsorbates r [nm]	Number of the adsorbates N [-]
Corn starch	6	$65 < N < \text{ca. } 800$
Potato starch	8	$25 < N < \text{ca. } 400$
Surface coverage leading to maximal reduction in tensile strength (found by experiments)		
	Radius of the adsorbates r [nm]	Number of the adsorbates N [-]
Corn starch	20-30	200-600
Potato starch	15-20	150-200

The more unstable the agglomerates of the different silicas the faster and more effectual the grinding is and the closer the surface coverage. This is described by the term efficiency. The effectiveness of the materials is specified by the ability to diminish the tensile strength as effectively as possible. Through experimental investigations such as tensile strength measurements, by determination of the bulk porosity and by microscopical characterisation with different SIPERNAT[®]-types and the fumed silica AEROSIL[®] 200 it has been shown that

the efficiency and effectiveness of some precipitated silicas do not rank behind the fumed silica. Moreover, the formation of dust is not as intensive when using precipitated silicas, which could be of advantage to researchers who have so far used fumed silicas.

Among the used precipitated silica types there are rather high differences in agglomerate stability and hence efficiency. It could be shown that the silicas SIPERNAT[®] 50 and 50S with a high specific surface of 450 m²/g have a smaller primary particle size and therefore stronger forces between the agglomerates. These silicas do not represent adequate flow regulators. However, allowing for an additional grinding step following production makes it possible to increase the effectiveness of these unqualified materials. This could be shown with the test-series of SIPERNAT[®] 22 compared to 22S and 50 and 50S and 500LS. The finer ground the flow regulators, the more unstable the agglomerate structure.

Independent of which starch type - corn starch or potato starch – and which method was used, the tested flow regulators showed the same sequence of efficiency. The hydrophobic silica SIPERNAT[®] D10 was found to be the most efficient flow regulator for both host materials, followed by the hydrophilic SIPERNAT[®]-types 320DS and 22S. The fumed silica AEROSIL[®] 200 showed similar efficiency but in most cases it was inferior as SIPERNAT[®] 500LS. The worst flow additive was found to be SIPERNAT[®] 50S.

Generally it must be taken into consideration that the original size of the agglomerates added to the mixture plays an important role. The fractional experiments have demonstrated that varying agglomerate sizes lead to different levels of effectiveness. Thus, the use of diverse bulk charges may result in divergent effects. For each agglomerate size the energy necessary for disintegration differs. Therefore it is recommended to sieve the flow regulators before usage to restrict the size of the agglomerates.

Hoechst Wachs C Micropulver[®] was chosen because of its waxy character to investigate the influence of a silica addition to smooth bulk material. However, REM visualization revealed the powder as inapplicable. It includes a fine fraction which can reduce the VAN-DER-WAALS forces by itself. Besides sharing a rather similar median value to corn starch of 20 µm it has a very low material cohesion. Hoechst Wachs C Micropulver[®] is not able to release the energy necessary to disturb the silica agglomerates during the mixing period. The experiments have demonstrated that the hydrophilic SIPERNAT[®] 22S and the hydrophobic SIPERNAT[®] D10 do not adsorb on the wax surface although a concentration up to 3% (m/m) was used. Another possibility to cover the host particle surface with the flow regulators is the creation of a premix. In this case, the silica is adsorbed on the corn starch grains by a conventional mixing step. Following this step the small aggregates change onto the waxy grains. With the

hydrophobic SIPERNAT[®] D10 this exchange could be noticed. However, the premix did not show superior effects to corn starch as a third component of the mixture. In this case even the hydrophilic SIPERNAT[®] 22S could be transferred to Hoechst Wachs C Micropulver[®]. This could not be observed when using the premix.

A sieving tower was used to analyse the agglomerate stability of the different precipitated silicas SIPERNAT[®] 22S, 320DS, 50S and 500LS. It was shown that the three SIPERNAT[®]-types 22S, 320DS and 500LS in addition to their comparable flow regulating effects also demonstrate a similar tendency to disagglomerate. Only SIPERNAT[®] 50S diverges from this behaviour. Indeed, this silica disposes of a high number of agglomerates which do not rise with increased sieving time. The degree of fragmentation is smaller compared to other silica-types. This could be a possible explanation for the poor flow regulating potency.

The results of this study have demonstrated that precipitated silicas can be as suitable flow regulators as fumed silicas. An adequate fragmentation tendency must be a precondition for the use as a force reducer, implying that the silica must form small aggregates in a short period of time. Especially fine ground silicas are composed by agglomerates which can be easily destroyed. With the example of SIPERNAT[®] 50S, it could be shown very impressively that those silicas with a high specific surface consist of smaller primary particles which form stronger agglomerates. These types do not represent adequate flow conditioners. Hydrophobic silicas are superior force reducers compared to hydrophilic ones. The lack of additional hydrogen bonds seems to be the reason for the better flow regulating effect of the hydrophobic materials. However, if water adsorbing capacity is of importance hydrophilic silicas are more suitable. In this case the precipitated silicas even outperform the fumed silicas. This study has made progress in the characterization of the different silica types so that the various possible applications of each type may become clearer. A disadvantage of the SIPERNAT[®]-type in comparison to fumed silicas is its lower chemical purity. Only SIPERNAT[®] 160 PQ conforms to Ph. Eur.. It is for this reason that these materials are more interesting for use in the food and feed industry than for use in the pharmaceutical sector.

8 Anhang

8.1 Gleitmittel

8.1.1 Zugspannungsergebnisse binärer Maisstärke-Gleitmittel-Mischungen

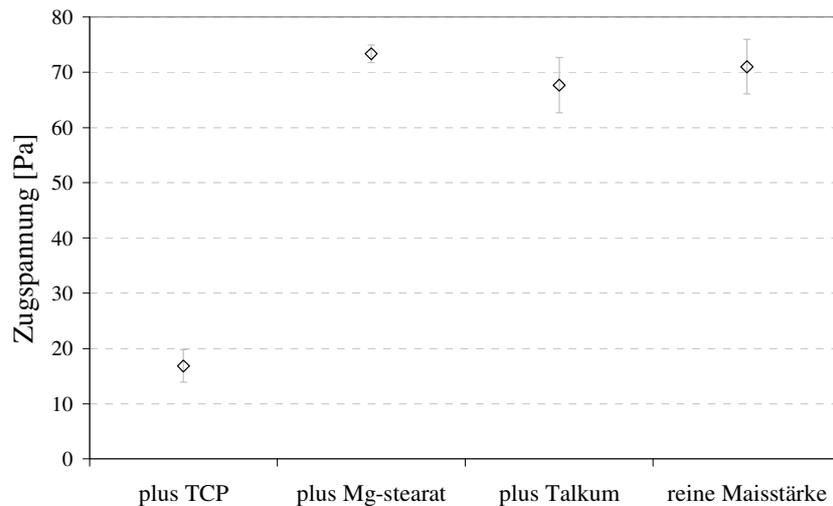


Abb. 8.1: Zugspannungsergebnisse reiner Maisstärke im Vergleich zu binären Mischungen mit Maisstärke und Tricalciumphosphat, Magnesiumstearat und Talkum, n=10

8.1.2 REM-Aufnahmen der binären Maisstärke-Gleitmittel-Mischungen

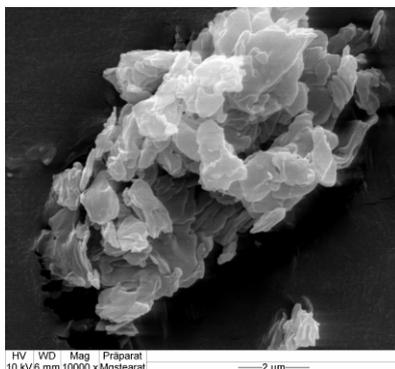


Abb. 8.2: REM-Abbildung reinen Magnesiumstearats, Aufnahme bei 10.000facher Vergrößerung

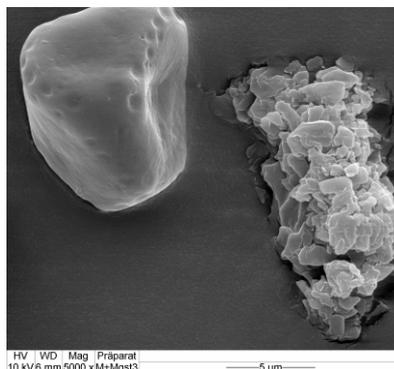


Abb. 8.3: REM-Abbildung einer Mischung aus 0,2% Feststoffanteil Magnesiumstearat und Maisstärke, Mischzeit 15 min, Aufnahme bei 5.000facher Vergrößerung

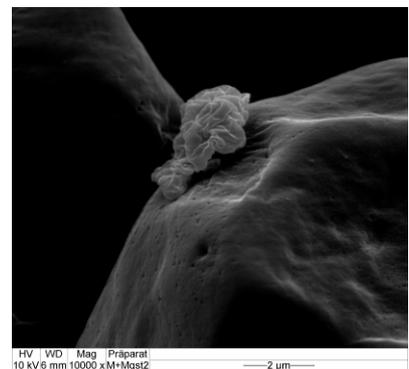


Abb. 8.4: REM-Abbildung einer Mischung aus 0,2% Feststoffanteil Magnesiumstearat und Maisstärke, Mischzeit 15 min, Aufnahme bei 10.000facher Vergrößerung

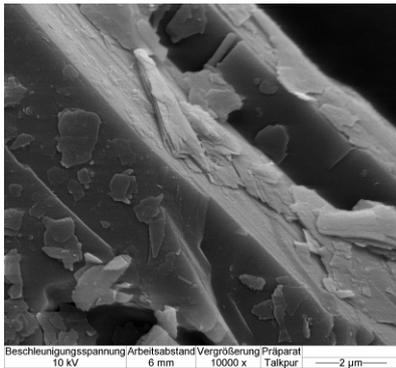


Abb. 8.5: REM-Abbildung reines Talkums, Aufnahme bei 10.000facher Vergrößerung

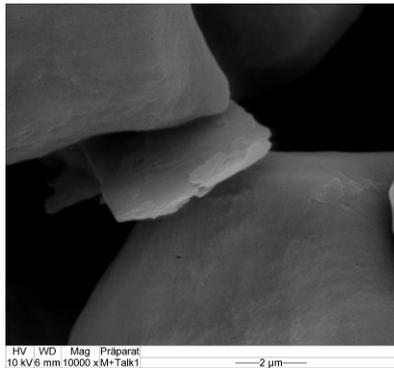


Abb. 8.6: REM-Abbildung einer Mischung aus 0,2% Feststoffanteil Talkum und Maisstärke, Mischzeit 15 min, Aufnahme bei 10.000facher Vergrößerung

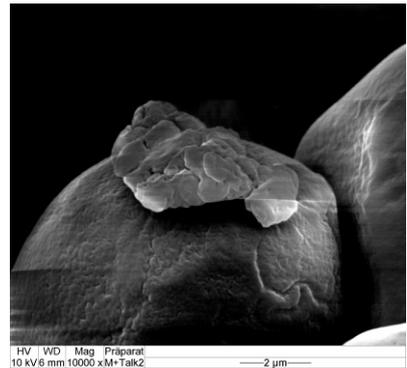


Abb. 8.7: REM-Abbildung einer Mischung aus 0,2% Feststoffanteil Magnesiumstearat und Maisstärke, Mischzeit 15 min, Aufnahme bei 10.000facher Vergrößerung

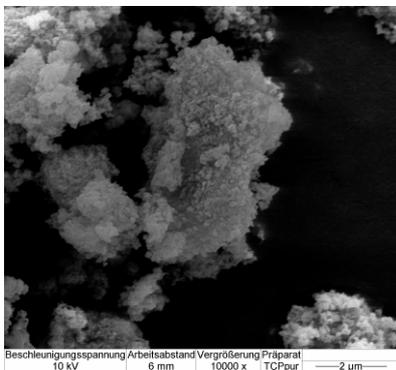


Abb. 8.8: REM-Abbildung reines Tricalciumphosphats, Aufnahme bei 10.000facher Vergrößerung

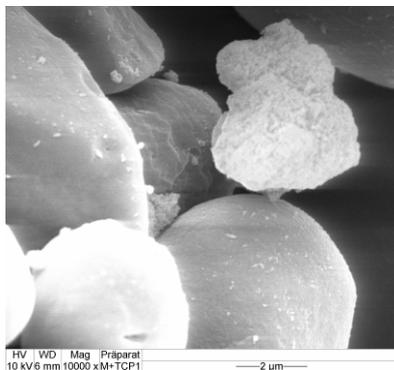


Abb. 8.9: REM-Abbildung einer Mischung aus 0,2% Feststoffanteil Tricalciumphosphat und Maisstärke, Mischzeit 15 min, Aufnahme bei 10.000facher Vergrößerung

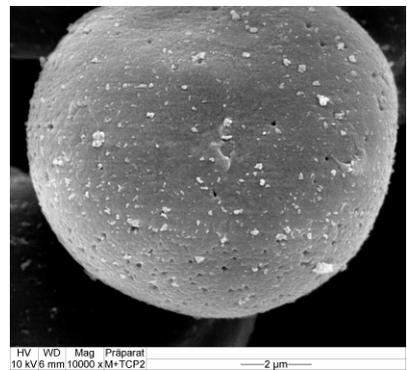


Abb. 8.10: REM-Abbildung einer Mischung aus 0,2% Feststoffanteil Tricalciumphosphat und Maisstärke, Mischzeit 15 min, Aufnahme bei 10.000facher Vergrößerung

8.2 Berechnungen

8.2.1 Haftkraftminimum

Für die VAN-DER-WAALS-Haftkraft F_{vdW} mit der Gleichung

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

folgt als 1. Ableitung die Gleichung

$$F'_{\text{vdW}} = \frac{dF_{\text{vdW}}}{dr} = \frac{A_H R}{6} \left(-\frac{1}{4(H+r)^3} + \frac{R}{H^2 (r+R)^2} \right).$$

Wird $F'_{\text{vdW}} = 0$ gesetzt, so erhält man für Maisstärke mit $R = 8 \mu\text{m}$, $H = 0,4 \text{ nm}$ und $A_H = 8 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

$$r_{\text{min}} = 6 \text{ nm}.$$

Analog ergibt sich für Kartoffelstärke mit $R = 18 \mu\text{m}$ ein Kräfteminimum für den Rauigkeitsradius

$$r_{\text{min}} = 8 \text{ nm}.$$

Die 2. Ableitung lautet:

$$F''_{\text{vdW}} = \frac{d^2 F_{\text{vdW}}}{dr^2} = \frac{A_H R}{6} \left(\frac{3}{4(H+r)^4} - \frac{2R}{H^2 (r+R)^3} \right).$$

Sie ist für beide Fälle > 0 . Das bedeutet, dass es sich bei den Punkten um lokale Minima handelt.

8.2.2 Oberfläche der Trägermaterialien

8.2.2.1 Maisstärkeoberfläche

Volumen eines Maisstärkepartikels V_M :

$$V_M = \frac{4}{3} \pi (8 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^3 = 2,14 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3$$

Masse eines Maisstärkepartikels M_M mit der Feststoffdichte ρ_M :

$$M_M = V_M \cdot \rho_M = 2,14 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot 1,478 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 3,17 \cdot 10^{-9} \text{ g}$$

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

$$N_{M100g} = 100g : (3,17 \cdot 10^{-9} g) = 3,15 \cdot 10^{10}$$

Oberfläche eines Maisstärkepartikels OF_M :

$$OF_M = 4\pi(8 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^2 = 8,04 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$$

Oberfläche von 100 g Maisstärke OF_{M100g}

$$OF_{M100g} = 8,04 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot 3,15 \cdot 10^{10} = 254\,000 \text{ cm}^2$$

8.2.2.2 Kartoffelstärkeoberfläche

Volumen eines Kartoffelstärkepartikels V_K :

$$V_K = \frac{4}{3}\pi(18 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^3 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$$

Masse eines Kartoffelstärkepartikels M_K mit der Feststoffdichte ρ_K :

$$M_K = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot 1,45 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 3,54 \cdot 10^{-8} \text{ g}$$

Anzahl der Kartoffelstärkepartikel in 100 g Pulver N_{K100g} :

$$N_{K100g} = 100g : (3,54 \cdot 10^{-8} g) = 2,83 \cdot 10^9$$

Oberfläche eines Kartoffelstärkepartikels OF_K :

$$OF_K = 4\pi(18 \cdot 10^{-4} \text{ cm})^2 = 4,07 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$$

Oberfläche von 100 g Kartoffelstärke OF_{K100g} :

$$OF_{K100g} = 4,07 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot 2,83 \cdot 10^9 = 115\,000 \text{ cm}^2$$

8.2.3 Anzahl der Primärpartikel in der Fließregulierungsmittelzugabe

Geht man von einer Primärpartikelgröße von 10 nm aus, so ergibt sich für eine Zugabe von

0,2% (m/m):

Masse eines Fließregulierungsmittelpartikels M_F mit der Feststoffdichte von 2 g/cm^3 :

$$M_F = \frac{4}{3} \pi (5 \cdot 10^{-7} \text{ cm})^3 \cdot 2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 1,05 \cdot 10^{-18} \text{ g}$$

Anzahl der Primärpartikel $N_{F0,2}$ in 0,2 g Fließregulierungsmittel:

$$N_{F0,2} = 0,2 \text{ g} : (1,05 \cdot 10^{-18} \text{ g}) = 1,90 \cdot 10^{17}$$

0,01% (m/m):

Masse eines Fließregulierungsmittelpartikels M_F :

$$M_F = 1,05 \cdot 10^{-18} \text{ g}$$

Anzahl der Primärpartikel $N_{F0,01}$ in 0,01 g Fließregulierungsmittel:

$$N_{F0,01} = 0,01 \text{ g} : (1,05 \cdot 10^{-18} \text{ g}) = 9,52 \cdot 10^{15}$$

8.2.4 Maximale monopartikuläre Belegung der Oberfläche

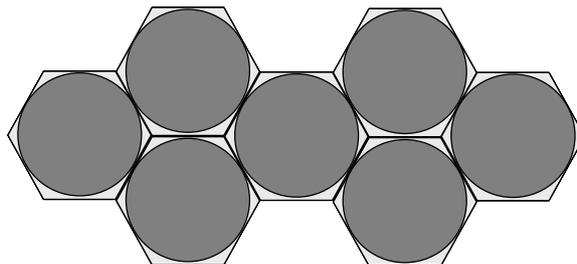


Abb. 8.11: Anordnung der Partikel auf einer Oberfläche nach dem Hexagonal-Modell; nach [135]

MEYER [135] ermittelt für die dichteste Belegung (Hexagonal-Modell) der Oberfläche des Trägerpartikels mit Fließregulierungsmittel einen Flächenbedarf A_H für jedes Primärpartikel mit dem Radius r von:

$$A_H = 2 \cdot \sqrt{3} \cdot r^2$$

Der Flächenbedarf aller $N_{\text{Primär}}$ Primärpartikel beträgt A_{Hges} :

$$A_{\text{Hges}} = A_H \cdot N_{\text{Primär}}$$

Es besteht eine monopartikuläre Belegung, wenn die Oberfläche des Trägermaterials ebenso groß ist wie der Flächenbedarf der Primärpartikel:

$$OF_{\text{Träger}} = A_{\text{Hges}} = A_H \cdot N_{\text{Primär}}$$

Die Trägeroberfläche wird durch die Anzahl der Trägerpartikel $N_{\text{Träger}}$ bestimmt.

$$OF_{\text{Träger}} = 4\pi R^2 \cdot N_{\text{Träger}}$$

Daraus folgt:

$$4\pi R^2 \cdot N_{\text{Träger}} = A_H \cdot N_{\text{Primär}}$$

Mit der Masse $m_{\text{Träger}}$ und der Feststoffdichte $\rho_{\text{Träger}}$ folgt:

$$N_{\text{Träger}} = \frac{\frac{m_{\text{Träger}}}{\rho_{\text{Träger}}}}{\frac{4}{3} \pi R^3}$$

Für die Masse an Fließregulierungsmittel m_{FRM} für eine monopartikuläre Belegung ergibt sich:

$$m_{\text{FRM}} = \frac{2\pi r \cdot m_{\text{Träger}} \cdot \rho_{\text{Primär}}}{\sqrt{3} \cdot \rho_{\text{Träger}} \cdot R}$$

Die erforderliche Masse an Fließregulierungsmittel m_{FRM} ($r = 5 \text{ nm}$, $\rho_{\text{Primär}} = 2 \text{ g/cm}^3$), um die Maisstärke mit dem Radius $R = 8 \text{ }\mu\text{m}$ und der Feststoffdichte von $\rho_{\text{Träger}} = 1,478 \text{ g/cm}^3$ vollständig monopartikulär zu belegen, errechnet sich zu:

$$m_{\text{FRM}} = \frac{2\pi \cdot (5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}) \cdot 100 \text{ g} \cdot 2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{\sqrt{3} \cdot 1,478 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}} = 0,31 \text{ g}$$

Für Kartoffelstärke mit $R = 18 \text{ }\mu\text{m}$ und $\rho_{\text{Träger}} = 1,45 \text{ g/cm}^3$ werden zur monopartikulären Belegung benötigt:

$$m_{\text{FRM}} = \frac{2\pi \cdot (5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}) \cdot 100 \text{ g} \cdot 2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{\sqrt{3} \cdot 1,45 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 18 \cdot 10^{-4} \text{ cm}} = 0,14 \text{ g}$$

In beiden Fällen ist diese Masse jedoch viel zu hoch, um sie für die experimentellen Versuche heranzuziehen. Außerdem werden die Fließregulierungsmittelagglomerate nicht zu Primärpartikeln zerkleinert, wodurch eine monopartikuläre Bedeckung nur eine fiktive Größe darstellt.

Die Fläche, welche alle Primärpartikel in einer Fließregulierungsmittelzugabe von 0,2 g bzw. 0,01 g beanspruchen, errechnet sich wie folgt.

Für die Fläche A_{H} , die ein Fließregulierungsmittel mit $r = 5 \text{ nm}$ beansprucht:

$$A_{\text{H}} = 2 \cdot \sqrt{3} \cdot (5 \cdot 10^{-7} \text{ cm})^2 = 8,66 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$$

Für die Fläche $A_{\text{ges}0,2}$, die mit **0,2 g** Fließregulierungsmittel belegt werden kann:

$$A_{\text{ges}0,2} = A_{\text{H}} \cdot N_{\text{F}0,2} = 8,66 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot 1,90 \cdot 10^{17} = 165 \text{ 000 cm}^2$$

Fläche, die mit **0,01 g** Fließregulierungsmittel belegt werden kann, $A_{\text{ges}0,01}$:

$$A_{\text{ges}0,01} = A_{\text{H}} \cdot N_{\text{F}0,01} = 8,66 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot 9,52 \cdot 10^{15} = 8 \text{ 240 cm}^2$$

Maximal möglicher Bedeckungsgrad der Maisstärke (A_{Mbelegt}) und für Kartoffelstärke (A_{Kbelegt}), wenn von einer monopartikulär bedeckten Oberfläche ausgegangen wird:

$$A_{\text{Mbelegt}} = (165\,000 \text{ cm}^2 / 254\,000 \text{ cm}^2) \cdot 100\% = 65\%$$

$$\text{bzw. } A_{\text{Mbelegt}} = (165\,000 \text{ cm}^2 / 420\,000 \text{ cm}^2) \cdot 100\% = 39\%$$

$$A_{\text{Kbelegt}} = (8240 \text{ cm}^2 / 115\,000 \text{ cm}^2) \cdot 100\% = 7\%$$

8.2.5 Adsorbierter Anteil der Fließregulierungsmittelzugabe

Für die Berechnung des Fließregulierungsmittelanteils, der auf der Stärkeoberfläche adsorbiert ist, werden die Daten aus der REM-Bildauswertung herangezogen. Es wird von einer Feststoffdichte von $\rho = 2 \text{ g/cm}^3$ ausgegangen. Da die adsorbierte Masse in entscheidender Weise von der Porosität der Fließregulierungsmitteladsorbate abhängt, werden drei Fallbeispiele für die Porositäten $\varepsilon = 0,1; 0,5$ und $0,9$ berechnet. Die Gesamtporosität der Kieselsäure wird laut Literaturangaben mit $0,9$ bis $0,95$ beschrieben, allerdings kann davon ausgegangen werden, dass sie für die adsorbierten, winzig kleinen Aggregate und Agglomerate deutlich darunter liegt. Die Maisstärkeoberfläche wird mit $0,42 \text{ m}^2/\text{g}$ [121] festgelegt. Der adsorbierte Anteil sollte bei vollständiger Adsorption 200 mg betragen. Es wird von kugelförmigen Adsorbaten ausgegangen.

Maisstärke + 0,2% SIPERNAT® 22S														
Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbatanzahl pro $16 \mu\text{m}^2$ [-]	42,9	56,9	87,8	158,6	142,3	166,4	197,6	226,3	261,8	400,4	462,5	522,1	429,0	514,5
Durchmesser pro Adsorbat [μm]	0,084	0,079	0,070	0,056	0,055	0,068	0,067	0,059	0,050	0,046	0,049	0,049	0,048	0,042
Volumen pro Adsorbat [μm^3]	3,1E-04	2,6E-04	1,8E-04	9,1E-05	8,8E-05	1,7E-04	1,6E-04	1,1E-04	6,5E-05	5,2E-05	6,2E-05	6,0E-05	5,8E-05	3,9E-05
Adsorbierte Masse [mg] $\varepsilon = 0,9$	7,0	7,8	8,1	7,6	6,6	14,7	16,6	12,7	8,9	10,9	15,0	16,4	13,1	10,6
Adsorbierte Masse [mg] $\varepsilon = 0,5$	34,9	38,8	40,5	38,0	33,0	73,3	82,9	63,7	44,5	54,5	74,8	82,1	65,5	53,0
Adsorbierte Masse [mg] $\varepsilon = 0,1$	62,8	69,8	73,0	68,5	59,3	132,0	149,2	114,7	80,1	98,1	134,6	147,9	117,9	95,4

Maisstärke + 0,2% SIPERNAT® 320DS														
Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbatanzahl pro $16 \mu\text{m}^2$ [-]	12,3	34,3	78,0	154,3	187,6	201,0	263,3	324,9	353,1	419,1	570,8	675,0	914,3	1090,1
Durchmesser pro Adsorbat [μm]	0,118	0,088	0,074	0,063	0,065	0,070	0,067	0,064	0,063	0,064	0,059	0,061	0,056	0,055
Volumen pro Adsorbat [μm^3]	8,6E-04	3,5E-04	2,1E-04	1,3E-04	1,5E-04	1,8E-04	1,6E-04	1,4E-04	1,3E-04	1,4E-04	1,1E-04	1,2E-04	9,0E-05	8,7E-05
Adsorbierte Masse [mg] $\varepsilon = 0,9$	5,5	6,3	8,7	10,9	14,4	18,6	21,7	23,9	24,5	30,9	33,0	41,3	43,4	49,9
Adsorbierte Masse [mg] $\varepsilon = 0,5$	27,7	31,6	43,7	54,3	71,9	92,8	108,5	119,6	122,6	154,5	164,9	206,3	217,0	249,7
Adsorbierte Masse [mg] $\varepsilon = 0,1$	49,9	56,9	78,7	97,7	129,4	167,0	195,4	215,2	220,8	278,1	296,9	371,3	390,5	449,5

Maisstärke + 0,2% SIPERNAT® 50S														
Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbantanzahl pro 16 µm ² [-]	6,9	9,1	17,8	20,8	26,8	26,6	37,6	53,9	52,1	85,4	72,6	85,0	109,4	171,3
Durchmesser pro Adsorbat [µm]	0,114	0,126	0,103	0,086	0,087	0,089	0,079	0,073	0,079	0,070	0,074	0,071	0,063	0,065
Volumen pro Adsorbat [µm ³]	7,8E-04	1,1E-03	5,7E-04	3,3E-04	3,5E-04	3,7E-04	2,6E-04	2,0E-04	2,6E-04	1,8E-04	2,1E-04	1,9E-04	1,3E-04	1,4E-04
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,9	2,8	5,0	5,3	3,6	4,9	5,2	5,2	5,7	7,1	8,2	8,2	8,4	7,5	12,8
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,5	14,1	25,2	26,5	18,1	24,4	26,1	25,9	28,5	35,6	41,0	40,9	42,2	37,3	64,2
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,1	25,3	45,3	47,7	32,5	43,9	47,0	46,5	51,2	64,1	73,8	73,7	75,9	67,2	115,6

Maisstärke + 0,2% SIPERNAT® 500LS														
Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbantanzahl pro 16 µm ² [-]	4,8	8,6	12,0	31,1	68,8	71,9	200,5	169,3	158,0	343,3	407,1	413,6	724,6	461,6
Durchmesser pro Adsorbat [µm]	0,216	0,165	0,133	0,099	0,075	0,069	0,046	0,054	0,053	0,050	0,047	0,042	0,045	0,046
Volumen pro Adsorbat [µm ³]	5,3E-03	2,3E-03	1,2E-03	5,1E-04	2,2E-04	1,7E-04	5,2E-05	8,3E-05	7,8E-05	6,7E-05	5,5E-05	4,0E-05	4,7E-05	5,2E-05
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,9	13,2	10,6	7,8	8,3	7,9	6,5	5,4	7,4	6,5	12,0	11,7	8,7	17,8	12,6
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,5	66,1	53,2	38,9	41,4	39,7	32,6	27,1	37,0	32,4	60,0	58,3	43,3	89,1	63,2
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,1	118,9	95,7	70,0	74,5	71,5	58,7	48,8	66,6	58,3	108,0	105,0	78,0	160,3	113,8

Maisstärke + 0,2% SIPERNAT® D10														
Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbantanzahl pro 16 µm ² [-]	54,6	70,3	117,1	135,3	151,8	205,0	271,5	272,0	314,0	404,9	534,4	538,4	655,0	830,8
Durchmesser pro Adsorbat [µm]	0,081	0,086	0,074	0,072	0,064	0,058	0,053	0,055	0,050	0,043	0,045	0,044	0,043	0,042
Volumen pro Adsorbat [µm ³]	2,8E-04	3,4E-04	2,1E-04	1,9E-04	1,4E-04	1,0E-04	7,7E-05	8,7E-05	6,4E-05	4,3E-05	4,8E-05	4,6E-05	4,3E-05	3,8E-05
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,9	8,1	12,5	13,0	13,7	11,2	10,8	11,0	12,4	10,6	9,1	13,4	12,9	14,7	16,4
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,5	40,5	62,4	64,8	68,7	55,8	53,9	55,2	61,9	52,9	45,3	67,0	64,7	73,4	81,9
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,1	72,9	112,3	116,7	123,6	100,5	96,9	99,3	111,5	95,1	81,6	120,7	116,5	132,1	147,5

Maisstärke + 0,2% AEROSIL® 200														
Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Adsorbantanzahl pro 16 µm ² [-]	24,5	97,3	111,5	146,5	166,5	259,4	185,0	381,9	422,5	592,4	708,8	780,0	972,5	1317,1
Durchmesser pro Adsorbat [µm]	0,077	0,043	0,041	0,035	0,036	0,034	0,045	0,041	0,041	0,040	0,042	0,037	0,032	0,026
Volumen pro Adsorbat [µm ³]	2,4E-04	4,1E-05	3,5E-05	2,2E-05	2,4E-05	2,0E-05	4,9E-05	3,5E-05	3,6E-05	3,3E-05	3,8E-05	2,7E-05	1,8E-05	9,7E-06
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,9	3,1	2,1	2,0	1,7	2,1	2,7	4,7	7,1	7,9	10,4	14,0	11,2	9,1	6,7
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,5	15,4	10,4	10,2	8,5	10,5	13,5	23,7	35,5	39,6	51,9	69,8	55,9	45,5	33,6
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,1	27,8	18,7	18,3	15,2	18,9	24,3	42,6	64,0	71,4	93,4	125,7	100,6	81,8	60,5

Bei den Berechnungen mit Kartoffelstärke als Trägermaterial wird eine Oberfläche von 0,11 m²/g zugrunde gelegt. Die adsorbierte Masse sollte bei vollständiger Adsorption 10 mg betragen.

Kartoffelstärke + 0,01% SIPERNAT® 22S													
Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720
Adsorbatanzahl pro 16 µm ² [-]	58,0	75,0	106,4	115,8	125,6	144,6	167,0	227,3	259,9	229,9	298,9	290,6	322,3
Durchmesser pro Adsorbat [µm]	0,042	0,031	0,039	0,037	0,035	0,033	0,032	0,034	0,032	0,027	0,027	0,024	0,021
Volumen pro Adsorbat [µm ³]	3,8E-05	1,5E-05	3,2E-05	2,6E-05	2,2E-05	1,8E-05	1,8E-05	2,0E-05	1,8E-05	1,1E-05	9,8E-06	7,5E-06	4,8E-06
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,9	0,3	0,2	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,6	0,7	0,4	0,4	0,3	0,2
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,5	1,6	0,8	2,4	2,2	2,0	1,9	2,1	3,2	3,3	1,8	2,1	1,6	1,1
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,1	2,8	1,4	4,3	3,9	3,6	3,3	3,8	5,8	5,9	3,2	3,7	2,8	2,0

Kartoffelstärke + 0,01% SIPERNAT® 320DS													
Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720
Adsorbatanzahl pro 16 µm ² [-]	27,4	47,3	58,0	143,9	149,0	147,9	174,8	200,5	218,4	210,1	272,3	267,5	353,4
Durchmesser pro Adsorbat [µm]	0,071	0,054	0,047	0,041	0,047	0,041	0,040	0,037	0,037	0,035	0,026	0,026	0,025
Volumen pro Adsorbat [µm ³]	1,9E-04	8,5E-05	5,4E-05	3,6E-05	5,5E-05	3,6E-05	3,4E-05	2,8E-05	2,7E-05	2,3E-05	9,4E-06	8,9E-06	7,9E-06
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,9	0,7	0,6	0,4	0,7	1,2	0,8	0,8	0,8	0,9	0,7	0,4	0,3	0,4
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,5	3,7	2,8	2,2	3,7	5,8	3,8	4,2	3,9	4,3	3,4	1,8	1,7	2,0
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,1	6,6	5,1	4,0	6,7	10,4	6,8	7,5	7,1	7,7	6,1	3,3	3,0	3,6

Kartoffelstärke + 0,01% SIPERNAT® 50S													
Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720
Adsorbatanzahl pro 16 µm ² [-]	7,1	16,9	19,3	9,9	12,0	23,0	32,5	37,8	42,6	37,3	37,4	60,1	57,6
Durchmesser pro Adsorbat [µm]	0,117	0,070	0,077	0,050	0,050	0,051	0,049	0,048	0,049	0,045	0,041	0,033	0,036
Volumen pro Adsorbat [µm ³]	8,5E-04	1,8E-04	2,4E-04	6,6E-05	6,5E-05	6,8E-05	6,0E-05	5,9E-05	6,2E-05	4,7E-05	3,5E-05	1,9E-05	2,5E-05
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,9	0,9	0,4	0,6	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,5	4,3	2,1	3,2	0,5	0,6	1,1	1,4	1,6	1,9	1,2	0,9	0,8	1,0
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,1	7,7	3,8	5,8	0,8	1,0	2,0	2,5	2,8	3,4	2,2	1,7	1,5	1,8

Kartoffelstärke + 0,01% SIPERNAT® 500LS													
Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720
Adsorbatanzahl pro 16 µm ² [-]	11,8	18,8	27,6	29,5	43,6	41,9	49,6	72,4	69,6	74,6	98,3	98,9	115,6
Durchmesser pro Adsorbat [µm]	0,130	0,078	0,066	0,066	0,063	0,064	0,061	0,052	0,044	0,037	0,035	0,035	0,034
Volumen pro Adsorbat [µm ³]	1,1E-03	2,5E-04	1,5E-04	1,5E-04	1,3E-04	1,4E-04	1,2E-04	7,5E-05	4,5E-05	2,6E-05	2,3E-05	2,2E-05	2,1E-05
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,9	1,9	0,7	0,6	0,6	0,8	0,8	0,8	0,8	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,5	9,5	3,3	3,0	3,2	4,0	4,2	4,1	3,9	2,2	1,4	1,6	1,5	1,7
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,1	17,1	5,9	5,3	5,8	7,1	7,5	7,4	7,0	4,0	2,5	2,9	2,8	3,1

Kartoffelstärke + 0,01% SIPERNAT® D10													
Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720
Adsorbatanzahl pro 16 µm² [-]	129,3	149,6	84,9	225,1	120,9	237,0	273,9	307,8	385,5	340,4	355,4	359,3	367,0
Durchmesser pro Adsorbat [µm]	0,049	0,049	0,047	0,042	0,040	0,040	0,039	0,038	0,037	0,034	0,030	0,027	0,026
Volumen pro Adsorbat [µm³]	6,1E-05	6,0E-05	5,3E-05	3,9E-05	3,4E-05	3,3E-05	3,1E-05	2,9E-05	2,6E-05	2,0E-05	1,4E-05	1,1E-05	8,8E-06
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,9	1,1	1,3	0,6	1,2	0,6	1,1	1,2	1,3	1,4	1,0	0,7	0,5	0,5
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,5	5,6	6,4	3,2	6,2	2,9	5,5	6,0	6,4	7,0	4,9	3,5	2,7	2,3
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,1	10,0	11,5	5,7	11,2	5,2	9,9	10,7	11,6	12,7	8,8	6,2	4,9	4,1

Kartoffelstärke + 0,01% AEROSIL® 200												
Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	
Adsorbatanzahl pro 16 µm² [-]	65,1	63,4	88,1	92,5	132,1	137,5	153,5	204,6	225,5	235,1	239,9	
Durchmesser pro Adsorbat [µm]	0,044	0,045	0,044	0,046	0,042	0,044	0,044	0,042	0,036	0,034	0,032	
Volumen pro Adsorbat [µm³]	4,5E-05	4,8E-05	4,6E-05	5,3E-05	4,0E-05	4,3E-05	4,6E-05	3,9E-05	2,4E-05	2,0E-05	1,7E-05	
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,9	0,4	0,4	0,6	0,7	0,8	0,8	1,0	1,1	0,8	0,7	0,6	
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,5	2,1	2,2	2,9	3,5	3,8	4,2	5,0	5,6	3,9	3,3	2,9	
Adsorbierte Masse [mg] e = 0,1	3,8	3,9	5,2	6,2	6,8	7,6	8,9	10,2	7,0	6,0	5,2	

8.2.6 Anzahl der Auszählfelder pro Korn

Der Multiplikationsfaktor f der sich für die Anzahl der Auszählfelder auf einem Korn Maisstärke bzw. Kartoffelstärke ergibt, errechnet sich nach

$$f = \frac{4\pi R^2}{16\mu m^2}$$

Für Maisstärke ergibt sich ein Faktor f = 50,27. Für Kartoffelstärke liegt dieser Faktor bei 254,47.

8.2.7 Abstand zwischen den Adsorbaten in Abhängigkeit von der Adsorbatanzahl

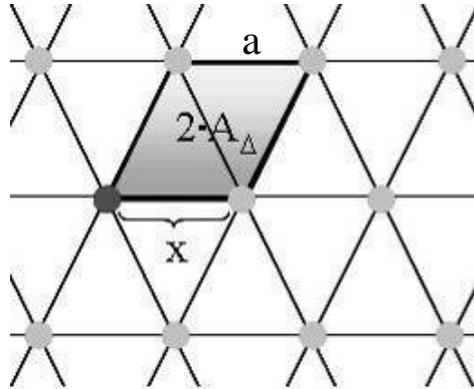


Abb. 8.12: Schematische Abbildung des 3-Rauigkeiten-Modells nach MEYER, aus [154]

Nach KURFEB, HINRICHSSEN und ZIMMERMANN [154] gehört zu jedem Adsorbat des 3-Rauigkeiten-Modells nach MEYER (in der Grafik Abb. 8.12 mit einem dunklen Punkt markiert) ein Parallelogramm mit der Fläche $2 \cdot A_{\Delta}$. Für die Adsorbatanzahl N_A und das Trägermaterialpartikel mit dem Radius R berechnet sich diese Fläche nach Gleichung (8.1) wie folgt.

$$2A_{\Delta} = \frac{4\pi R^2}{N_A} \quad (8.1)$$

Für die Seitenlänge a des gleichseitigen Dreiecks ergibt sich:

$$a = \frac{2}{\sqrt[4]{3}} \cdot \sqrt{A_{\Delta}} \quad (8.2)$$

Der Abstand x zwischen zwei Adsorbaten wird durch Gleichung (8.3) beschrieben.

$$x = a - 2r, \quad (8.3)$$

wobei r für den Radius eines Adsorbats steht. Aus Gleichungen (8.1) bis (8.3) folgt die Gleichung (8.4), die die Beziehung zwischen dem Abstand x und der Adsorbatanzahl N_A beschreibt.

$$x = \frac{2}{\sqrt[4]{3}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi R^2}{N_A}} - 2r \quad (8.4)$$

8.2.8 Abhängigkeit von Trägerpartikelabstand, Adsorbatradius und -anzahl

Für den Adsorbatabstand x ergibt sich aus dem 3-Rauigkeiten-Modell nach MEYER [135] und Gleichung (2.34) folgende Beziehung:

$$x = 2x_1 = \sqrt{3} \cdot \sqrt{(R+r)^2 - (R+h)^2} - r \quad (8.5)$$

Nach KURFEB, HINRICHSSEN und ZIMMERMANN [154] ergibt sich der Zusammenhang von Adorbatanzahl und -abstand nach Gleichung (8.4):

$$x = \frac{2}{\sqrt[4]{3}} \cdot \sqrt{\frac{2\pi R^2}{N_A}} - 2r$$

Werden die beiden Gleichungen gleichgesetzt, so erhält man für den Trägerpartikelabstand $2h$:

$$2h = \frac{1}{9} \left(-18R + \sqrt{216r^2 + 648rR + 324R^2 - \frac{288\sqrt{3}\pi R^2}{N_A} + 144 \cdot \sqrt[4]{3^3} \sqrt{2\pi} \cdot r \sqrt{\frac{R^2}{N_A}}} \right) \quad (8.6)$$

Und für den Rauigkeitsradius r :

$$r = \frac{1}{6} \left(-9R - 2\sqrt[4]{3^3} \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{R^2}{N_A}} + 3 \sqrt{\left(9 + \frac{8\sqrt{3}\pi}{N_A} \right) R^2 + 6h^2 + 4R \left(\sqrt[4]{3^3} \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{R^2}{N_A}} + 3h \right)} \right) \quad (8.7)$$

8.3 Rohdaten

8.3.1 Zugspannungsmessungen

Trägermaterialien pur

Produkt	Maisstärke			Kartoffelstärke	Hoechst Wachs C
Charge	WV-5155	WP-5153	1011102	264-255118	K36429014 636
Zugspannung [Pa]	81,19	71,02	54,89	36,10	14,75
sdv [Pa]	4,46	4,96	2,91	8,77	2,52
rel sdv [-]	0,05	0,07	0,05	0,24	0,17

Maisstärke

0,2% SIPERNAT[®] 22S

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880	4320
Zugspannung [Pa]	28,54	21,52	16,18	14,76	14,72	14,16	14,96	14,12	16,91	15,27	14,97	19,21	20,05	24,43	22,85	27,80
sdv [Pa]	1,54	3,40	1,96	2,04	2,70	1,97	1,83	3,47	2,66	2,66	2,18	3,42	3,17	4,81	3,66	5,40
rel sdv [-]	0,05	0,16	0,12	0,14	0,18	0,14	0,12	0,25	0,16	0,17	0,15	0,18	0,16	0,20	0,16	0,19

0,2% SIPERNAT[®] 500LS

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880	4320
Zugspannung [Pa]	61,52	53,64	44,29	40,44	26,61	26,22	21,72	18,64	18,37	19,21	19,86	21,93	20,74	24,95	23,43	27,50
sdv	5,42	6,94	5,35	5,34	3,40	3,79	2,53	2,12	2,91	4,31	4,70	3,64	4,20	3,31	2,68	3,72
rel sdv [-]	0,09	0,13	0,12	0,13	0,13	0,14	0,12	0,11	0,16	0,22	0,24	0,17	0,20	0,13	0,11	0,14

0,2% SIPERNAT[®] 320DS

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880	4320
Zugspannung [Pa]	48,08	27,22	19,81	15,04	12,24	13,42	14,27	13,79	16,40	18,14	17,86	20,08	18,73	22,40	22,37	22,74
sdv [Pa]	13,19	6,15	4,82	2,93	2,52	2,92	2,94	2,93	3,84	3,34	3,47	4,05	3,88	3,42	3,86	3,92
rel sdv [-]	0,27	0,23	0,24	0,19	0,21	0,22	0,21	0,21	0,23	0,18	0,19	0,20	0,21	0,15	0,17	0,17

0,2% SIPERNAT[®] 50S

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880	4320
Zugspannung [Pa]	62,61	56,98	53,10	43,31	38,55	37,75	36,15	32,89	32,60	31,65	31,96	30,25	29,96	34,20	30,43	31,58
sdv [Pa]	7,82	4,67	4,40	3,60	2,37	2,42	2,57	2,14	3,02	3,65	4,94	3,27	4,12	4,60	5,12	2,61
rel sdv [-]	0,12	0,08	0,08	0,08	0,06	0,06	0,07	0,07	0,09	0,12	0,15	0,11	0,14	0,13	0,17	0,08

0,2% SIPERNAT[®] D10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880	4320
Zugspannung [Pa]	13,93	7,73	4,28	4,10	4,11	3,26	3,03	2,81	3,94	3,84	3,85	4,74	4,82	4,80	6,43	9,89
sdv [Pa]	1,49	1,50	0,72	0,48	0,67	0,50	0,59	0,73	0,65	1,39	1,80	1,56	2,21	2,59	3,36	2,95
rel sdv [-]	0,11	0,19	0,17	0,12	0,16	0,15	0,19	0,26	0,16	0,36	0,47	0,33	0,46	0,54	0,52	0,30

0,2% AEROSIL[®] 200

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880	4320
Zugspannung [Pa]	45,27	28,04	21,38	18,41	15,93	15,07	14,67	14,15	13,55	11,90	12,88	14,57	14,12	25,47	27,23	30,43
sdv [Pa]	4,86	2,49	2,12	1,64	1,70	2,21	1,43	1,59	3,53	4,39	3,71	3,58	3,44	9,89	13,13	5,78
rel sdv [-]	0,11	0,09	0,10	0,09	0,11	0,15	0,10	0,11	0,26	0,37	0,29	0,25	0,24	0,39	0,48	0,19

0,2% SIPERNAT[®] 50

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880	4320
Zugspannung [Pa]	69,28	-	71,38	-	67,13	-	-	59,74	57,64	-	-	-	47,56	48,12	-	41,21
sdv [Pa]	5,23	-	5,77	-	7,32	-	-	4,02	6,51	-	-	-	3,60	6,26	-	5,33
rel sdv [-]	0,08	-	0,08	-	0,11	-	-	0,07	0,11	-	-	-	0,08	0,13	-	0,13

0,2% SIPERNAT[®] 22

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880	4320
Zugspannung [Pa]	71,26	-	72,75	-	75,21	-	-	57,36	73,39	-	-	-	71,50	69,97	-	-
sdv [Pa]	7,44	-	6,56	-	7,36	-	-	5,83	5,76	-	-	-	7,03	7,01	-	-
rel sdv [-]	0,10	-	0,09	-	0,10	-	-	0,10	0,08	-	-	-	0,10	0,10	-	-

Kartoffelstärke

0,01% SIPERNAT[®] 22S

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	21,98	19,98	12,17	12,69	10,65	11,76	14,44	14,52	22,88	24,89	25,99	29,09	28,81	24,23
sdv [Pa]	4,12	5,12	2,78	3,53	4,60	5,17	3,25	6,71	4,60	5,07	6,63	5,20	7,34	6,03
rel sdv [-]	0,19	0,26	0,23	0,28	0,43	0,44	0,22	0,46	0,20	0,20	0,26	0,18	0,25	0,25

0,01% SIPERNAT[®] 500LS

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	26,22	23,41	14,67	11,59	8,25	6,58	7,70	5,98	7,00	7,42	11,37	16,86	20,01	23,39
sdv [Pa]	7,37	4,10	2,57	2,19	1,80	2,13	2,14	1,92	2,32	2,10	2,35	3,05	4,50	4,68
rel sdv [-]	0,28	0,18	0,18	0,19	0,22	0,32	0,28	0,32	0,33	0,28	0,21	0,18	0,23	0,20

0,01% SIPERNAT[®] 320DS

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	27,08	28,10	15,92	12,28	9,64	7,75	8,59	6,58	11,11	20,41	21,01	27,22	29,72	27,38
sdv [Pa]	3,54	4,22	4,45	1,80	3,58	4,01	3,38	3,88	6,88	9,07	8,63	7,01	4,96	8,53
rel sdv [-]	0,13	0,15	0,28	0,15	0,37	0,52	0,39	0,59	0,62	0,44	0,41	0,26	0,17	0,31

0,01% SIPERNAT[®] 50S

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	30,91	28,03	24,72	23,78	24,56	24,00	24,15	21,35	17,32	20,54	22,14	25,21	24,78	30,01
sdv [Pa]	4,86	3,63	5,01	2,32	4,25	5,02	4,69	3,02	5,00	3,50	3,89	4,17	5,05	6,15
rel sdv [-]	0,16	0,13	0,20	0,10	0,17	0,21	0,19	0,14	0,29	0,17	0,18	0,17	0,20	0,20

0,01% SIPERNAT[®] D10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	1,08	0,45	0,32	0,19	0,38	0,32	0,69	0,90	2,40	7,10	14,15	16,97	25,40	29,40
sdv [Pa]	0,74	0,35	0,36	0,25	0,25	0,35	0,46	0,70	1,27	3,17	3,40	4,22	8,24	6,31
rel sdv [-]	0,69	0,78	1,14	1,33	0,66	1,09	0,66	0,77	0,53	0,45	0,24	0,25	0,32	0,21

0,01% AEROSIL[®] 200

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	33,18	28,97	26,85	26,21	20,49	21,88	11,61	6,03	13,22	16,62	24,42	22,71	28,10	35,45
sdv [Pa]	6,29	6,11	5,34	2,94	4,68	2,52	3,90	2,55	3,87	3,64	4,87	4,23	5,32	6,73
rel sdv [-]	0,19	0,21	0,20	0,11	0,23	0,12	0,34	0,42	0,29	0,22	0,20	0,19	0,19	0,19

0,01% SIPERNAT[®] 50

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	39,97	-	31,29	-	28,67	-	-	27,84	26,94	-	-	-	32,68	34,25
sdv [Pa]	8,87	-	6,75	-	6,52	-	-	4,36	7,18	-	-	-	7,58	9,43
rel sdv [-]	0,22	-	0,22	-	0,23	-	-	0,16	0,27	-	-	-	0,23	0,28

0,01% SIPERNAT[®] 22

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Zugspannung [Pa]	33,97	-	32,65	-	32,74	-	-	35,51	37,70	-	-	-	28,89	35,85
sdv [Pa]	8,68	-	6,15	-	9,89	-	-	9,85	7,60	-	-	-	6,99	8,94
rel sdv [-]	0,26	-	0,19	-	0,30	-	-	0,28	0,20	-	-	-	0,24	0,25

Konzentrationsfindung für Kartoffelstärke

Mischzeit 15 min	0,01%	0,02%	0,03%
Zugspannung [Pa]	8,16	0,87	0,66
sdv [Pa]	2,02	0,54	0,92
rel sdv	0,25	0,63	1,39

Versuche mit fraktioniertem SIPERNAT[®] 22S

Maisstärke + 0,2% SIPERNAT[®] 22S

Fraktion **< 100 µm**

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Zugspannung [Pa]	21,29	14,95	12,89	12,79	12,72
sdv [Pa]	1,45	1,12	1,42	2,00	1,68
rel sdv [-]	0,07	0,07	0,11	0,16	0,13

Fraktion **100-250 µm**

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Zugspannung [Pa]	19,23	13,61	11,34	10,25	13,19
sdv [Pa]	4,54	1,51	1,99	1,92	2,24
rel sdv [-]	0,24	0,11	0,18	0,19	0,17

Fraktion **250-500 µm**

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Zugspannung [Pa]	20,59	13,18	11,59	11,12	11,72
sdv [Pa]	1,54	1,65	1,59	1,99	2,20
rel sdv [-]	0,07	0,12	0,14	0,18	0,19

Fraktion **500-1000 µm**

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Zugspannung [Pa]	26,44	13,67	11,81	12,43	11,19
sdv [Pa]	3,30	0,85	1,55	2,05	2,25
rel sdv [-]	0,12	0,06	0,13	0,16	0,20

Fraktion **> 1000 µm**

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Zugspannung [Pa]	43,60	23,20	15,47	16,62	12,96
sdv [Pa]	3,45	2,04	1,20	1,99	2,92
rel sdv [-]	0,08	0,09	0,08	0,12	0,22

unfraktioniert

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Zugspannung [Pa]	28,54	21,52	13,44	16,18	11,70
sdv [Pa]	1,54	3,40	1,59	1,96	2,23
rel sdv [-]	0,05	0,16	0,12	0,12	0,19

Versuche mit fraktioniertem SIPERNAT[®] 22SMaisstärke + 0,1% SIPERNAT[®] 22S**Fraktion < 100 µm**

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5	7	8	10
Zugspannung [Pa]	38,58	28,22	26,35	19,25	23,19	20,86	25,27	16,23
sdv [Pa]	2,69	3,78	2,52	1,66	2,39	2,78	1,12	2,05
rel sdv [-]	0,07	0,13	0,10	0,09	0,10	0,13	0,04	0,13

Fraktion 100-250 µm

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5	7	8	10
Zugspannung [Pa]	38,77	23,39	19,96	16,65	17,28	18,68	19,50	14,00
sdv [Pa]	2,88	3,43	1,80	1,84	2,56	1,70	2,78	1,35
rel sdv [-]	0,07	0,15	0,09	0,11	0,15	0,09	0,14	0,10

Fraktion 250-500 µm

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5	7	8	10
Zugspannung [Pa]	41,19	23,85	20,20	17,55	19,52	16,99	16,95	15,69
sdv [Pa]	6,11	1,82	2,85	1,66	2,32	2,02	2,18	1,80
rel sdv [-]	0,15	0,08	0,14	0,09	0,12	0,12	0,13	0,11

Fraktion 500-1000 µm

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5	7	8	10
Zugspannung [Pa]	43,84	27,98	19,68	29,67	20,32	20,53	24,18	13,14
sdv [Pa]	3,38	4,57	1,75	10,58	2,19	1,42	3,35	2,09
rel sdv [-]	0,08	0,16	0,09	0,36	0,11	0,07	0,14	0,16

Fraktion > 1000 µm

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5	7	8	10
Zugspannung [Pa]	56,25	53,80	63,94	60,44	44,09	36,04	25,24	15,63
sdv [Pa]	3,98	3,17	4,36	10,27	10,94	4,07	1,20	1,43
rel sdv [-]	0,07	0,06	0,07	0,17	0,25	0,11	0,05	0,09

unfraktioniert

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5	7	8	10
Zugspannung [Pa]	46,72	29,27	19,40	21,01	26,00	15,83	16,55	14,23
sdv [Pa]	7,16	4,92	1,38	3,17	1,39	2,53	3,67	2,47
rel sdv [-]	0,15	0,17	0,07	0,15	0,05	0,16	0,22	0,17

Zumischversuche**0,2% SIPERNAT[®] 22S + 0,2% SIPERNAT[®] 22**

Mischzeit [min]	1	4	10	30	60	720	1440
Zugspannung [Pa]	26,09	13,84	13,68	15,74	17,74	17,40	20,28
sdv	4,07	1,68	2,42	1,86	2,97	4,03	3,25
rel sdv	0,16	0,12	0,18	0,12	0,17	0,23	0,16

0,2% SIPERNAT[®] 22S

Mischzeit [min]	1	4	10	30	60	720	1440
Zugspannung [Pa]	28,54	16,18	14,72	14,12	16,91	20,05	24,43
sdv	1,54	1,96	2,70	3,47	2,66	3,17	4,81
rel sdv	0,05	0,12	0,18	0,25	0,16	0,16	0,20

0,2% SIPERNAT[®] 22

Mischzeit [min]	1	4	10	30	60	720	1440
Zugspannung [Pa]	71,26	72,75	75,21	57,36	73,39	71,50	69,97
sdv	7,44	6,56	7,36	5,83	5,76	7,03	7,01
rel sdv	0,10	0,09	0,10	0,10	0,08	0,10	0,10

0,1% SIPERNAT[®] 22S + 0,1% SIPERNAT[®] 22

Mischzeit [min]	1	4	10	30	60	720	1440
Zugspannung [Pa]	42,65	33,81	26,09	20,96	19,79	22,11	21,51
sdv	4,46	3,96	1,34	1,99	3,02	1,70	4,55
rel sdv	0,10	0,12	0,05	0,09	0,15	0,08	0,21

0,4% SIPERNAT[®] 22S

Mischzeit [min]	1	4	10	30	60	720	1440
Zugspannung [Pa]	21,71	18,03	13,86	14,86	-	11,41	13,16
sdv	1,34	1,50	2,04	2,27	-	2,87	3,68
rel sdv	0,06	0,08	0,15	0,15	-	0,25	0,28

0,4% SIPERNAT® 22

Mischzeit [min]	1	30	720
Zugspannung [Pa]	51,60	48,30	43,38
sdv [Pa]	6,61	7,75	7,68
rel sdv	0,13	0,16	0,18

0,6% SIPERNAT® 22

Mischzeit [min]	1	30	720
Zugspannung [Pa]	47,62	33,98	37,38
sdv [Pa]	5,26	4,57	3,77
rel sdv	0,11	0,13	0,10

Hoechst Wachs C Micropulver

mit SIPERNAT® 22S

Mischzeit 15 min	reines Hoechst Wachs C	plus 1%	plus 2%	plus 3%
Zugspannung [Pa]	12,70	11,17	10,64	13,19
sdv [Pa]	3,30	2,17	1,68	1,27
rel sdv [-]	0,26	0,19	0,16	0,10

mit SIPERNAT® D10

Mischzeit 15 min	reines Hoechst Wachs C	plus 1%	plus 2%	plus 3%
Zugspannung [Pa]	12,70	12,20	10,12	8,26
sdv [Pa]	3,30	1,34	0,77	0,96
rel sdv [-]	0,26	0,11	0,08	0,12

	HWC+Mais gecoatet 1% SIPERNAT® 22S	HWC+Mais gecoatet 1% SIPERNAT® D10	HWC+M	Mais gecoatet 2% SIPERNAT® 22S	Mais gecoatet 2% SIPERNAT® D10	HWC+Mais Ungecoatet 1% SIPERNAT® 22S	HWC+Mais ungecoatet 1% SIPERNAT® D10
Zugspannung [Pa]	22,77	9,11	25,38	12,41	2,09	13,93	10,59
sdv [Pa]	2,90	1,14	3,23	2,43	1,03	4,25	1,09
rel sdv [-]	0,13	0,13	0,13	0,20	0,50	0,31	0,10

8.3.2 Oberflächenbelegung

Maisstärke

0,2% SIPERNAT® 22S

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Durchmesser [μm]	0,08	0,08	0,07	0,06	0,06	0,07	0,07	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04
sdv [μm]	0,07	0,06	0,05	0,03	0,03	0,04	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
rel sdv [-]	0,79	0,80	0,66	0,61	0,58	0,65	0,72	0,58	0,61	0,59	0,61	0,55	0,62	0,53

Adsorbatanzahl pro $16 \mu\text{m}^2$ [-]	42,88	56,88	87,75	158,63	142,25	166,38	197,63	226,25	261,75	400,38	462,50	522,13	429,00	514,50
sdv [-]	9,91	16,08	31,36	24,81	45,85	28,61	40,85	52,68	55,35	87,40	43,99	79,46	238,79	212,46
rel sdv [-]	0,23	0,28	0,36	0,16	0,32	0,17	0,21	0,23	0,21	0,22	0,10	0,15	0,56	0,41

0,2% SIPERNAT® 500LS

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Durchmesser [μm]	0,22	0,16	0,13	0,10	0,07	0,07	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,05
sdv [μm]	0,28	0,16	0,09	0,09	0,06	0,06	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03
rel sdv [-]	1,31	0,98	0,68	0,95	0,82	0,80	0,69	0,74	0,72	0,70	0,74	0,74	0,63	0,72

Adsorbatanzahl pro $16 \mu\text{m}^2$ [-]	4,75	8,63	12,00	31,13	68,75	71,88	200,50	169,25	158,00	343,25	407,13	413,63	724,63	461,63
sdv [-]	2,82	2,77	2,62	15,17	26,40	22,80	126,03	81,32	27,58	145,22	111,20	148,76	150,07	191,24
rel sdv [-]	0,59	0,32	0,22	0,49	0,38	0,32	0,63	0,48	0,17	0,42	0,27	0,36	0,21	0,41

0,2% SIPERNAT® 320DS

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Durchmesser [μm]	0,12	0,09	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
sdv [μm]	0,08	0,06	0,05	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03
rel sdv [-]	0,71	0,65	0,68	0,55	0,48	0,53	0,54	0,51	0,46	0,44	0,42	0,41	0,48	0,48

Adsorbatanzahl pro $16 \mu\text{m}^2$ [-]	12,25	34,25	78,00	154,25	187,63	201,00	263,25	324,88	353,13	419,13	570,75	675,00	914,25	1090,13
sdv	6,23	15,62	15,01	50,08	30,43	51,36	39,99	43,59	33,50	110,91	185,71	124,97	110,86	202,86
rel sdv [-]	0,51	0,46	0,19	0,32	0,16	0,26	0,15	0,13	0,09	0,26	0,33	0,19	0,12	0,19

0,2% SIPERNAT® 50S

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Durchmesser [μm]	0,11	0,13	0,10	0,09	0,09	0,09	0,08	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06
sdv [μm]	0,20	0,16	0,09	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
rel sdv [-]	1,72	1,27	0,87	0,63	0,55	0,49	0,65	0,58	0,53	0,59	0,48	0,56	0,62	0,57

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	6,88	9,13	17,75	20,75	26,75	26,63	37,63	53,88	52,13	85,38	72,63	85,00	109,38	171,25
sdv [-]	5,49	5,28	14,02	6,67	4,71	3,07	12,25	30,00	15,91	95,50	24,38	40,72	30,43	73,55
rel sdv [-]	0,80	0,58	0,79	0,32	0,18	0,12	0,33	0,56	0,31	1,12	0,34	0,48	0,28	0,43

0,2% SIPERNAT[®] D10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Durchmesser [μm]	0,08	0,09	0,07	0,07	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04
sdv [μm]	0,08	0,09	0,06	0,06	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
rel sdv [-]	0,97	1,00	0,75	0,78	0,78	0,73	0,75	0,74	0,68	0,68	0,62	0,59	0,58	0,58

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	54,63	70,25	117,13	135,25	151,75	205,00	271,50	272,00	314,00	404,88	534,38	538,38	655,00	830,75
sdv [-]	19,39	9,90	15,07	15,93	30,86	36,69	65,82	116,59	52,63	61,71	99,33	160,26	114,54	254,21
rel sdv [-]	0,35	0,14	0,13	0,12	0,20	0,18	0,24	0,43	0,17	0,15	0,19	0,30	0,17	0,31

0,2% AEROSIL[®] 200

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Durchmesser [μm]	0,08	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03
sdv [μm]	0,07	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
rel sdv [-]	0,87	0,70	0,74	0,74	0,72	0,72	0,75	0,70	0,63	0,59	0,64	0,60	0,63	0,59

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	24,50	97,25	111,50	146,50	166,50	259,38	185,00	381,88	422,50	592,38	708,75	780,00	972,50	1317,13
sdv [-]	9,49	25,65	15,23	33,08	32,82	52,41	44,38	78,49	59,01	99,45	116,55	89,39	156,55	171,05
rel sdv [-]	0,39	0,26	0,14	0,23	0,20	0,20	0,24	0,21	0,14	0,17	0,16	0,11	0,16	0,13

0,2% SIPERNAT[®] 50

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Durchmesser [μm]	0,09	-	0,10	-	0,24	-	-	0,09	0,08	-	-	-	0,08	0,07
sdv [μm]	0,12	-	0,06	-	0,23	-	-	0,09	0,11	-	-	-	0,10	0,07
rel sdv [-]	1,45	-	0,63	-	0,95	-	-	0,97	1,36	-	-	-	1,18	0,94

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	5,50	-	3,38	-	1,63	-	-	16,50	16,13	-	-	-	19,25	25,88
sdv [-]	5,40	-	1,51	-	2,07	-	-	4,11	9,26	-	-	-	7,09	4,09
rel sdv [-]	0,98	-	0,45	-	1,27	-	-	0,25	0,57	-	-	-	0,37	0,16

Prozentsatz der maximalen Oberflächenbelegung der Maisstärke		
Produkt	Mischzeit [min]	Oberflächenbelegung [%]
SIPERNAT® 22S	1440	6±4
SIPERNAT® 500LS	1440	5±1
SIPERNAT® 320DS	1440	19±4
SIPERNAT® 50S	1440	5±2
SIPERNAT® D10	1440	9±3
AEROSIL® 200	1440	6±1

Kartoffelstärke

0,01% SIPERNAT® 22S

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720
Durchmesser [μm]	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02
sdv [μm]	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
rel sdv [-]	0,99	0,69	0,57	0,61	0,62	0,63	0,60	0,62	0,59	0,63	0,61	0,59	0,58

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	58,00	75,00	106,38	115,75	125,63	144,63	167,00	227,25	259,88	229,88	298,88	290,63	322,25
sdv [-]	28,26	13,75	21,06	10,82	33,21	17,86	23,49	30,83	54,84	33,37	57,12	52,54	63,63
rel sdv [-]	0,49	0,18	0,20	0,09	0,26	0,12	0,14	0,14	0,21	0,15	0,19	0,18	0,20

0,01% SIPERNAT® 500LS

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720
Durchmesser [μm]	0,13	0,08	0,07	0,07	0,06	0,06	0,06	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03
sdv [μm]	0,34	0,11	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03
rel sdv [-]	2,59	1,35	0,75	0,77	0,70	0,70	0,68	0,73	0,80	0,81	0,90	0,86	0,89

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	11,75	18,75	27,63	29,50	43,63	41,88	49,63	72,38	69,63	74,63	98,25	98,88	115,63
sdv [-]	5,68	6,96	8,48	6,44	13,55	9,79	8,33	13,02	12,15	23,27	18,29	29,86	26,28
rel sdv [-]	0,48	0,37	0,31	0,22	0,31	0,23	0,17	0,18	0,17	0,31	0,19	0,30	0,23

0,01% SIPERNAT® 320DS

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720
Durchmesser [μm]	0,07	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,02
sdv [μm]	0,14	0,12	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
rel sdv [-]	1,98	2,18	0,77	0,65	0,58	0,64	0,60	0,60	0,61	0,62	0,58	0,61	0,66

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	27,38	47,25	58,00	143,88	149,00	147,88	174,75	200,50	218,38	210,13	272,25	267,50	353,38
sdv [-]	8,65	10,19	8,21	29,82	31,11	25,96	22,36	39,51	41,42	65,02	92,12	61,80	80,65
rel sdv [-]	0,32	0,22	0,14	0,21	0,21	0,18	0,13	0,20	0,19	0,31	0,34	0,23	0,23

0,01% SIPERNAT® 50S

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720
Durchmesser [μm]	0,12	0,07	0,08	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,04
sdv [μm]	0,17	0,12	0,11	0,05	0,03	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03
rel sdv [-]	1,43	1,73	1,42	0,99	0,59	0,70	0,70	0,77	0,75	0,77	0,80	0,72	0,85

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	7,13	16,88	19,25	9,88	12,00	23,00	32,50	37,75	42,63	37,25	37,38	60,13	57,63
sdv [-]	2,53	7,08	3,92	4,17	8,21	4,84	6,93	9,56	6,74	3,20	7,89	17,74	21,20
rel sdv [-]	0,36	0,42	0,20	0,42	0,68	0,21	0,21	0,25	0,16	0,09	0,21	0,30	0,37

0,01% SIPERNAT® D10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720
Durchmesser [μm]	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03
sdv [μm]	0,05	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
rel sdv [-]	1,02	0,57	0,49	0,54	0,54	0,53	0,53	0,52	0,52	0,52	0,54	0,59	0,58

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	129,25	149,63	84,88	225,13	120,88	237,00	273,88	307,75	385,50	340,38	355,38	359,25	367,00
sdv [-]	41,94	27,81	16,32	33,53	21,94	34,70	30,57	40,59	59,17	42,31	66,31	32,75	84,40
rel sdv [-]	0,32	0,19	0,19	0,15	0,18	0,15	0,11	0,13	0,15	0,12	0,19	0,09	0,23

0,01% AEROSIL® 200

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720
Durchmesser [μm]	0,04	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	-	-
sdv [μm]	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	-	-
rel sdv [-]	0,63	0,58	0,58	0,63	0,56	0,55	0,59	0,56	0,63	0,61	0,61	-	-

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	65,13	63,38	88,13	92,50	132,13	137,50	153,50	204,63	225,50	235,13	239,88	-	-
sdv [-]	14,14	18,43	14,90	6,85	21,29	18,85	25,06	15,63	30,67	33,53	36,57	-	-
rel sdv [-]	0,22	0,29	0,17	0,07	0,16	0,14	0,16	0,08	0,14	0,14	0,15	-	-

0,01% SIPERNAT® 50

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720
Durchmesser [μm]	0,04	-	0,06	-	0,07	-	-	0,05	0,06	-	-	-	0,05
sdv [μm]	0,03	-	0,10	-	0,19	-	-	0,04	0,04	-	-	-	0,04
rel sdv [-]	0,74	-	1,76	-	2,75	-	-	0,66	0,65	-	-	-	0,83

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	2,88	-	8,63	-	9,50	-	-	12,75	10,25	-	-	-	17,88
sdv [-]	3,09	-	6,23	-	3,38	-	-	3,73	4,59	-	-	-	6,60
rel sdv [-]	1,08	-	0,72	-	0,36	-	-	0,29	0,45	-	-	-	0,37

Prozentsatz der maximalen Oberflächenbelegung der Kartoffelstärke		
Produkt	Mischzeit [min]	Oberflächenbelegung [%]
SIPERNAT [®] 22S	180	1,4±0,4
SIPERNAT [®] 500LS	180	1,1±0,3
SIPERNAT [®] 320DS	180	1,2±0,2
SIPERNAT [®] 50S	180	0,5±0,1
SIPERNAT [®] D10	180	1,9±0,3
AEROSIL [®] 200	180	1,6±0,2

Versuche mit fraktioniertem SIPERNAT[®] 22S

Maisstärke + 0,2% SIPERNAT[®] 22S

Fraktion < 100 µm

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Durchmesser [µm]	0,12	0,08	0,11	0,07	0,06
sdv [µm]	0,13	0,06	0,12	0,04	0,05
sdv [-]	1,08	0,70	1,07	0,52	0,93

Adsorbatanzahl pro 16 µm ² [-]	49,38	87,00	123,38	152,25	144,00
sdv [-]	16,61	36,46	30,42	30,93	21,31
rel sdv [-]	0,34	0,42	0,25	0,20	0,15

Fraktion 100-250 µm

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Durchmesser [µm]	0,10	0,06	0,09	0,08	0,06
sdv [µm]	0,08	0,05	0,06	0,05	0,05
sdv [-]	0,79	0,85	0,68	0,67	0,85

Adsorbatanzahl pro 16 µm ² [-]	51,63	110,63	128,88	123,75	155,13
sdv [-]	22,56	39,14	25,94	59,06	16,45
rel sdv [-]	0,44	0,35	0,20	0,48	0,11

Fraktion 250-500 µm

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Durchmesser [µm]	0,11	0,07	0,09	0,08	0,05
sdv [µm]	0,11	0,06	0,07	0,05	0,05
sdv [-]	0,98	0,80	0,73	0,58	0,89

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	54,75	109,38	121,75	140,75	166,63
sdv [-]	15,82	21,47	37,72	57,21	18,19
rel sdv [-]	0,29	0,20	0,31	0,41	0,11

Fraktion **500-1000 μm**

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Durchmesser [μm]	0,12	0,07	0,10	0,08	0,05
sdv [μm]	0,10	0,07	0,07	0,06	0,05
sdv [-]	0,82	0,94	0,66	0,76	0,92

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	33,63	91,25	102,25	117,75	156,75
sdv [-]	21,49	28,89	29,98	24,25	32,60
rel sdv [-]	0,64	0,32	0,29	0,21	0,21

Fraktion **> 1000 μm**

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Durchmesser [μm]	0,11	0,09	0,10	0,08	0,06
sdv [μm]	0,14	0,20	0,07	0,09	0,05
sdv [-]	1,35	2,26	0,70	1,12	0,80

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	19,63	11,75	86,25	87,13	136,13
sdv [-]	5,78	7,57	27,23	44,05	39,62
rel sdv [-]	0,29	0,64	0,32	0,51	0,29

unfraktioniert

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Durchmesser [μm]	0,08	0,08	0,09	0,08	0,07
sdv [μm]	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
sdv [-]	0,80	0,80	0,60	0,79	0,91

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	56,88	56,88	90,63	63,25	147,88
sdv [-]	16,08	16,08	43,01	23,18	39,44
rel sdv [-]	0,28	0,28	0,47	0,37	0,27

Versuche mit fraktioniertem SIPERNAT[®] 22S

Maisstärke + 0,1% SIPERNAT[®] 22S

Fraktion < 100 μm

Mischzeit [min]	1	3	5	8	10
Durchmesser [μm]	0,10	0,05	0,06	0,05	0,04
sdv [μm]	0,07	0,03	0,06	0,03	0,04
sdv [-]	0,69	0,66	0,94	0,69	0,91

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	52,00	84,13	73,63	115,00	137,88
sdv [-]	17,52	22,12	20,87	25,75	20,79
rel sdv [-]	0,34	0,26	0,28	0,22	0,15

Fraktion 100-250 μm

Mischzeit [min]	1	3	5	8	10
Durchmesser [μm]	0,10	0,06	0,07	0,05	0,04
sdv [μm]	0,07	0,04	0,06	0,05	0,03
sdv [-]	0,67	0,72	0,76	0,92	0,80

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	52,75	101,25	111,38	113,75	143,75
sdv [-]	18,70	19,17	26,28	31,96	24,72
rel sdv [-]	0,35	0,19	0,24	0,28	0,17

Fraktion 250-500 μm

Mischzeit [min]	1	3	5	8	10
Durchmesser [μm]	0,10	0,06	0,07	0,05	0,05
sdv [μm]	0,07	0,04	0,04	0,05	0,05
sdv [-]	0,71	0,72	0,52	0,90	1,05

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	52,63	88,63	103,63	129,13	166,38
sdv [-]	5,55	18,52	30,16	44,19	40,74
rel sdv [-]	0,11	0,21	0,29	0,34	0,24

Fraktion 500-1000 μm

Mischzeit [min]	1	3	5	8	10
Durchmesser [μm]	0,10	0,06	0,06	0,05	0,05
sdv [μm]	0,13	0,05	0,03	0,03	0,04
sdv [-]	1,32	0,90	0,49	0,68	0,78

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	31,75	100,25	136,63	114,25	185,38
sdv [-]	14,82	19,13	14,08	40,70	34,08
rel sdv [-]	0,47	0,19	0,10	0,36	0,18

Fraktion **> 1000 μm**

Mischzeit [min]	1	3	5	8	10
Durchmesser [μm]	0,10	0,08	0,08	0,06	0,04
sdv [μm]	0,13	0,14	0,10	0,04	0,03
sdv [-]	1,25	1,74	1,15	0,77	0,70

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	19,88	16,13	30,63	125,75	133,63
sdv [-]	8,77	14,59	21,39	28,56	54,50
rel sdv [-]	0,44	0,91	0,70	0,23	0,41

unfraktioniert

Mischzeit [min]	1	3	5	8	10
Durchmesser [μm]	0,09	0,06	0,07	0,05	0,05
sdv [μm]	0,06	0,05	0,06	0,03	0,03
sdv [-]	0,71	0,80	0,81	0,70	0,65

Adsorbatanzahl pro 16 μm^2 [-]	31,88	92,25	102,75	122,38	131,75
sdv [-]	15,20	15,18	36,11	26,13	49,71
rel sdv [-]	0,48	0,16	0,35	0,21	0,38

8.3.3 Schüttgutporositäten

Maisstärke

0,2% SIPERNAT[®] 22S

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880	4320
Porosität [-]	0,686	0,680	0,663	0,658	0,644	0,637	0,637	0,635	0,629	0,622	0,619	0,618	0,625	0,632	0,641	0,643
sdv [-]	0,006	0,008	0,006	0,006	0,003	0,004	0,004	0,003	0,001	0,002	0,006	0,006	0,003	0,004	0,003	0,006
rel sdv [-]	0,009	0,012	0,010	0,009	0,004	0,006	0,006	0,005	0,002	0,004	0,010	0,009	0,005	0,007	0,005	0,009

0,2% SIPERNAT® 500LS

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880	4320
Porosität [-]	0,773	0,751	0,739	0,717	0,683	0,692	0,679	0,674	0,672	0,662	0,666	0,659	0,656	0,652	0,646	0,651
sdv [-]	0,003	0,003	0,004	0,010	0,003	0,012	0,009	0,009	0,013	0,007	0,010	0,007	0,008	0,010	0,005	0,006
rel sdv [-]	0,004	0,004	0,005	0,014	0,004	0,017	0,013	0,014	0,020	0,011	0,015	0,011	0,013	0,016	0,008	0,010

0,2% SIPERNAT® 320DS

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880	4320
Porosität [-]	0,737	0,684	0,671	0,652	0,647	0,643	0,632	0,635	0,629	0,616	0,617	0,621	0,618	0,626	0,635	0,644
sdv	0,022	0,007	0,007	0,004	0,006	0,003	0,004	0,004	0,001	0,003	0,004	0,007	0,007	0,006	0,003	0,006
rel sdv [-]	0,030	0,010	0,010	0,006	0,010	0,004	0,006	0,007	0,002	0,005	0,007	0,012	0,011	0,010	0,005	0,009

0,2% SIPERNAT® 50S

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880	4320
Porosität [-]	0,758	0,752	0,731	0,712	0,719	0,699	0,690	0,690	0,686	0,685	0,685	0,689	0,686	0,691	0,682	0,685
sdv [-]	0,011	0,009	0,012	0,010	0,008	0,006	0,004	0,005	0,004	0,009	0,004	0,006	0,007	0,007	0,003	0,006
rel sdv [-]	0,014	0,012	0,016	0,014	0,011	0,009	0,006	0,007	0,006	0,013	0,005	0,009	0,011	0,011	0,005	0,009

0,2% SIPERNAT® D10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880	4320
Porosität [-]	0,677	0,668	0,661	0,659	0,651	0,648	0,639	0,621	0,634	0,616	0,616	0,592	0,605	0,592	0,601	0,614
sdv [-]	0,010	0,013	0,005	0,009	0,003	0,006	0,006	0,004	0,011	0,008	0,007	0,002	0,010	0,003	0,010	0,002
rel sdv [-]	0,014	0,019	0,008	0,014	0,004	0,009	0,009	0,006	0,017	0,014	0,011	0,004	0,016	0,005	0,016	0,003

0,2% AEROSIL® 200

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880	4320
Porosität [-]	0,724	0,706	0,688	0,683	0,675	0,664	0,655	0,640	0,619	0,615	0,611	0,611	0,614	0,620	0,634	0,657
sdv	0,010	0,005	0,005	0,004	0,012	0,006	0,007	0,007	0,004	0,002	0,002	0,004	0,004	0,004	0,009	0,007
rel sdv [-]	0,014	0,006	0,007	0,006	0,017	0,009	0,011	0,011	0,006	0,003	0,003	0,006	0,007	0,006	0,014	0,011

0,2% SIPERNAT® 50

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440	2880	4320
Porosität [-]	0,743	-	0,756	-	0,759	-	-	0,733	0,726	-	-	-	0,700	0,705	-	0,700
sdv [-]	0,010	-	0,009	-	0,018	-	-	0,010	0,010	-	-	-	0,008	0,013	-	0,007
rel sdv [-]	0,013	-	0,012	-	0,023	-	-	0,013	0,013	-	-	-	0,011	0,019	-	0,010

Kartoffelstärke

0,01% SIPERNAT® 22S

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Porosität [-]	0,434	0,434	0,421	0,425	0,422	0,422	0,417	0,413	0,425	0,442	0,425	0,442	0,452	0,444
sdv [-]	0,004	0,009	0,008	0,008	0,007	0,008	0,004	0,014	0,009	0,004	0,009	0,004	0,004	0,014
rel sdv [-]	0,009	0,021	0,018	0,019	0,018	0,019	0,009	0,034	0,022	0,010	0,022	0,010	0,010	0,031

0,01% SIPERNAT® 500LS

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Porosität [-]	0,462	0,458	0,441	0,437	0,437	0,430	0,426	0,418	0,427	0,431	0,427	0,431	0,438	0,445
sdv [-]	0,007	0,004	0,006	0,001	0,005	0,007	0,011	0,004	0,007	0,004	0,007	0,004	0,006	0,006
rel sdv [-]	0,016	0,008	0,013	0,003	0,012	0,017	0,027	0,010	0,017	0,010	0,017	0,010	0,013	0,014

0,01% SIPERNAT® 320DS

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Porosität [-]	0,453	0,448	0,441	0,431	0,421	0,423	0,424	0,422	0,439	0,442	0,439	0,442	0,452	0,452
sdv [-]	0,005	0,004	0,006	0,006	0,005	0,004	0,008	0,004	0,003	0,004	0,003	0,004	0,003	0,002
rel sdv [-]	0,011	0,009	0,013	0,015	0,012	0,010	0,020	0,010	0,007	0,010	0,007	0,010	0,007	0,004

0,01% SIPERNAT® 50S

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Porosität [-]	0,469	0,463	0,458	0,455	0,453	0,453	0,446	0,437	0,439	0,442	0,439	0,442	0,443	0,461
sdv [-]	0,006	0,004	0,003	0,002	0,006	0,006	0,005	0,008	0,008	0,005	0,008	0,005	0,003	0,006
rel sdv [-]	0,013	0,008	0,006	0,004	0,013	0,013	0,012	0,017	0,018	0,010	0,018	0,010	0,008	0,014

0,01% SIPERNAT® D10

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Porosität [-]	0,393	0,394	0,395	0,406	0,402	0,399	0,408	0,407	0,436	0,432	0,436	0,432	0,451	0,464
sdv [-]	0,010	0,002	0,007	0,007	0,006	0,014	0,006	0,004	0,004	0,006	0,004	0,006	0,005	0,001
rel sdv [-]	0,026	0,005	0,017	0,017	0,016	0,035	0,014	0,010	0,009	0,013	0,009	0,013	0,011	0,002

0,01% AEROSIL® 200

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Porosität [-]	0,469	0,454	0,443	0,442	0,430	0,428	0,427	0,417	0,420	0,426	0,430	0,433	0,445	0,471
sdv [-]	0,023	0,004	0,009	0,008	0,005	0,009	0,007	0,005	0,004	0,003	0,007	0,007	0,006	0,006
rel sdv [-]	0,049	0,008	0,020	0,017	0,011	0,020	0,017	0,011	0,010	0,006	0,015	0,016	0,013	0,013

0,01% SIPERNAT® 50

Mischzeit [min]	1	2	4	6	10	12	15	30	60	120	180	360	720	1440
Porosität [-]	0,493	-	0,486	-	0,480	-	-	0,473	0,480	-	-	-	0,484	0,481
sdv [-]	0,007	-	0,007	-	0,009	-	-	0,006	0,005	-	-	-	0,003	0,006
rel sdv [-]	0,015	-	0,014	-	0,019	-	-	0,013	0,010	-	-	-	0,007	0,012

Versuche mit fraktioniertem SIPERNAT® 22S

Maisstärke + 0,2% SIPERNAT® 22S

Fraktion < 100 µm

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Porosität [-]	0,702	0,678	0,687	0,666	0,674
sdv [-]	0,006	0,005	0,004	0,007	0,006
rel sdv [-]	0,008	0,008	0,006	0,010	0,009

Fraktion 100-250 µm

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Porosität [-]	0,717	0,668	0,670	0,654	0,679
sdv [-]	0,004	0,004	0,007	0,004	0,010
rel sdv [-]	0,005	0,007	0,011	0,007	0,014

Fraktion 250-500 µm

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Porosität [-]	0,716	0,677	0,692	0,663	0,662
sdv [-]	0,005	0,002	0,010	0,008	0,005
rel sdv [-]	0,007	0,003	0,014	0,012	0,007

Fraktion 500-1000 µm

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Porosität [-]	0,721	0,679	0,677	0,671	0,670
sdv [-]	0,005	0,002	0,004	0,004	0,003
rel sdv [-]	0,007	0,004	0,006	0,006	0,005

Fraktion > 1000 µm

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Porosität [-]	0,734	0,707	0,678	0,691	0,663
sdv [-]	0,007	0,005	0,002	0,007	0,004
rel sdv [-]	0,009	0,007	0,003	0,010	0,006

unfraktioniert

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5
Porosität [-]	0,702	0,683	0,687	0,672	0,670
sdv [-]	0,004	0,003	0,015	0,012	0,005
rel sdv [-]	0,005	0,004	0,022	0,017	0,008

Maisstärke + 0,1% SIPERNAT® 22S**Fraktion < 100 µm**

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5	7	8	10
Porosität [-]	0,700	0,686	0,682	0,668	0,706	0,688	0,690	0,666
sdv [-]	0,009	0,004	0,006	0,006	0,010	0,007	0,008	0,004
rel sdv [-]	0,013	0,005	0,009	0,008	0,014	0,010	0,012	0,007

Fraktion 100-250 µm

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5	7	8	10
Porosität [-]	0,678	0,666	0,665	0,663	0,675	0,683	0,678	0,674
sdv [-]	0,014	0,005	0,006	0,007	0,009	0,008	0,010	0,005
rel sdv [-]	0,021	0,008	0,009	0,011	0,013	0,012	0,015	0,007

Fraktion 250-500 µm

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5	7	8	10
Porosität [-]	0,690	0,661	0,670	0,670	0,688	0,687	0,690	0,676
sdv [-]	0,006	0,005	0,006	0,003	0,004	0,002	0,009	0,006
rel sdv [-]	0,008	0,008	0,009	0,005	0,006	0,003	0,013	0,009

Fraktion 500-1000 µm

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5	7	8	10
Porosität [-]	0,699	0,677	0,669	0,674	0,693	0,689	0,694	0,674
sdv [-]	0,012	0,004	0,003	0,006	0,005	0,005	0,010	0,007
rel sdv [-]	0,017	0,005	0,004	0,010	0,007	0,007	0,014	0,011

Fraktion > 1000 µm

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5	7	8	10
Porosität [-]	0,722	0,717	0,750	0,716	0,739	0,701	0,696	0,670
sdv [-]	0,007	0,008	0,019	0,007	0,009	0,008	0,007	0,006
rel sdv [-]	0,009	0,011	0,025	0,010	0,012	0,011	0,011	0,008

unfraktioniert

Mischzeit [min]	1	2	3	4	5	7	8	10
Porosität [-]	0,697	0,677	0,663	0,687	0,701	0,677	0,687	0,666
sdv [-]	0,003	0,005	0,005	0,006	0,006	0,007	0,009	0,008
rel sdv [-]	0,004	0,008	0,007	0,009	0,008	0,010	0,013	0,012

Zumischversuche

Maisstärke + 0,2% SIPERNAT[®] 22S + 0,2% SIPERNAT[®] 22

Mischzeit [min]	1	4	10	30	60	720	1440
Porosität [-]	0,666	0,659	0,651	0,634	0,631	0,630	0,638
sdv [-]	0,004	0,004	0,008	0,004	0,005	0,003	0,005
rel sdv [-]	0,006	0,007	0,013	0,006	0,008	0,004	0,008

Hoechst Wachs C Micropulver[®]

mit SIPERNAT[®] 22S

Mischzeit 15 min	reines Hoechst Wachs C	plus 1%	plus 2%	plus 3%
Porositäten [-]	0,699	0,706	0,714	0,724
sdv [-]	0,001	0,005	0,002	0,004
rel sdv [-]	0,002	0,008	0,003	0,005

mit SIPERNAT[®] D10

Mischzeit 15 min	reines Hoechst Wachs C	plus 1%	plus 2%	plus 3%
Porositäten [-]	0,699	0,694	0,694	0,701
sdv [-]	0,001	0,010	0,006	0,002
rel sdv [-]	0,002	0,015	0,008	0,003

	HWC+Mais gecoatet 1% 22S	HWC+Mais gecoatet 1% D10	HWC+M	HWC+Mais ungeoatet 1% 22S	HWC+Mais ungeoatet 1% D10
Porositäten [-]	0,743	0,675	0,677	0,667	0,645
sdv [-]	0,004	0,002	0,007	0,005	0,003
rel sdv [-]	0,005	0,002	0,011	0,008	0,005

8.3.4 Agglomeratstabilität

Siebanalyse

SIPERNAT® 22S

1min

Klasse i	x(u,i) [μm]	x(o,i) [μm]	Δx [μm]	$x^-(i)$ [μm]	M(i) [g]	Q(3,1)	$\Delta Q(3,1)$	q(3,i)
1	0	20	20	10	0,00	0,0000	0,0000	0,0000
2	20	80	60	50	0,04	0,0044	0,0044	0,0001
3	80	100	20	90	0,11	0,0154	0,0110	0,0005
4	100	250	50	175	3,26	0,3398	0,3244	0,0065
5	250	500	250	375	4,87	0,8252	0,4854	0,0019
6	500	1000	500	750	1,51	0,9761	0,1509	0,0003
7	1000	1300	300	1150	0,24	1,0000	0,0239	0,0001

10min

Klasse i	x(u,i) [μm]	x(o,i) [μm]	Δx [μm]	$x^-(i)$ [μm]	M(i) [g]	Q(3,1)	$\Delta Q(3,1)$	q(3,i)
1	0	20	20	10	0,01	0,0010	0,0010	0,0000
2	20	80	60	50	1,40	0,1400	0,1390	0,0023
3	80	100	20	90	1,85	0,3238	0,1838	0,0092
4	100	250	50	175	4,63	0,7843	0,4605	0,0092
5	250	500	250	375	2,13	0,9960	0,2117	0,0008
6	500	1000	500	750	0,03	0,9993	0,0033	0,0000
7	1000	1300	300	1150	0,01	1,0000	0,0007	0,0000

30min

Klasse i	x(u,i) [μm]	x(o,i) [μm]	Δx [μm]	$x^-(i)$ [μm]	M(i) [g]	Q(3,1)	$\Delta Q(3,1)$	q(3,i)
1	0	20	20	10	0,04	0,0040	0,0040	0,0002
2	20	80	60	50	3,93	0,3950	0,3910	0,0065
3	80	100	20	90	2,39	0,6322	0,2372	0,0119
4	100	250	50	175	3,05	0,9354	0,3032	0,0061
5	250	500	250	375	0,62	0,9973	0,0620	0,0002
6	500	1000	500	750	0,02	0,9997	0,0023	0,0000
7	1000	1300	300	1150	0,00	1,0000	0,0003	0,0000

SIPERNAT[®] 500LS**1min**

Klasse i	x(u,i) [μm]	x(o,i) [μm]	Δx [μm]	x ⁻ (i) [μm]	M(i) [g]	Q(3,1)	ΔQ(3,1)	q(3,i)
1	0	20	20	10	0,00	0,0000	0,0000	0,0000
2	20	80	60	50	0,01	0,0013	0,0013	0,0000
3	80	100	20	90	0,12	0,0131	0,0117	0,0006
4	100	250	50	175	3,12	0,3265	0,3135	0,0063
5	250	500	250	375	3,79	0,7073	0,3808	0,0015
6	500	1000	500	750	2,13	0,9210	0,2137	0,0004
7	1000	1300	300	1150	0,79	1,0000	0,0790	0,0003

10min

Klasse i	x(u,i) [μm]	x(o,i) [μm]	Δx [μm]	x ⁻ (i) [μm]	M(i) [g]	Q(3,1)	ΔQ(3,1)	q(3,i)
1	0	20	20	10	0,00	0,0000	0,0000	0,0000
2	20	80	60	50	0,43	0,0433	0,0433	0,0007
3	80	100	20	90	1,35	0,1785	0,1352	0,0068
4	100	250	50	175	5,33	0,7106	0,5321	0,0106
5	250	500	250	375	2,57	0,9677	0,2571	0,0010
6	500	1000	500	750	0,29	0,9970	0,0293	0,0001
7	1000	1300	300	1150	0,03	1,0000	0,0030	0,0000

30min

Klasse i	x(u,i) [μm]	x(o,i) [μm]	Δx [μm]	x ⁻ (i) [μm]	M(i) [g]	Q(3,1)	ΔQ(3,1)	q(3,i)
1	0	20	20	10	0,02	0,0023	0,0023	0,0001
2	20	80	60	50	2,40	0,2436	0,2412	0,0040
3	80	100	20	90	1,66	0,4101	0,1665	0,0083
4	100	250	50	175	3,86	0,7983	0,3883	0,0078
5	250	500	250	375	1,91	0,9903	0,1920	0,0008
6	500	1000	500	750	0,08	0,9980	0,0077	0,0000
7	1000	1300	300	1150	0,02	1,0000	0,0020	0,0000

SIPERNAT[®] 320DS**1min**

Klasse i	x(u,i) [μm]	x(o,i) [μm]	Δx [μm]	x ⁻ (i) [μm]	M(i) [g]	Q(3,1)	ΔQ(3,1)	q(3,i)
1	0	20	20	10	0,00	0,0000	0,0000	0,0000
2	20	80	60	50	0,01	0,0013	0,0013	0,0000
3	80	100	20	90	0,23	0,0245	0,0231	0,0012
4	100	250	50	175	3,30	0,3521	0,3276	0,0066
5	250	500	250	375	2,64	0,6139	0,2618	0,0010
6	500	1000	500	750	2,61	0,8727	0,2588	0,0005
7	1000	1300	300	1150	1,28	1,0000	0,1273	0,0004

10min

Klasse i	x(u,i) [μm]	x(o,i) [μm]	Δx [μm]	$x^-(i)$ [μm]	M(i) [g]	Q(3,1)	$\Delta Q(3,1)$	q(3,i)
1	0	20	20	10	0,00	0,0003	0,0003	0,0000
2	20	80	60	50	1,58	0,1577	0,1574	0,0026
3	80	100	20	90	1,36	0,2929	0,1352	0,0068
4	100	250	50	175	3,30	0,6206	0,3277	0,0066
5	250	500	250	375	2,76	0,8950	0,2744	0,0011
6	500	1000	500	750	1,00	0,9944	0,0994	0,0002
7	1000	1300	300	1150	0,06	1,0000	0,0056	0,0000

30min

Klasse i	x(u,i) [μm]	x(o,i) [μm]	Δx [μm]	$x^-(i)$ [μm]	M(i) [g]	Q(3,1)	$\Delta Q(3,1)$	q(3,i)
1	0	20	20	10	0,00	0,0003	0,0003	0,0000
2	20	80	60	50	2,46	0,2478	0,2475	0,0041
3	80	100	20	90	1,30	0,3784	0,1306	0,0065
4	100	250	50	175	3,45	0,7251	0,3466	0,0069
5	250	500	250	375	2,65	0,9910	0,2659	0,0011
6	500	1000	500	750	0,08	0,9993	0,0084	0,0000
7	1000	1300	300	1150	0,01	1,0000	0,0007	0,0000

SIPERNAT[®] 50S**1min**

Klasse i	x(u,i) [μm]	x(o,i) [μm]	Δx [μm]	$x^-(i)$ [μm]	M(i) [g]	Q(3,1)	$\Delta Q(3,1)$	q(3,i)
1	0	20	20	10	0	0,0000	0,0000	0,0000
2	20	80	60	50	0,15	0,0155	0,0155	0,0003
3	80	100	20	90	0,53	0,0686	0,0531	0,0027
4	100	250	50	175	7,18	0,7925	0,7239	0,0145
5	250	500	250	375	1,90	0,9845	0,1920	0,0008
6	500	1000	500	750	0,14	0,9987	0,0141	0,0000
7	1000	1300	300	1150	0,01	1,0000	0,0013	0,0000

10min

Klasse i	x(u,i) [μm]	x(o,i) [μm]	Δx [μm]	$x^-(i)$ [μm]	M(i) [g]	Q(3,1)	$\Delta Q(3,1)$	q(3,i)
1	0	20	20	10	0,14	0,0139	0,0139	0,0007
2	20	80	60	50	6,44	0,6531	0,6392	0,0107
3	80	100	20	90	1,58	0,8095	0,1564	0,0078
4	100	250	50	175	1,83	0,9911	0,1815	0,0036
5	250	500	250	375	0,08	0,9990	0,0079	0,0000
6	500	1000	500	750	0,01	1,0000	0,0010	0,0000
7	1000	1300	300	1150	0,00	1,0000	0,0000	0,0000

30min

Klasse i	$x(u,i)$ [μm]	$x(o,i)$ [μm]	Δx [μm]	$x^-(i)$ [μm]	$M(i)$ [g]	$Q(3,1)$	$\Delta Q(3,1)$	$q(3,i)$
1	0	20	20	10	0,29	0,0287	0,0287	0,0014
2	20	80	60	50	8,52	0,8826	0,8539	0,0142
3	80	100	20	90	0,58	0,9407	0,0581	0,0029
4	100	250	50	175	0,54	0,9948	0,0541	0,0011
5	250	500	250	375	0,03	0,9982	0,0033	0,0000
6	500	1000	500	750	0,02	1,0000	0,0018	0,0000
7	1000	1300	300	1150	0,00	1,0000	0,0000	0,0000

8.4 Statistische Auswertung

8.4.1 Partikelgrößenverteilung

8.4.1.1 Schüttgüter

Maisstärke			
Doppelter t-Test zwischen zwei unabhängigen Stichproben, $\alpha = 0,05$, $n = 3$			
Vergleich zwischen		p-Wert	signifikanter Unterschied
MV-5155	MP-5153	0,999	ja
MV-5155	01011102	0,993	ja
MP-5153	01011102	0,999	ja

8.4.1.2 Fällungskieselsäuren

Einfacher t-Test, $\alpha = 0,05$				
SIPERNAT [®] 22S				
Median-Vergleich zwischen			p-Wert	signifikanter Unterschied
Anfang 2005		Ende 2007		
$x = 507,70 \mu\text{m}$	$sdv = 20,43 \mu\text{m}$	$510,36 \mu\text{m}$	0,158	nein

SIPERNAT [®] 320DS				
Median-Vergleich zwischen			p-Wert	signifikanter Unterschied
Anfang 2005		Ende 2007		
$x = 506,72 \mu\text{m}$	$sdv = 8,47 \mu\text{m}$	$525,96 \mu\text{m}$	0,941	nein

SIPERNAT [®] 50S				
Median-Vergleich zwischen			p-Wert	signifikanter Unterschied
Anfang 2005		Ende 2007		
$x = 493,14 \mu\text{m}$	$sdv = 21,43 \mu\text{m}$	$428,81 \mu\text{m}$	0,965	ja

SIPERNAT® 500LS				
Median-Vergleich zwischen			p-Wert	signifikanter Unterschied
Anfang 2005		Ende 2007		
x = 535,94 µm	sdv = 22,17 µm	505,60 µm	0,859	nein

SIPERNAT® D10				
Median-Vergleich zwischen			p-Wert	signifikanter Unterschied
Anfang 2005		Ende 2007		
x = 263,23 µm	sdv = 51,90 µm	248,18 µm	0,335	nein

SIPERNAT® 22				
Median-Vergleich zwischen			p-Wert	signifikanter Unterschied
Anfang 2005		Ende 2007		
x = 228,46 µm	sdv = 24,03 µm	191,16 µm	0,885	nein

SIPERNAT® 50				
Median-Vergleich zwischen			p-Wert	signifikanter Unterschied
Anfang 2005		Ende 2007		
x = 460,36 µm	sdv = 50,76 µm	437,35 µm	0,485	nein

8.4.2 Feuchtebestimmung

8.4.2.1 Schüttgüter

Maisstärke				
Doppelter t-Test zwischen zwei unabhängigen Stichproben, $\alpha = 0,05$, $n = 5$				
Charge	Vergleich zwischen		p-Wert	signifikanter Unterschied
MV-5155	Mai 2005	Okt. 2006	0,207	nein
MP-5153	Okt. 2006	Jan. 2007	0,994	ja
	Jan. 2007	Juni 2007	>0,999	ja
01011102	Okt. 2006	Jan. 2007	0,987	ja
	Jan. 2007	Juni 2007	0,979	ja

Kartoffelstärke				
Doppelter t-Test zwischen zwei unabhängigen Stichproben, $\alpha = 0,05$, $n = 5$				
Charge	Vergleich zwischen		p-Wert	signifikanter Unterschied
264-255118	Okt. 2006	Jan. 2007	>0,999	ja
	Jan. 2007	Juni 2007	0,998	ja

8.4.2.2 Kieselsäuren

Doppelter t-Test zwischen zwei unabhängigen Stichproben, $\alpha = 0,05$, $n = 5$				
Produkt	Vergleich zwischen		p-Wert	signifikanter Unterschied
SIPERNAT® 22S	Okt. 2006	Jan. 2007	0,139	nein
	Jan. 2007	Juni 2007	0,948	nein
SIPERNAT® 50S	Okt. 2006	Jan. 2007	0,957	ja
	Jan. 2007	Juni 2007	>0,999	ja
SIPERNAT® 500LS	Okt. 2006	Jan. 2007	0,975	ja
	Jan. 2007	Juni 2007	0,022	nein
SIPERNAT® 320DS	Okt. 2006	Jan. 2007	0,873	nein
	Jan. 2007	Juni 2007	>0,999	ja
SIPERNAT® 50	Okt. 2006	Jan. 2007	0,950	nein
	Jan. 2007	Juni 2007	0,999	ja
SIPERNAT® 22	Okt. 2006	Jan. 2007	0,319	nein
	Jan. 2007	Juni 2007	>0,999	ja
SIPERNAT® D10	Okt. 2006	Jan. 2007	0,594	nein
	Jan. 2007	Juni 2007	>0,999	ja

8.4.3 Zugspannung

8.4.3.1 Maisstärke-Chargen

Doppelter t-Test zwischen zwei unabhängigen Stichproben, $\alpha = 0,05$, $n = 20$			
Vergleich zwischen		p-Wert	signifikanter Unterschied
WV-5155	WP-5153	>0,999	ja
WV-5155	01011102	>0,999	ja
WP-5153	01011102	>0,999	ja

8.4.3.2 Zugspannungskurven

Maisstärke				
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 15 * 20$				
Produkt	Vergleich zwischen Mischzeiten		p-Wert	signifikanter Unterschied
SIPERNAT® 22S	1	2	>0,999	ja
	2	4	0,985	ja
	4	6	<0,001	nein
	6	10	<0,001	nein
	10	12	<0,001	nein
	12	15	<0,001	nein
	15	30	<0,001	nein
	30	60	0,104	nein
	60	120	0,001	nein
	120	360	0,650	nein
	360	720	<0,001	nein
	720	1440	0,835	nein
	1440	2880	<0,001	nein
	2880	4320	0,937	nein

SIPERNAT® 320DS	1	2	>0,999	ja
	2	4	0,866	nein
	4	6	0,133	nein
	6	10	0,001	nein
	10	12	<0,001	nein
	12	15	<0,001	nein
	15	30	<0,001	nein
	30	60	<0,001	nein
	60	120	0,404	nein
	120	360	<0,001	nein
	360	720	<0,001	nein
	720	1440	0,013	nein
	1440	2880	<0,001	nein
	2880	4320	<0,001	nein
SIPERNAT® 50S	1	2	0,845	nein
	2	4	0,190	nein
	4	6	>0,999	ja
	6	10	0,518	nein
	10	12	<0,001	nein
	12	15	<0,001	nein
	15	30	0,046	nein
	30	60	<0,001	nein
	60	120	<0,001	nein
	120	360	<0,001	nein
	360	720	<0,001	nein
	720	1440	0,324	nein
	1440	2880	0,157	nein
	2880	4320	<0,001	nein
SIPERNAT® 500LS	1	2	0,998	ja
	2	4	>0,999	ja
	4	6	0,141	nein
	6	10	>0,999	ja
	10	12	<0,001	nein
	12	15	0,365	nein
	15	30	0,022	nein
	30	60	<0,001	nein
	60	120	<0,001	nein
	120	360	0,006	nein
	360	720	<0,001	nein
	720	1440	0,250	nein
	1440	2880	<0,001	nein
	2880	4320	0,206	nein

SIPERNAT® D10	1	2	>0,999	ja
	2	4	0,999	ja
	4	6	<0,001	nein
	6	10	<0,001	nein
	10	12	<0,001	nein
	12	15	<0,001	nein
	15	30	<0,001	nein
	30	60	0,004	nein
	60	120	<0,001	nein
	120	360	<0,001	nein
	360	720	<0,001	nein
	720	1440	<0,001	nein
	1440	2880	0,132	nein
	2880	4320	0,999	ja
AEROSIL® 200	1	2	>0,999	ja
	2	4	0,992	ja
	4	6	<0,001	nein
	6	10	<0,001	nein
	10	12	<0,001	nein
	12	15	<0,001	nein
	15	30	<0,001	nein
	30	60	<0,001	nein
	60	120	<0,001	nein
	120	360	<0,001	nein
	360	720	<0,001	nein
	720	1440	>0,999	ja
	1440	2880	>0,999	ja
	2880	4320	0,690	nein

Plateauphase, wenn zum niedrigsten Wert kein signifikanter Unterschied besteht; $\alpha = 0,05$

Produkt	Plateauphase, Mischzeiten [min]	p-Wert
SIPERNAT® 22S	zwischen 4 und 120	0,101
SIPERNAT® 320DS	zwischen 4 und 720	0,886
SIPERNAT® 50S	zwischen 15 und 4320	0,941
SIPERNAT® 500LS	zwischen 15 und 2880	0,588
SIPERNAT® D10	zwischen 4 und 1440	0,466
AEROSIL® 200	zwischen 6 und 720	0,641

Kartoffelstärke				
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 14 * 20$				
Produkt	Vergleich zwischen Mischzeiten		p-Wert	signifikanter Unterschied
SIPERNAT® 22S	1	2	<0,001	nein
	2	4	0,881	nein
	4	6	<0,001	nein
	6	10	<0,001	nein
	10	12	<0,001	nein
	12	15	<0,001	nein
	15	30	<0,001	nein
	30	60	0,954	ja
	60	120	<0,001	nein
	120	180	<0,001	nein
	180	360	0,001	nein
	360	720	<0,001	nein
SIPERNAT® 320DS	1	2	<0,001	nein
	2	4	>0,999	ja
	4	6	0,010	nein
	6	10	<0,001	nein
	10	12	<0,001	nein
	12	15	<0,001	nein
	15	30	<0,001	nein
	30	60	0,065	nein
	60	120	0,981	ja
	120	180	<0,001	nein
	180	360	0,452	nein
	360	720	<0,001	nein
SIPERNAT® 50S	1	2	0,012	nein
	2	4	0,042	nein
	4	6	<0,001	nein
	6	10	<0,001	nein
	10	12	<0,001	nein
	12	15	<0,001	nein
	15	30	0,009	nein
	30	60	0,178	nein
	60	120	0,033	nein
	120	180	<0,001	nein
	180	360	0,022	nein
	360	720	<0,001	nein
720	1440	0,618	nein	

SIPERNAT® 500LS	1	2	0,084	nein
	2	4	>0,999	ja
	4	6	0,160	nein
	6	10	0,269	nein
	10	12	0,001	nein
	12	15	<0,001	nein
	15	30	0,001	nein
	30	60	<0,001	nein
	60	120	<0,001	nein
	120	180	0,299	nein
	180	360	0,976	ja
	360	720	0,190	nein
	720	1440	0,261	nein
SIPERNAT® D10	1	2	<0,001	nein
	2	4	<0,001	nein
	4	6	<0,001	nein
	6	10	<0,001	nein
	10	12	<0,001	nein
	12	15	<0,001	nein
	15	30	<0,001	nein
	30	60	<0,001	nein
	60	120	0,910	nein
	120	180	>0,999	ja
	180	360	0,124	nein
	360	720	>0,999	ja
	720	1440	0,679	nein
AEROSIL® 200	1	2	0,158	nein
	2	4	<0,001	nein
	4	6	<0,001	nein
	6	10	0,592	nein
	10	12	<0,001	nein
	12	15	>0,999	ja
	15	30	0,597	nein
	30	60	0,948	nein
	60	120	0,032	nein
	120	180	0,986	ja
	180	360	<0,001	nein
	360	720	0,559	nein
	720	1440	0,967	ja

Plateauphase, wenn zum niedrigsten Wert kein signifikanter Unterschied besteht; $\alpha = 0,05$		
Produkt	Plateauphase, Mischzeiten [min]	p-Wert
SIPERNAT [®] 22S	zwischen 4 und 30	0,014
SIPERNAT [®] 320DS	zwischen 6 und 60	0,299
SIPERNAT [®] 50S	zwischen 6 und 180	0,948
SIPERNAT [®] 500LS	zwischen 10 und 120	0,014
SIPERNAT [®] D10	zwischen 1 und 60	0,017
AEROSIL [®] 200	zwischen 15 und 60	0,950

8.4.3.3 Leistungsfähigkeiten

Maisstärke mit 0,2% (m/m) Fließregulierungsmittel			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 6 * 20$			
Vergleich zwischen		p-Wert	signifikanter Unterschied
SIPERNAT [®] 22S	SIPERNAT [®] 320DS	0,935	nein
SIPERNAT [®] 50S	SIPERNAT [®] 500LS	>0,999	ja
SIPERNAT [®] 320DS	SIPERNAT [®] D10	>0,999	ja
SIPERNAT [®] 22S	AEROSIL [®] 200	0,239	nein

Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) Fließregulierungsmittel			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 6 * 20$			
Vergleich zwischen		p-Wert	signifikanter Unterschied
SIPERNAT [®] 22S	SIPERNAT [®] 320DS	0,023	nein
SIPERNAT [®] 22S	SIPERNAT [®] 500LS	0,517	nein
SIPERNAT [®] 320DS	SIPERNAT [®] 500LS	0,089	nein
SIPERNAT [®] 500LS	AEROSIL [®] 200	0,970	ja

8.4.3.4 Versuche mit fraktioniertem SIPERNAT® 22S

0,2% (m/m) SIPERNAT® 22S

0,2% (m/m) Mischzeit 1 min			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 5 * 20$			
Vergleich zwischen Fraktionen		p-Wert	signifikanter Unterschied
<100 μm	100-250 μm	0,584	nein
<100 μm	250-500 μm	0,011	nein
<100 μm	500-1000 μm	>0,999	ja
<100 μm	>1000 μm	>0,999	ja

0,2% (m/m) Mischzeit 2 min			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 5 * 20$			
Vergleich zwischen Fraktionen		p-Wert	signifikanter Unterschied
<100 μm	100-250 μm	0,551	nein
<100 μm	250-500 μm	0,848	nein
<100 μm	500-1000 μm	0,491	nein
<100 μm	>1000 μm	>0,999	ja

0,2% (m/m) Mischzeit 3 min			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 5 * 20$			
Vergleich zwischen Fraktionen		p-Wert	signifikanter Unterschied
<100 μm	100-250 μm	0,906	nein
<100 μm	250-500 μm	0,749	nein
<100 μm	500-1000 μm	0,532	nein
<100 μm	>1000 μm	>0,999	ja

0,2% (m/m) Mischzeit 4 min			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 5 * 20$			
Vergleich zwischen Fraktionen		p-Wert	signifikanter Unterschied
<100 μm	100-250 μm	0,994	ja
<100 μm	250-500 μm	0,797	nein
<100 μm	500-1000 μm	0,003	nein
<100 μm	>1000 μm	>0,999	ja

0,2% (m/m) Mischzeit 5 min			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 5 * 20$			
Vergleich zwischen Fraktionen		p-Wert	signifikanter Unterschied
<100 μm	100-250 μm	0,006	nein
<100 μm	250-500 μm	0,141	nein
<100 μm	500-1000 μm	0,511	nein
<100 μm	>1000 μm	<0,001	nein

0,2% (m/m) SIPERNAT[®] 22S

0,1% (m/m) Mischzeit 1 min			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 5 * 20$			
Vergleich zwischen Fraktionen		p-Wert	signifikanter Unterschied
<100 μm	100-250 μm	<0,001	nein
<100 μm	250-500 μm	0,319	nein
<100 μm	500-1000 μm	0,967	ja
<100 μm	>1000 μm	>0,999	ja

0,1% (m/m) Mischzeit 3 min			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 5 * 20$			
Vergleich zwischen Fraktionen		p-Wert	signifikanter Unterschied
<100 μm	100-250 μm	>0,999	ja
100-250 μm	250-500 μm	<0,001	nein
250-500 μm	500-1000 μm	0,004	nein
<100 μm	>1000 μm	>0,999	ja

0,1% (m/m) Mischzeit 5 min			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 5 * 20$			
Vergleich zwischen Fraktionen		p-Wert	signifikanter Unterschied
<100 μm	100-250 μm	0,983	ja
<100 μm	250-500 μm	0,647	nein
<100 μm	500-1000 μm	0,365	nein
<100 μm	>1000 μm	>0,999	ja

0,1% (m/m) Mischzeit 8 min			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 5 * 20$			
Vergleich zwischen Fraktionen		p-Wert	signifikanter Unterschied
<100 μm	100-250 μm	>0,999	ja
100-250 μm	250-500 μm	0,909	nein
<100 μm	500-1000 μm	0,124	nein
<100 μm	>1000 μm	<0,001	nein

0,1% (m/m) Mischzeit 10 min			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 5 * 20$			
Vergleich zwischen Fraktionen		p-Wert	signifikanter Unterschied
<100 μm	100-250 μm	0,978	ja
<100 μm	250-500 μm	0,025	nein
<100 μm	500-1000 μm	>0,999	ja
<100 μm	>1000 μm	0,038	nein

8.4.3.5 Hoechst Wachs C Micropulver[®]

Doppelter t-Test zwischen zwei unabhängigen Stichproben, $\alpha = 0,05$, $n = 20$			
Vergleich zwischen		p-Wert	signifikanter Unterschied
HWC pur	1% SIPERNAT [®] 22S	0,909	nein
HWC pur	2% SIPERNAT [®] 22S	0,981	ja
HWC pur	3% SIPERNAT [®] 22S	0,463	nein
HWC pur	1% SIPERNAT [®] D10	0,459	nein
HWC pur	2% SIPERNAT [®] D10	0,997	ja
HWC pur	3% SIPERNAT [®] D10	>0,999	ja
HWC + MS	HWC + MS (gecoatet mit 2% SIPERNAT [®] 22S)	0,372	nein
HWC + MS	HWC + MS (gecoatet mit 2% SIPERNAT [®] D10)	>0,999	ja
HWC + MS (gecoatet mit 2% SIPERNAT [®] 22S)	HWC + MS + 2% SIPERNAT [®] 22S	>0,999	ja
HWC + MS (gecoatet mit 2% SIPERNAT [®] D10)	HWC + MS + 2% SIPERNAT [®] D10	0,510	nein

8.4.4 Oberflächenbelegung

8.4.4.1 Leistungsfähigkeit

Maisstärke mit 0,2% (m/m) Fließregulierungsmittel			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 6 * 8$			
Vergleich zwischen		p-Wert	signifikanter Unterschied
SIPERNAT® 22S	SIPERNAT® 320DS	0,066	nein
SIPERNAT® 50S	SIPERNAT® 500LS	>0,999	ja
SIPERNAT® 320DS	SIPERNAT® D10	0,007	nein
SIPERNAT® 22S	AEROSIL® 200	0,012	nein

Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) Fließregulierungsmittel			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 6 * 8$			
Vergleich zwischen		p-Wert	signifikanter Unterschied
SIPERNAT® 22S	SIPERNAT® 320DS	<0,001	nein
SIPERNAT® 50S	SIPERNAT® 500LS	>0,999	ja
SIPERNAT® 320DS	SIPERNAT® D10	0,008	nein
SIPERNAT® 22S	AEROSIL® 200	<0,001	nein

8.4.5 Schüttgutporosität

8.4.5.1 Korrelation zwischen Schüttgutporosität und Zugspannung

Maisstärke		
Korrelation nach PEARSON, n = 16		
Produkt	Korrelationskoeffizient	signifikante Korrelation
SIPERNAT® 22S	0,387	nein
SIPERNAT® 50S	0,975	ja
SIPERNAT® 320DS	0,778	ja
SIPERNAT® 500LS	0,927	ja
SIPERNAT® 50	0,638	ja
SIPERNAT® D10	0,295	nein
AEROSIL® 200	0,962	ja

Kartoffelstärke		
Korrelation nach PEARSON, n = 14		
Produkt	Korrelationskoeffizient	signifikante Korrelation
SIPERNAT® 22S	0,787	ja
SIPERNAT® 50S	0,827	ja
SIPERNAT® 320DS	0,926	ja
SIPERNAT® 500LS	0,859	ja
SIPERNAT® 50	0,901	ja
SIPERNAT® D10	0,894	ja
AEROSIL® 200	0,835	ja

8.4.5.2 Versuche mit fraktioniertem SIPERNAT® 22S

0,2% (m/m) Mischzeit 1 min			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, n = 5*5			
Vergleich zwischen Fraktionen		p-Wert	signifikanter Unterschied
<100 μm	100-250 μm	0,995	ja
<100 μm	250-500 μm	0,992	ja
<100 μm	500-1000 μm	>0,999	ja
<100 μm	>1000 μm	>0,999	ja

0,2% (m/m) Mischzeit 2 min			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 5*5$			
Vergleich zwischen Fraktionen		p-Wert	signifikanter Unterschied
<100 μm	100-250 μm	0,975	ja
<100 μm	250-500 μm	0,002	nein
<100 μm	500-1000 μm	<0,001	nein
<100 μm	>1000 μm	>0,999	ja

0,2% (m/m) Mischzeit 3 min			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 5*5$			
Vergleich zwischen Fraktionen		p-Wert	signifikanter Unterschied
<100 μm	100-250 μm	0,908	nein
100-250 μm	250-500 μm	0,986	ja
250-500 μm	500-1000 μm	0,802	nein
500-1000 μm	>1000 μm	<0,001	nein

0,2% (m/m) Mischzeit 4 min			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 5*5$			
Vergleich zwischen Fraktionen		p-Wert	signifikanter Unterschied
<100 μm	100-250 μm	0,724	nein
<100 μm	250-500 μm	0,006	nein
<100 μm	500-1000 μm	0,064	nein
<100 μm	>1000 μm	0,999	ja

0,2% (m/m) Mischzeit 5 min			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 5*5$			
Vergleich zwischen Fraktionen		p-Wert	signifikanter Unterschied
<100 μm	100-250 μm	0,222	nein
<100 μm	250-500 μm	0,994	ja
<100 μm	500-1000 μm	0,505	nein
<100 μm	>1000 μm	0,466	nein

8.4.5.3 Hoechst Wachs C Micropulver[®]

Hoechst Wachs C Micropulver [®]			
Doppelter t-Test zwischen zwei unabhängigen Stichproben, $\alpha = 0,05$, $n = 20$			
Vergleich zwischen		p-Wert	signifikanter Unterschied
HWC pur	1% SIPERNAT [®] 22S	0,986	ja
HWC pur	2% SIPERNAT [®] 22S	>0,999	ja
HWC pur	3% SIPERNAT [®] 22S	>0,999	ja
HWC pur	1% SIPERNAT [®] D10	0,604	nein
HWC pur	2% SIPERNAT [®] D10	0,820	nein
HWC pur	3% SIPERNAT [®] D10	0,965	ja

8.4.5.4 Leistungsfähigkeit

Maisstärke mit 0,2% (m/m) Fließregulierungsmittel			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 6 * 5$			
Vergleich zwischen		p-Wert	signifikanter Unterschied
SIPERNAT [®] 22S	SIPERNAT [®] 320DS	0,018	nein
SIPERNAT [®] 50S	SIPERNAT [®] 500LS	>0,999	ja
SIPERNAT [®] 320DS	SIPERNAT [®] D10	0,019	nein
SIPERNAT [®] 22S	AEROSIL [®] 200	>0,999	ja

Kartoffelstärke mit 0,01% (m/m) Fließregulierungsmittel			
Einfaktorielle Varianzanalyse ANOVA nach SCHEFFÉ, $\alpha = 0,05$, $n = 6 * 5$			
Vergleich zwischen		p-Wert	signifikanter Unterschied
SIPERNAT [®] 22S	SIPERNAT [®] 320DS	<0,001	nein
SIPERNAT [®] 50S	SIPERNAT [®] 500LS	0,991	ja
SIPERNAT [®] 320DS	SIPERNAT [®] D10	0,997	ja
SIPERNAT [®] 22S	AEROSIL [®] 200	0,581	nein

9 Literaturverzeichnis

- [1] Ph. Eur. 5. Ausgabe, 3. Nachtrag, 2.9.36 Fließverhalten von Pulvern, erschienen 23. Mai 2006
- [2] Ph. Eur. 5. Ausgabe, 2.9.16 Fließverhalten, erschienen 28. Juni 2005
- [3] Kommentar zum Europäischen Arzneibuch, Grundwerk mit 26. Aktualisierungslieferung 2007, 2.9.16 Fließverhalten von Pulvern
- [4] JIVRAJ, M.; MARTINI, L. G.; THOMSON, C. M.; An overview of the different excipients useful for the direct compression of tablets; Pharm. Sci. Technol. Today; 3; 2000; S. 58-63
- [5] VARTHALIS, S.; PILPEL, N.; The action of colloidal silicone dioxide as a glidant for lactose, paracetamol, oxytetracycline and their mixtures; J. Pharm. Pharmacol.; 29; 1977; S. 37-40
- [6] HOLLENBACH, A.M.; PELEG, M.; RUFNER, R.; Interparticle surface affinity and the bulk properties of conditioned powders; Powder Technology; 35; 1983; S. 51-62
- [7] In der USP 30 – NF 25 von 2007 sind die Materialien „Calcium Silicate; Magnesium Silicate; Silicon Dioxide, Colloidal und Talc“ unter dem Begriff „Glidant and/or Anticaking Agent“ zusammengefasst.
- [8] ZIMMERMANN, I.; Pharmazeutische Technologie. Industrielle Herstellung und Entwicklung von Arzneimitteln; Springer Verlag Berlin Heidelberg, New York; 1998
- [9] HERRMANN, H. J.; Die wunderbare Welt der Schüttgüter, Phys. Bl. 51; 1995; S. 1083-1086
- [10] TOMAS J.; Zur Produktgestaltung kohäsiver Pulver – Mechanische Eigenschaften, Kompressions- und Fließverhalten; Chemie-Ingenieur-Technik; 75; 2003; S. 651-661
- [11] RIETEMA, K.; Powders, what are they?; Powder Technology; 37; 1984; S. 5-23
- [12] TOMAS, J.; The mechanic of dry, cohesive powders; Powder handling and processing; 15; 5; 2003; S. 296-314
- [13] JANSSEN, H. A.; Versuche über Getreidedruck in Silozellen; Z. Ver. Dt. Ing. 39; 1895; S. 1045-1049
- [14] PALZER, S.; Influence of supra-molecular structure and storage conditions on the caking of powders; Nestlé Product Technology Center Lebensmittelforschung GmbH; Vortrag am 26. April 2006; S. 1-4
- [15] RUMPF, H.; SOMMER, K.; STEIER, K.; Mechanismen der Haftkraftverstärkung bei der Partikelhaftung durch plastisches Verformen, Sintern und viskoelastisches Fließen; Chem.-Ing.-Tech. 48; 4; 1976; S. 300-306
- [16] SCHUBERT, H.; Food Particle Technology. Part I: Properties of Particles and Particulate Food Systems; J. Food Engineer; 6; 1; 1987; S. 1-32

- [17] YU, A.B.; FENG, C.L.; ZOU, R.P.; YANG, R.Y.; On the relationship between porosity and interparticle forces; Powder Technology; 130; 2003; S. 70-76
- [18] SCHULZE, D.; Pulver und Schüttgüter; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York; 2006
- [19] MOLERUS, O.; Schüttgutmechanik; Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York; 1985
- [20] KURZ, H.P.; MÜNZ, G.; The influence of particle size distribution on the flow properties of limestone powders; Powder Technology; 11; 1975; S. 37-40
- [21] DANJO, K.; KINOSHITA, K.; KITAGAWA, K.; IIDA, K.; SUNADA, H.; OTSUKA, A.; Effect of particle shape on the compaction and flow properties of powders; Chem. Pharm. Bull.; 37; 11; 1989; S. 3070-3073
- [22] TEUNOU, E.; FITZPATRICK, J. J.; Effect of relative humidity and temperature on food powder flowability; Journal of Food Engineering; 42; 1999; S. 109-116
- [23] TOMAS, J.; SCHUBERT, H.; Zum Fließverhalten von feuchten und leichtlöslichen Schüttgütern; Verfahrenstechnik 1; 1983; S. 33-37
- [24] FARSHCHI-TABRIZI, M.; KAPPL, M.; CHENG, Y.; GUTMANN, J.; BUTT, H.-J.; Influence of humidity on the adhesion force between nanocontacts; PARTEC 2007
- [25] SCHUBERT, H.; Grundlagen des Agglomerierens; Chem.-Ing.-Tech. 51; 4; 1979; S. 266-277
- [26] KRUPP, H.; Particle Adhesion – Theory and Experiment; Advan. J. Colloid Interf. Sci.; 1; 1967; S. 111-239
- [27] LONDON, F.; Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte; Zeitschrift für Physik; 63; 1930; S. 245-279
- [28] LONDON, F.; The general theory of molecular forces; Trans. Faraday Soc. 33; 1937; S. 8-26
- [29] VISSER, J.; An Invited Review: Van der Waals and other cohesive forces affecting powder fluidization; Powder Technology; 58; 1989; 1; S. 1-10
- [30] HAMAKER, H. C.; The London-van der Waals attraction between spherical particles, Physica IV; 10; 1937; S. 1058-1072
- [31] BRADLEY, R. S.; The cohesion between smoke particles; Trans. Faraday Soc. 32; 1936; S. 1088-1090
- [32] VISSER, J.; On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants; Adv. Colloid Interface Sci. 3; 1972; S. 331-363
- [33] TABOR, D., WINTERTON, F. R. S.; The direct measurement of normal and retarded van der Waals forces; Proc. Roy. Soc.; A 312; 1969; S. 435-450

-
- [34] VISSER, J.; Particle adhesion and removal: a review; *Particulate Science and Technology*; 13; 1995; S. 169-196
- [35] LIFSHITZ, E. M.; The theory of molecular attractive forces between solids; *Soviet Physics*; 2; 1; 1956; S. 73-83
- [36] STIEB, M.; *Mechanische Verfahrenstechnik 1*; 2. Auflage; Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York; 1995
- [37] SCHUBERT, H.; *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik, Band 1*, Wiley-Vch Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2003
- [38] ISRAELACHVILI, J.; *Intermolecular & Surface Forces*; 2nd Ed.; Academic Press; London, New York; 1999
- [39] RUMPF, H.; Die Wissenschaft des Agglomerierens; *Chem.-Ing.-Tech.* 46; 1974; 1; S. 1-11
- [40] HERTZ, H.; Über die Berührung fester elastischer Körper; *Journal für Mathematik* XCII; 1881; 2; S. 156-171
- [41] JOHNSON, K.L.; KENDALL, K.; ROBERTS, A.D.; Surface energy and the contact of elastic solids; *Proc. R. Soc. Ser. A.* 324; 1971; S. 301-313
- [42] DERJAGUIN, B.V.; MULLER, V.M.; TOPOROV, YU.P.; Effect of contact deformation on the adhesion of particles; *J. Colloid Interface Sci*; 53; 1975; S. 314-326
- [43] MAUGIS, D.; Adhesion of spheres: The JKR-DMT Transition using a Dugdale Model; *J. Colloid Interface Sci*; 150; 1992; S. 243-269
- [44] JENIKE, A.W.; Storage and flow of solids; Bull. No. 123; Engng, Exp. Station, Univ. Utah, Salt Lake City
- [45] PESCHL, I. A.; S. Z., COLIJN, H.; New rotational shear testing technique; *Journ. of Powder & Bulk Solids Technology*; 1; 1977; S. 55-60
- [46] SCHULZE, D.; Entwicklung und Anwendung eines neuartigen Ringschergerätes; *Aufbereitungstechnik*; 35; 1994; S. 524-535
- [47] MOLERUS, O.; Theory of Yield of Cohesive Powders; *Powder Technology*; 12; 1975; S. 259-275
- [48] WEIGAND, J.; Einfluss der Partikelgröße auf das Fließverhalten von pharmazeutischen Schüttgütern; Dissertation; Universität Würzburg; 1998
- [49] KRETZLER, K.; Eine neue Methode zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Schüttgütern; Dissertation; Universität Würzburg; 2002
- [50] ALTHAUS, G.; Der modifizierte Auslauftrichter – Eine neue Methode zur Beurteilung der Potenz nanoskaliger Fließregulierungsmittel; Dissertation; Universität Würzburg; 2006
- [51] www.winopal.com/laborbedarf/podukte/powder-flow-analyser.html, Stand 19.07.2007

- [52] COOKE, J.; FREEMAN, R.; The flowability of powders and the effect of flow additives; World Congress on Particle Technology – 5, Orlando 2006
- [53] FREEMAN, R.; COOKE, J.; Testing powders in process relevant ways; Powder Handling and Processing; 18; 2; 2006; S. 84-87
- [54] DIN 53916; Bestimmung der Rieselfähigkeit von Pulvern und Granulaten; Verfahren nach Pfrengle (Prüfung von Tensiden)
- [55] LAVOIE, F., CARILIER, L., THIBERT, R.; New methods characterizing avalanche behavior to determine powder flow; Pharmaceutical Res.; 19; 2002; S. 887-893
- [56] IMSE, W.; Messung der Fließfähigkeit von Zement; Zement Kalk Gips; 25; 1972; S. 147-149
- [57] CARR, R. L.; Evaluating flow properties of solids. Chem. Engng.; 72; 1965; S. 163-168
- [58] CARR, R. L.; Classifying flow properties of solids. Chem. Engng.; 72; 1965; S. 69-72
- [59] GREY, R. O.; BEDDOW, J. K.; On the Hausner Ratio and its relationship to some properties of metal powders; Powder Technology; 2; 1968; S. 323-326
- [60] ABDULLAH, E. C.; GELDART, D.; The use of bulk density measurements as flowability indicators; Powder Technology; 102; 1999; S. 151-165
- [61] KNIGHT, P. C.; JOHNSON S. H.; Measurement of powder cohesive strength with a penetration test; Powder Technology; 54; 1988; S. 279-283
- [62] VALVERDE, J. M.; RAMOS, A., CASTELLANOS, A., WATSON, P. K.; The tensile strength of cohesive powders and its relationship to consolidation, free volume and cohesivity; Powder Technol.; 97; 1998; S. 237-245
- [63] RIETEMA, K.; Application of mechanical stress theory to fluidization; Proc. Int. Symp. On Fluidization; Eindhoven; 1967; S. 258-265
- [64] GELDART, D.; Types of gas fluidization, Powder Tech.; 7; 1973; S. 285-292
- [65] MOLERUS, O.; Fluid- und Feststoffströmungen, Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York; 1982
- [66] BOEHME, G.; KRUPP, H.; RABENHORST, H.; SANDSTEDE, G.; Adhesion measurements involving small particles; Trans. Int. Chem. Eng.; 40; 1962; S. 252-259
- [67] SCHÜTZ, J.; SCHUBERT, H.; Der Einfluss von Anpresskräften auf die Partikelhaftung; Chem.-Ing.-Techn.; 48; 1976; S. 567-569
- [68] PODCZECK, F.; NEWTON, M.; The development of an ultracentrifuge technique to determine the adhesion and friction properties between particles and surfaces; J. Pharm. Sci.; 84; 1995; S. 1067-1071

- [69] HUCKE, T.; Hein, Konrad; Stintz, M.; Ripperger, S.; Die Vibrationsmethode zur Messung der Haftkräfte von Pulvern an Wänden; Chem.-Ing.-Techn.; 74; 6; 2002; S. 809-812
- [70] FUKUZAWA, H.; KUMURA, S.; Cohesion of particulate solids I., Measuring method for cohesive forces; Yakugaku Zasshi; 92; 1972; S. 42-50
- [71] FUKUZAWA, H.; KIMURA, S.; Cohesion of particulate solids II.; Influence of particle size; Yakugaku Zasshi; 92; 1972; S. 1415-1422
- [72] FUKUZAWA, H.; KIMURA, S.; Cohesion of particulate solids III; Influence of particle shape; Yakugaku Zasshi; 94; 1974; S. 69-71
- [73] SCHMIDT, P. C.; WALTER, R.; Investigation of the cohesion behaviour of powders and their adhesion to a carrier by an electronic tensiometer; Pharmazie; 49; 1994; S. 183-187
- [74] ISRAELACHVILI, J. N.; ADAMS, G. E.; Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100 nm; J. Chem. Soc. Faraday Trans.; 174; 1978; S. 975-1001
- [75] BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, CH.; Atomic Force Microscope; Physical Review Letters; 9; 1986; S. 930-933
- [76] SINDEL, U.; Messung interpartikulärer Haftkräfte mittels Rasterkraftmikroskopie; Dissertation; Universität Würzburg; 1999
- [77] FULLER, K. N. G.; TABOR, F. R. S.; The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids; Proc. Roy. Soc. A; 345; 1975; S. 327-342
- [78] TABOR, D.; Surface forces and surface interactions; J. Coll. Interf. Sci.; 58; 1977; S. 2-13
- [79] CZARNECKI, J.; DABROS, T.; Attenuation of the van der Waals attraction energy in the particle/semi-infinite medium system due to the roughness of the particle surface; Journal of Colloid and Interface Science; 78; 1980; S. 25-30
- [80] CZARNECKI, J.; ICHENSKII, V.I.; The van der Waals attraction energy between unequal rough spherical particles; J. Colloid Interface Sci.; 98; 1984; S. 590-591
- [81] 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. of Colloid and Interface Science; 232; 2000; S. 10-16
- [82] 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. of Colloid and Interface Science; 232; 2000; S. 17-24
- [83] GREENWOOD, J.A.; WILLIAMSON, J.B.P.; Contact of nominally flat surfaces; Proc. R. Soc. Lond. A; 295; 1966; S. 300-319
- [84] DERJAGUIN, B.V.; Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion; Kolloid-Zeitschrift; 69; 1934; S. 155-164

- [85] XIE, H.-Y.; The role of interparticle forces in the fluidization of fine particles; Powder Technology; 94; 1997; S. 99-108
- [86] ZIMMERMANN, I.; EBER, M.; MEYER, K.; Nanomaterials as flow regulators in dry powders; Z. Phys. Chem.; 218; 2004; S. 51-102
- [87] PAHL, M; WICKE, R.; Haftkräfte in kompaktierten Schüttgütern; Aufbereitungs-Techn.; 7; 1988; S. 371-380
- [88] VOIGT; Pharmazeutische Technologie; 10. Auflage; Deutscher Apotheker Verlag Stuttgart; 2006
- [89] Sicherheitsdatenblatt (91/155/EWG) für AEROSIL[®] 200 vom 27.08.2004
- [90] In der Ph. Eur. 5. Ausgabe Grundwerk 2005 wird in der Monographie „Hochdisperses Siliciumdioxid“ ein SiO₂-Gehalt von mindestens 99,0% und höchstens 100,5% gefordert.
- [91] In der USP 30 – NF 25 von 2007 Volume 1 unter „Excipients – Glidants“ ist in der Monographie „Silicon Dioxide, Colloidal“ ein SiO₂-Gehalt von mindestens 99,0% und höchstens 100,5% gefordert.
- [92] KLOEPFER, H.; DBP 762723; Degussa; 1942
- [93] CAB-O-SIL[®]; Pyrogene Kieselsäuren; Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen
- [94] Performance Silica; Füllstoffsysteme und Pigmente; Degussa
- [95] Schriftenreihe Pigmente Nr. 31; Synthetische Kieselsäuren als Fließhilfsmittel und Trägersubstanz; Degussa
- [96] Schriftenreihe Pigmente Nr. 32; Pulverförmige amorphe synthetische Kieselsäure-Produkte-Herstellung und Charakterisierung; Degussa
- [97] DRP 724740; Degussa; 1937
- [98] ARMISTEAD, C. G.; TYLER, A. J.; HAMBLETON, F. H.; MITCHELL, S. A.; HOCKEY, J. A.; Surface hydroxylation of silica; J. Phys. Chem. C 73; 1969; S. 3947-3953
- [99] FERCH, H.; IX. Fatipecc-Kongressbuch; 1968, S. 144
- [100] SHAH, J., SEGBERGER, E.F.; Gummi, Asbest, Kunststoff 27; Effect of highly active transparent fillers on the vulcanizates of various elastomers; 1974, S. 592
- [101] HERSEY, J.A.; Ordered mixing: A new concept in powder mixing practice; Powder Technology; 11; 1; 1975; S. 41-44
- [102] YANG, J.; SLIVA, A.; BANERJEE, A.; DAVE, R.; PFEFFER, R.; Dry particle coating for improving the flowability of cohesive powders; Powder Technology; 158; 2005; S. 21-33

-
- [103] BANNISTER, P.; HARNBY, N.; A colorimetric technique for assessing the mixture quality of fine particle mixtures; *Powder Technology*; 36; 1983; S. 275-279
- [104] WEBER, S.; Dissertation in Vorbereitung; Universität Würzburg; Erscheinungsjahr voraussichtlich 2009
- [105] PFEFFER, R.; DAVE, R.N.; WEI, D.; RAMLAKHAN, M.; Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating; *Powder Technology*; 117; 2001; S. 40-67
- [106] NAITO, M.; KONDO, A.; YOKOYAMA, T.; Applications of comminution techniques for the surface modification of powder materials, *ISIJ International*; 33; 9; 1993; S. 915-924
- [107] MEI, R.; SHANG, H.; KLAUSNER, J.F.; KALLMAN, E.; A contact model for the effect of particle coating on improving the flowability of cohesive powders; *KONA*, 15; 1997; S. 132-140
- [108] ONO, K.; *Funtai to Kogyo (Powder Sci. and Eng.)*; 21; 9; 1989; S. 83
- [109] NAITO, M.; *Funtai to Kogyo (Powder Sci. and Eng.)*; 21; 9; 1989; S. 76
- [110] WATANO, S.; DUNPHY, W.C.; DAVE, R.N.; PFEFFER, R.; *Advanced Technologies for Particle Processing: 1998 AIChE Conference; Vol. 1*; 1998; S. 598-565
- [111] HUBER, G.; WIRTH, K.-E.; Electrostatically supported surface coating of solid particles in liquid nitrogen for use in Dry-Powder-Inhalers, *Powder Technology*; 134; 2003; S. 181-192
- [112] WERTH, J.H.; DAMMER, S.M.; FARKAS, Z.; HINRICHSEN, H.; WOLF, D.E.; Agglomeration in charged suspensions, *Computer Physics Communication*; 147; 2002; S. 259-262
- [113] WERTH, J.H.; LINSENBÜHLER, M.; DAMMER, S.M.; FARKAS, Z.; HINRICHSEN, H.; WIRTH, K.-E.; WOLF, D.E.; Agglomeration of charged nanopowders in suspensions; *Powder Technology*; 133; 2003; S. 106-112
- [114] LINSENBÜHLER, M.; WIRTH, K.-E.; An innovative dry powder coating process in non-polar liquids producing tailor-made micro-particles; *Powder Technology*; 158; 2005; S. 3-20
- [115] THALBERG, K.; LINDHOLM, D.; AXELSSON, A.; Comparison of different flowability tests for powders for inhalation; *Powder Technology*; 146; 2004; S. 206-213
- [116] DABKOWSKI, M.F.; VAN OMMEN, J.R.; YURTERI, C.U.; HOCHHAUS, G.; MARIJNISSEN, J.C.M.; The coating of particles with nanoparticles by means of electrostatic forces; *PARTEC 2007, Nürnberg*
- [117] RUPPEL, J.; Dissertation in Vorbereitung, Universität Würzburg, Erscheinungsjahr voraussichtlich 2008
- [118] LOWENTHAL, W.; Mechanism of action of tablet disintegrants; *Pharm Acta Helv* 1973; 48; S. 589-609

- [119] BAUER, K. H., FRÖMMING, K.-H., FÜHRER, C.; Lehrbuch der Pharmazeutischen Technologie, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH; Stuttgart; 2002
- [120] GASSNER, G.; Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Lebensmittel; Gustav Fischer Verlag; Stuttgart; 1973
- [121] Handbook of Pharmaceutical Excipients; Third Edition; American Pharmaceutical Association, Washington; The Pharmaceutical Press, London; 2000; S. 523-527
- [122] laut Firmeninformation Südstärke GmbH
- [123] Produktinformationen des Herstellers Merck KGaA
- [124] Technical Bulletin Pigments, Synthetic silicas for sealants, Degussa, Nr. 63
- [125] Produktinformation AEROSIL® 200 auf www.degussa.de , Stand September 2007
- [126] Ph. Eur. 5.6, 2.9.31; „Bestimmung der Partikelgröße durch Laserdiffraktometrie“
- [127] MIE, G.; Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen; Annalen der Physik; 4. Folge; 25; 3; 1908; S. 377-445
- [128] LUCKE, A., MENKE, B.; Partikelgröße: Bestimmung mit Laserlichtbeugung, Pharmazeutische Zeitung; 36; 140. Jahrgang; 1995; S. 46-52
- [129] ZIMMERMANN, I.; Möglichkeiten und Grenzen von Streulichtmessverfahren, Chemie Ingenieur Technik; 68; 1996; S. 422-425
- [130] Bedienungsanleitung Coulter® LS-Serie, Oktober 1993
- [131] Bedienungsanleitung Malvern Particlesizer 2600, Manual Version 3.0, 24 July 1986
- [132] POLKE, R.; HERMANN, W.; SOMMER, K.; Charakterisierung von Agglomeraten; Chemie-Ingenieur-Technik; 51; 1979; S. 283-288
- [133] SCHWEIGER, A.; Untersuchungen zum Fließverhalten feinkörniger Schüttgüter; Dissertation; Universität Würzburg; 1998
- [134] ANSTETT, I.; Untersuchungen zum Fließverhalten feinkörniger Schüttgüter; Dissertation; Universität Würzburg; 2001
- [135] MEYER, K.; Nanomaterialien als Fließregulierungsmittel; Dissertation; Universität Würzburg; 2003
- [136] DÜNISCH, S.; Untersuchungen der Wirkungsweise von Nanomaterialien; Dissertation; Universität Würzburg; 2005
- [137] Wipotech GmbH, Technische Dokumentation Wägezelle Baureihe ZER; 1996
- [138] Physik Instrumente GmbH & Co.; Operating Manual MS 38 E, 1996
- [139] SCHMIDT, P.; Siebklassieren; Chemie-Ingenieur-Technik; 56; 12; 1984; S. 897-907

- [140] LANDWEHR, F.; WALZEL, P.; Simulation der Partikelbewegung auf vibrierenden Unterlagen; Chemie-Ingenieur-Technik; 71; 10; 1999; S. 1167-1170
- [141] LANDWEHR, F.; LANGE, R.; WALZEL, P.; Partikeltransport unter verschiedenen Stoßbedingungen auf vibrierenden Unterlagen; Chemie-Ingenieur-Technik; 69; 10; 1997; S. 1422-1426
- [142] Persönliches Telefonat mit Herrn Mengel, angestellt bei der Firma RETSCH GmbH, vom 09. Jan. 2006
- [143] HAKIM, L.F.; PORTMAN, J.; CASPER, M.D.; WEIMER, A.W.; Aggregation behaviour of nanoparticles in fluidized beds; Powder Technology; 160; 2005; S. 149-160
- [144] FROESCHKE, S.; KOHLER, S.; WEBER, A.; KASPER, G.; Impact fragmentation of nanoparticle agglomerates; Aerosol Science; 34; 2003; S. 275-287
- [145] WEBER, A.; NIRSCHL, H.; Zerkleinerung durch interpartikuläre Beanspruchung mit hohen Beanspruchungsgeschwindigkeiten; Chemie-Ingenieur-Technik; 76; 12; 2004; S. 1806-1810
- [146] DODDS, J.; RASTEIRO, G.; SCARLETT, B.; WEICHERT, R.; WILLIAMS, R.; From particle size analysis (PSA 1970) to particulate systems analysis (PSA 2003); Chemical Engineering Research and Design; 82(A12); 2004; S. 1533-1540
- [147] EBER, M.; Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit von nanoskaligen Fließregulierungsmitteln; Dissertation; Universität Würzburg; 2004
- [148] SMITH, W.O.; FOOTE, P.D.; BUSANG, P.F.; Packing of homogeneous spheres; Physical Review; 34; 1929; S. 1272-1274
- [149] EGERMANN, H.; Beiträge zum technologischen Verhalten von Gleitmitteln, 2. Mitteilung: Zur Wirkungsweise von Fließregulierungsmitteln; Scientia Pharmaceutica; 44; 1976; S. 94-107
- [150] TAWASHI, R.; Der Einfluss von Aerosil[®] auf die Fließeigenschaften von Pulvern, Die Pharmazeutische Industrie; 25; 2; 1963; S. 64-66
- [151] KONO, H.O.; HUANG, C.C.; XI, M.; The effect of flow conditioners on the tensile strength of cohesive powder structures; AIChE Symp. Ser.; 270; 85; 1989; S. 44-48
- [152] ROSEN, M. J.; The relationship of structure to properties in surfactants; Journal of Colloid and Interface Science; 56; 1976; S. 320-327
- [153] MOHAMMADI, M. S.; HARNBY, N.; Bulk density modelling as a means of typifying the microstructure and flow characteristics of cohesive powders; Powder Technology; 92; 1997; S. 1-8
- [154] KURFEB, D.; HINRICHSSEN, H.; ZIMMERMANN, I.; Statistical model of the powder flow regulation by nanomaterials; Powder Technology; 159; 2005; S. 63-70